



**MICHELE ZORZETTI PITARELLO**

**“PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DAS FORMAÇÕES FERRÍFERAS BANDADAS DO  
COMPLEXO ARQUEANO GRANJEIRO (2,54 Ga) (NE DO BRASIL): IMPLICAÇÕES  
TECTÔNICAS E PALEOAMBIENTAIS”**

**CAMPINAS**

**2015**





**NÚMERO: 518/2015**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**MICHELE ZORZETTI PITARELLO**

**“PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DAS FORMAÇÕES FERRÍFERAS BANDADAS DO  
COMPLEXO ARQUEANO GRANJEIRO (2,54 Ga) (NE DO BRASIL): IMPLICAÇÕES  
TECTÔNICAS E PALEOAMBIENTAIS”**

**ORIENTADOR: PROF. DR. TICIANO JOSÉ SARAIVA DOS SANTOS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA EM GEOCIÊNCIAS NA  
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA  
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA MICHELE ZORZETTI  
PITARELLO ORIENTADA PELO PROF. DR. TICIANO JOSÉ  
SARAIVA DOS SANTOS.**

---

**CAMPINAS**

**2015**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas

- CRB

Pitarello, Michele Zorzetti, 1990-

Petrografia e geoquímica das formações ferríferas bandadas do Complexo Arqueano Granjeiro (2,54 Ga) (NE do Brasil): implicações tectônicas e paleoambientais. / Michele Zorzetti Pitarello. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Ticiano José Saraiva dos Santos.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Granjeiro. 2. Formação ferrífera. 3. Arqueano. I. Santos, Ticiano José Saraiva dos. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Geociências. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Petrography and geochemistry of banded iron formation of Granjeiro Archean Complex (2.5 Ga) (NE Brazil): tectonic and paleoenvironment implications.

**Palavras-chave em inglês:**

Granjeiro

Iron formation

Archean

**Área de concentração:** Geologia e Recursos Naturais

**Titulação:** Mestra em Geociências

**Banca examinadora:**

Ticiano José Saraiva dos Santos [Orientador]

Roberto Perez Xavier

Carlos Alberto Rosiere

**Data de defesa:** 15-05-2015

**Programa de Pós-Graduação:** Geociências



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS NA  
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

**AUTORA:** Michele Zorzetti Pitarello

**PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DAS FORMAÇÕES FERRÍFERAS  
BANDADAS DO COMPLEXO ARQUEANO GRANJEIRO (2,54 Ga)  
(NE DO BRASIL): IMPLICAÇÕES TECTÔNICAS E PALEOAMBIENTAIS**

---

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. Ticiano José Saraiva dos Santos

Aprovado em: 15 / 05 / 2015

**EXAMINADORES:**

Prof. Dr. Ticiano José Saraiva dos Santos - Presidente

Prof. Dr. Roberto Perez Xavier

Prof. Dr. Carlos Alberto Rosiere

The image shows three handwritten signatures in black ink, each written over a horizontal line. The top signature is for Prof. Dr. Ticiano José Saraiva dos Santos, the middle one for Prof. Dr. Roberto Perez Xavier, and the bottom one for Prof. Dr. Carlos Alberto Rosiere.

Campinas, 15 de maio de 2015.



## Agradecimentos

- Aos meus pais, pelo amor, apoio e compreensão durante toda minha vida e, principalmente, nos últimos anos, em que não pude estar muito presente. Pelo incentivo a sempre continuar estudando e pela curiosidade pelos resultados da minha pesquisa! Amo vocês!
- Ao meu orientador Ticiano que, sempre disposto a acolher novas ideias, entrou comigo nesse mundo a parte que são as formações ferríferas. Pela orientação desde os tempos da iniciação científica, pelos ensinamentos em campo, pelas discussões geológicas e pelos conselhos na reta final.
- Ao Matheus Ancelmi, pela companhia em campo e por dividir seu conhecimento sobre o Complexo Granjeiro na região do Ceará.
- Aos membros das bancas de Seminários, da Qualificação e da Defesa, pelas contribuições e discussões.
- Aos amigos da turma 08 e do mestrado, por dividir os momentos de felicidade, diversão, estudo, preocupação, correria, mesmo agora com a distância. Esses 7 anos de Unicamp com certeza não seriam os mesmos sem todos vocês!
- Aos gerentes da CPRM Manaus pela compreensão e aos amigos pelo incentivo, pela paciência e pelas discussões.
- A todas as pessoas do Ceará e do Piauí que me ajudaram de alguma forma durante os trabalhos de campo, permitindo a entrada em suas terras, auxiliando a encontrar o caminho certo, dando dicas de bons afloramentos... Um agradecimento especial à Dona Benedita (da pousada de Curral Novo) e ao Seu Zé (do Sítio Massapê), pela hospitalidade em Curral Novo do Piauí. Um dia eu volto!
- Ao pessoal dos laboratórios do IG, sempre muito solícitos!
- A Fapesp e ao CNPq pelo apoio financeiro.





## SÚMULA CURRICULAR

### **Michele Zorzetti Pitarello**

Geóloga (2012) pela Universidade Estadual de Campinas, onde iniciou seus estudos focados em rochas de alto grau metamórfico. Em 2013 iniciou seu mestrado na Universidade Estadual de Campinas abordando o estudo geológico, petrográfico e geoquímico das formações ferríferas bandadas do Complexo Granjeiro, no nordeste do Brasil. Durante o primeiro ano de mestrado recebeu bolsa do CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e auxílio para viagens de campo dos projetos “INCT de Estudos Tectônicos”(CNPq) e “Evolução de terrenos arqueanos do Cráton São Francisco e Província Borborema: Implicações para processos geodinâmicos e paleoambientais globais” (Fapesp). Atualmente é Pesquisadora em Geociências no Serviço Geológico do Brasil (CPRM-Manaus), atuando nas áreas de geoquímica de prospecção e mapeamento geológico.





UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DAS FORMAÇÕES FERRÍFERAS  
BANDADAS DO COMPLEXO ARQUEANO GRANJEIRO (2,54 Ga) (NE DO BRASIL):  
IMPLICAÇÕES TECTÔNICAS E PALEOAMBIENTAIS**

**RESUMO**

**Dissertação de mestrado  
Michele Zorzetti Pitarello**

As formações ferríferas bandadas, rochas sedimentares químicas características do Pré Cambriano, são reconhecidas por fornecerem informações acerca das condições ambientais e tectônicas em que foram depositadas. Acredita-se que sua deposição esteja relacionada a períodos de mudança na oxigenação da atmosfera e dos oceanos e a eventos magmáticos e tectônicos de grande porte, principalmente durante a transição Arqueano-Paleoproterozóico. A sequência metavulcanossedimentar do Complexo Granjeiro, associada a gnaisses TTG (2,54 Ga), é composta por formações ferríferas bandadas metamorizadas, rochas metabásicas, metaultramáficas, mármore e quartzitos e foi estudada com o objetivo de inseri-la no contexto das grandes mudanças ambientais ocorridas no planeta, através da identificação de seu ambiente deposicional e tectônico. As BIFs do Complexo Granjeiro podem ser divididas em três fácies de acordo com o mineral metamórfico dominante: grunerita meta-BIF (magnetita+quartzo+grunerita), magnetita (ou hematita) meta-BIF (magnetita/hematita + quartzo) e granada meta-BIF (granada+magnetita+grunerita+quartzo). Com exceção das granada meta-BIFs, apresentam valores baixos de elementos maiores e traços imóveis. As BIFs ricas em magnetita apresentam baixa quantidade de elementos traço e terras raras,  $Pr/Yb_{SN}$  e  $Sm/Yb_{SN} < 1$ , anomalias positivas de  $La_{SN}$ ,  $Eu_{SN}$  e  $Gd_{SN}$  e  $Y/Ho$  supercondríticos, características de sedimentos precipitados na água do mar, com influência de fluídos hidrotermais de alta temperatura. As BIFs ricas em grunerita são subdivididas em dois grupos de acordo com a quantidade de elementos terras raras. O grupo I apresenta características semelhantes às magnetita meta-BIFs, porém com variação na magnitude das anomalias positivas de  $Eu$  e  $Y/Ho$ , causadas por variação na influência de fluídos hidrotermais de alta e baixa temperatura. O grupo II apresenta altas concentrações de  $ETRY$ ,  $Pr/Yb_{SN}$  e  $Sm/Yb_{SN} > 1$ , anomalias negativas ou ausentes de  $La_{SN}$ , variáveis de  $Eu_{SN}$  e  $Y/Ho$  subcondríticos. Esses valores não são condizentes com a água do mar e outras fontes de  $ETRY$  sin-deposicionais não são capazes de explicar, por si só, este comportamento. Assim, as BIFs do grupo II provavelmente foram submetidas a alterações pós-deposicionais, como hidrotermalismo e enriquecimento supergênico, possivelmente relacionados às grandes zonas de cisalhamento que ocorrem na região. Por fim, as granada meta-BIFs, com alta quantidade de elementos imóveis maiores, traços e terras raras, tem  $Pr/Yb > 1$ ,  $Sm/Yb < 1$ , anomalias positivas de  $La_{SN}$ ,  $Eu_{SN}$  e  $Gd_{SN}$  e  $Y/Ho$  variável, sugerindo maior contribuição terrígena para essas rochas. Anomalias negativas de  $Ce$  de pequena magnitude nas rochas do grupo I sugerem um ambiente levemente oxidado, provavelmente nas águas mais rasas, enquanto as águas profundas seriam anóxicas para permitir o transporte do ferro para longe das fumarolas. As anomalias de maior magnitude nas rochas do grupo II foram atribuídas a processos pós-deposicionais. Assim, propõe-se um ambiente sedimentar onde as BIFs ricas em magnetita e grunerita seriam depositadas em uma porção intermediária entre as fontes hidrotermais fornecedoras de ferro e o continente, em uma bacia com pouco aporte de sedimentação terrígena, em um possível ambiente de back arc com espalhamento de assoalho oceânico. As BIFs ricas em granada seriam depositadas mais proximais ao continente ou em períodos de intensa atividade vulcânica piroclástica.

**Palavras chaves: Formação ferrífera; Arqueano; Granjeiro; Borborema.**





**PETROGRAPHY AND GEOCHEMISTRY OF BANDED IRON FORMATION OF  
GRANJEIRO ARCHEAN COMPLEX (2.54 Ga) (NE BRAZIL): TECTONIC AND  
ENVIRONMENTAL IMPLICATIONS**

**RESUMO**

**Dissertação de mestrado  
Michele Zorzetti Pitarello**

Banded iron formations, typical chemical sedimentary rocks of Precambrian, are recognized for providing evidence about environmental and tectonic conditions in which they were deposited. It is believed that their deposition is related with periods of differentiated atmosphere and oceans oxygenation and to tectonic/magmatic events, mainly at the Archean-Paleoproterozoic transition. The Granjeiro Complex, a metavolcano-sedimentary sequence associated with TTG gneisses (2,54 Ga), comprises banded iron formations, metabasic and metaultramafic rocks, marble and quartzites. The sequence was studied in order to insert it in the context of major environmental changes that occurred on the planet, through the identification of its depositional and tectonic environment. BIFs of Granjeiro Complex can be divided into three facies according to the dominant metamorphic mineral: grunerite meta-BIF (magnetite+quartz+grunerite), magnetite meta-BIF (magnetite/hematite+quartz) and garnet meta-BIF (garnet+magnetite+grunerite+quartz). Except for the garnet meta-BIFs, these rocks have low values for trace and major immobile elements. Magnetite meta-BIFs have low amount of trace and rare earth elements,  $Pr/Yb_{SN}$  e  $Sm/Yb_{SN} < 1$ ,  $La_{SN}$ ,  $Eu_{SN}$  and  $Gd_{SN}$  positive anomalies and superchondritic Y/Ho, characteristics of sediments precipitated from the seawater, with influence of hydrothermal fluids of high temperature. According to the concentrations of rare Earth elements, grunerite meta-BIFs is subdivided in two groups: Group I has similar characteristics of magnetite meta-BIFs, but with variation in the magnitude of Eu anomalies and Y/Ho, caused by minor terrigenous input and influence of hydrothermal fluids of low temperature. Group II shows high concentrations of REY,  $Pr/Yb_{SN}$  and  $Sm/Yb_{SN} > 1$ , negative or no  $La_{SN}$  anomalies, variable  $Eu_{SN}$  anomalies and subchondritic Y/Ho, values that are not consistent with the seawater or other syn-depositional sources of REY. Because of that, Group II grunerite meta-BIFs would have been subjected to post-depositional alterations such as hydrothermalism and supergene enrichment, possibly related to major shear zones that occur in the region. Finally, garnet meta-BIFs have high amounts of immobile and rare earth elements,  $Pr/Yb_{SN} > 1$ ,  $Sm/Yb_{SN} < 1$ , positive  $La_{SN}$ ,  $Eu_{SN}$  e  $Gd_{SN}$  anomalies and variable Y/Ho, suggesting larger terrigenous contribution to this rocks. The minor Ce anomalies in magnetite meta-BIFs and Group I grunerite meta-BIF suggest a slightly oxidized environment, presumably in shallow waters, since deep waters would be anoxic to allow the transport of iron away from the vents. The anomalies of larger magnitudes were attributed to post-depositional processes. Therefore, a sedimentary environment is proposed with magnetite and grunerite meta-BIFs being deposited in an intermediate portion between the vents and the mainland, in a sediment-starved basin in a possible back arc environment with a spreading ocean floor. The garnet meta-BIFs would be deposited proximal to the mainland or in periods of intense pyroclastic volcanic activity.

**Keyword: Iron formation; Archean; Granjeiro; Borborema.**



## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO.....  | 1         |
| <b>1.1. Apresentação.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>1.2. Objetivo.....</b>   | <b>2</b>  |
| <b>1.3. Localização da área.....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>1.4. Aspectos fisiográficos.....</b>   | <b>4</b>  |
| 2. EMBASAMENTO TEÓRICO.....   | 7         |
| <b>2.1. Definição de BIF.....</b>   | <b>7</b>  |
| <b>2.2. Classificação.....</b>  | <b>7</b>  |
| 2.2.1. Classificação de James (1954).....   | 7         |
| 2.2.2. Classificação de Gross (1965, 1980, 1983).....                               | 8         |
| <b>2.3. Distribuição espacial e temporal.....</b>                                   | <b>10</b> |
| <b>2.4. Mecanismos de geração.....</b>  | <b>11</b> |
| <b>2.5. Aplicação do estudo geoquímico e isotópico às formações ferríferas.....</b> | <b>12</b> |
| 3. MÉTODOS.....   | 15        |
| <b>3.4. Etapa de campo.....</b>   | <b>15</b> |
| <b>3.5. Caracterização petrográfica.....</b>  | <b>15</b> |
| <b>3.6. Análise Geoquímica.....</b>   | <b>16</b> |
| 3.6.1. Preparação de amostras.....  | 16        |
| 3.6.2. Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX).....                         | 16        |
| 3.6.3. ICP-MS.....  | 16        |
| 4. CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL.....   | 19        |
| <b>4.1. Província Borborema.....</b>  | <b>19</b> |
| <b>4.2. Domínio Rio Grande do Norte.....</b>  | <b>21</b> |
| <b>4.3. Terreno Granjeiro.....</b>  | <b>21</b> |
| 5. GEOLOGIA LOCAL E PETROGRAFIA.....  | 23        |
| <b>5.4. Formações ferríferas.....</b>   | <b>26</b> |
| 5.1.1 Grunerita meta-BIF.....   | 27        |
| 5.1.2 Magnetita (ou hematita) meta-BIF.....   | 30        |
| 5.1.3 Granada meta-BIF.....   | 32        |
| <b>5.2. Metabásicas.....</b>  | <b>34</b> |

|        |  |           |
|--------|--|-----------|
| 5.3.   | <b>Metaultramáficas.....</b>                           | <b>37</b> |
| 5.4.   | <b>Mármore.....</b>                                    | <b>39</b> |
| 5.5.   | <b>Quartzitos.....</b>                                 | <b>41</b> |
| 5.6.   | <b>Ortognaisses graníticos a granodioríticos .....</b> | <b>42</b> |
| 6.     | <b>GEOQUÍMICA .....</b>                                | <b>45</b> |
| 6.1.   | <b>Formações Ferríferas Bandadas (BIFs) .....</b>      | <b>45</b> |
| 6.1.1. | Magnetita meta-BIF.....                                | 48        |
| 6.1.2. | Grunerita meta-BIF.....                                | 50        |
| 6.1.3. | Granada meta-BIF.....                                  | 54        |
| 6.2.   | <b>Metabásicas e metaultramáficas .....</b>            | <b>55</b> |
| 7.     | <b>DISCUSSÃO.....</b>                                  | <b>63</b> |
| 7.1.   | <b>Fontes sin-deposicionais: .....</b>                 | <b>64</b> |
| 7.1.1. | Contaminação clástica.....                             | 65        |
| 7.1.2. | Fluídos hidrotermais.....                              | 67        |
| 7.1.4  | Águas superficiais .....                               | 69        |
| 7.2    | <b>Processos Pós-deposicionais.....</b>                | <b>70</b> |
| 7.3    | <b>Condições de oxidação da coluna d'água .....</b>    | <b>72</b> |
| 7.4.   | <b>Ambiente deposicional .....</b>                     | <b>74</b> |
| 7.5.   | <b>Ambiente tectônico.....</b>                         | <b>76</b> |
| 8.     | <b>CONCLUSÕES.....</b>                                 | <b>81</b> |
| 9.     | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                | <b>85</b> |



## LISTA DE FIGURAS

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figura 01:</b> Mapa de localização e acesso às áreas de estudo.....  | <b>04</b> |
| <b>Figura 02:</b> Exemplo de drenagem intermitente nos arredores de Curral Novo do Piauí-PI.....  | <b>05</b> |
| <b>Figura 03:</b> Ambientes de geração de formação ferrífera de acordo com a classificação de Gross (1965) (Robb, 2006).....  | <b>09</b> |
| <b>Figura 04:</b> Distribuição das BIFs no mundo, presentes em quase todos os continentes (Klein, 2005).....  | <b>10</b> |
| <b>Figura 05:</b> Abundância das BIFs ao longo do tempo geológico, com pico de deposição em 2,5Ga (Klein, 2005, e referências nele contidas).....   | <b>11</b> |
| <b>Figura 06:</b> Compartimentação tectônica da Província Borborema, segundo Santos <i>et al.</i> , 2000.....   | <b>20</b> |
| <b>Figura 07:</b> Blocos do Complexo Granjeiro e arredores.....   | <b>22</b> |
| <b>Figura 08:</b> Mapa geológico do Complexo Granjeiro e arredores, a NE da Chapada do Araripe, estado do Ceará.....  | <b>24</b> |
| <b>Figura 09:</b> Mapa geológico do Complexo Granjeiro e arredores, a SW da Chapada do Araripe, estado do Piauí.....  | <b>25</b> |
| <b>Figura 10:</b> Aspectos de campo das formações ferríferas do Complexo Granjeiro.....   | <b>27</b> |
| <b>Figura 11:</b> Aspectos petrográficos da grunerita meta-BIF.....   | <b>29</b> |
| <b>Figura 12:</b> Aspectos petrográficos da magnetita/hematita meta-BIF.....  | <b>31</b> |
| <b>Figura 13:</b> Aspectos petrográficos da granada meta-BIF.....   | <b>33</b> |
| <b>Figura 14:</b> Aspectos petrográficos das rochas metabásicas.....  | <b>36</b> |
| <b>Figura 15:</b> Aspectos petrográficos das rochas metaultramáficas.....   | <b>38</b> |
| <b>Figura 16:</b> Aspectos petrográficos do mármore.....  | <b>40</b> |
| <b>Figura 17:</b> Aspectos microscópicos do quartzito.....  | <b>41</b> |
| <b>Figura 18:</b> Aspectos de campo do ortognaisse.....   | <b>42</b> |
| <b>Figura 19:</b> Distribuição dos óxidos de elementos maiores nas formações ferríferas do Complexo Granjeiro.....  | <b>46</b> |
| <b>Figura 20:</b> Gráficos de elementos traços para as formações ferríferas bandadas classificadas como magnetita meta-BIFs.....  | <b>47</b> |
| <b>Figura 21:</b> Gráfico de elementos terras raras e ítrio (ETRY) normalizados ao PAAS (Taylor & McLennan, 1985).....  | <b>48</b> |
| <b>Figura 22:</b> Gráficos de correlação entre os parâmetros característicos das BIFs ( $\Sigma$ ETRY, $Eu/Eu^*_{SN}$ , $Y/Ho$ , $Ce/Ce^*_{SN}$ , $Pr/Yb_{SN}$ , $Sm/Yb_{SN}$ e $La/La^*_{SN}$ )..... | <b>50</b> |
| <b>Figura 23:</b> Gráficos de elementos traços para as formações ferríferas bandadas classificadas como grunerita meta-BIF.....   | <b>51</b> |



|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figura 24:</b> Gráficos de elementos traços para as formações ferríferas bandadas classificadas como granada meta-BIF.....                                     | <b>52</b> |
| <b>Figura 25:</b> Diagramas de Harker.....  | <b>56</b> |
| <b>Figura 26:</b> Gráficos de elementos traço para as rochas metavulcânicas.....  | <b>57</b> |
| <b>Figura 27:</b> Gráfico de elementos terras raras das rochas metavulcânicas normalizadas aos condritos.....   | <b>58</b> |
| <b>Figura 28:</b> Diagramas de classificação ilustrando a composição das rochas metavulcânicas (básicas e ultramáficas) do Complexo Granjeiro.....                | <b>59</b> |
| <b>Figura 29:</b> Gráficos de elementos imóveis x parâmetros geoquímicos de ETR.....  | <b>63</b> |
| <b>Figura 30:</b> Curvas de mistura entre precipitados químicos e contaminantes terrígenos diversos (Bau, 1993).....  | <b>64</b> |
| <b>Figura 31:</b> Curva de mistura entre fluídos hidrotermais de alta e baixa e alta temperatura no fundo oceânico.....   | <b>66</b> |
| <b>Figura 32:</b> Curvas de mistura entre fluídos hidrotermais de alta temperatura e água do mar (Alexander <i>et al.</i> , 2008).....                            | <b>67</b> |
| <b>Figura 33:</b> Gráfico Pr/Pr* x Ce/Ce* para determinação de anomalias de Ce (Bau & Dulski, 1996).....  | <b>71</b> |
| <b>Figura 34:</b> Gráficos de discriminação de ambientes tectônicos para basaltos.....  | <b>75</b> |
| <b>Figura 35:</b> Padrões de elementos terras raras das rochas metavulcânicas comparadas aos padrões E-MORB, N-MORB, OIB e Condritos (Sun & McDonough, 1989)..... | <b>76</b> |
| <b>Figura 36:</b> Proposta de modelo do ambiente deposicional e tectônico das formações ferríferas do Complexo Granjeiro.....                                     | <b>81</b> |



## LISTA DE TABELAS

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Tabela 01:</b> Mineralogia das BIFs por amostra.....                                      | <b>32</b> |
| <b>Tabela 02:</b> Resultados geoquímicos das formações ferríferas do Complexo Granjeiro..... | <b>42</b> |
| <b>Tabela 03:</b> Resultados geoquímicos das metavulcânicas do Complexo Granjeiro.....       | <b>51</b> |



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Apresentação

Formações ferríferas bandadas (BIFs) são sedimentos químicos oceânicos depositados majoritariamente durante o Arqueano e o Paleoproterozóico, cujas bandas se mostram alternadamente ricas em ferro e sílica (Trendall, 1983). As BIFs estão distribuídas por todo o mundo e sugere-se que o pico de deposição tenha ocorrido em torno de 2,5 Ga, coincidindo com o início do chamado “Grande Evento de Oxidação” (GEO), período de intensa oxigenação da Terra, marcado por mudanças na composição dos oceanos e de sua atmosfera (Klein, 2005).

A fim de compreender as mudanças ocorridas neste período e as características dos ambientes terrestres mais antigos, as formações ferríferas têm sido intensamente estudadas, já que sua composição mineralógica e geoquímica pode fornecer indícios acerca das condições existentes no momento em que foram depositadas (*e.g.* Rao & Naqvi, 1995; Pecoits *et al.*, 2009; Basta *et al.*, 2011; Fabre *et al.*, 2011; Planavsky *et al.*, 2012, 2014; Haugaard *et al.*, 2013; entre outros).

Na Província Borborema, o Complexo Arqueano Granjeiro, composto por uma associação metavulcanossedimentar exalativa com presença de BIFs, além de gnaisses TTG, apresenta uma idade U-Pb em zircão de *ca.* 2540 Ma (TTG, Silva *et al.*, 2002), próxima à sugerida para o GEO, e seu estudo pode fornecer mais informações acerca das condições ambientais dominantes na região durante este período de intensas mudanças, além de subsidiar a proposição do ambiente sedimentar e tectônico em que a sequência foi depositada.

Com esse objetivo, realizou-se o estudo das formações ferríferas bandadas e rochas associadas do Complexo Granjeiro, do ponto de vista petrográfico e geoquímico. Pretende-se, assim, determinar o paleoambiente tectônico e de deposição das formações ferríferas do Complexo Granjeiro e suas rochas sedimentares associadas, de acordo com as condições ambientais dominantes naquela época, além de inserir o mesmo no contexto das grandes alterações paleoambientais do planeta.

O texto a seguir encontra-se dividido em três grandes unidades. Na unidade introdutória é apresentado o embasamento teórico utilizado como base para a pesquisa, assim como o contexto geológico regional e uma síntese do conhecimento existente acerca das formações ferríferas, além da metodologia utilizada neste trabalho para obtenção dos resultados. Na segunda unidade são apresentados dados de campo, petrográficos e geoquímicos obtidos ao longo do desenvolvimento da pesquisa. Ao final, uma discussão detalhada acerca dos processos atuantes na deposição das BIFs e suas condições paleoambientais é apresentada, acompanhada das conclusões da dissertação.

## **1.2. Objetivo**

Inserir a sequência metavulcano-sedimentar do Complexo Granjeiro no contexto das mudanças ambientais ocorridas no período de transição entre o Arqueano e o Paleoproterozoico, a partir da determinação do paleoambiente sedimentar e tectônico em que as rochas foram geradas, em especial, as formações ferríferas.

Para isso, algumas perguntas devem ser respondidas:

- As formações ferríferas são de origem sedimentar ou hidrotermal?
- Caso sejam de origem sedimentar, quais componentes foram envolvidas em sua geração (detritos, fluídos hidrotermais, águas superficiais)? Qual a fonte do ferro e da sílica precipitados?
- Quais os mecanismos de geração dessas BIFs?
- Qual o estado de oxidação da atmosfera e da coluna d'água no momento e no local de sua deposição?
- Como alterações pós-deposicionais podem modificar as características geoquímicas das BIFs e influenciar na interpretação de seu paleoambiente?
- Qual o ambiente sedimentar onde as BIFs e rochas associadas foram depositadas? Proximal ou distal em relação ao continente? A bacia era restrita e as características observadas refletem condições locais, ou refletem as condições globais existentes no período?



- Qual seu ambiente tectônico? Regiões de tectônica extensional, como em áreas de espalhamento do assoalho oceânico, ou regiões de tectônica compressional, como em bacias de *backarc*?

### **1.3. Localização da área**

O presente estudo foi realizado em duas áreas na região nordeste do Brasil, sendo a primeira limitada pelas coordenadas X: 450000E e 550000E, e Y: 9275000N e 9225000N; e a segunda limitada pelas coordenadas X: 270000E e 320000E, e Y: 9240000N e 9120000N, ambas na zona UTM 24M (Figura 01).

A primeira área se encontra nos arredores do município de Lavras da Mangabeira, no Ceará, localizado a 419 km de Fortaleza, capital do estado, e a 92 km de Juazeiro do Norte. Lavras da Mangabeira é acessada a partir de Fortaleza através da BR-116, e a partir de Juazeiro do Norte através da BR-230, também conhecida como Rodovia Padre Cícero.

A segunda área, por sua vez, está localizada nas proximidades de Curral Novo do Piauí, cuja sede encontra-se a 459 Km da capital Teresina, 218 Km de Juazeiro do Norte (CE) e 230 Km de Petrolina (PE), sendo as três cidades acessíveis através de aeroportos comerciais. O acesso a Curral Novo pode ser realizado através da rodovia PE-585 a partir de Juazeiro do Norte ou pela BR-316 a partir de Teresina.

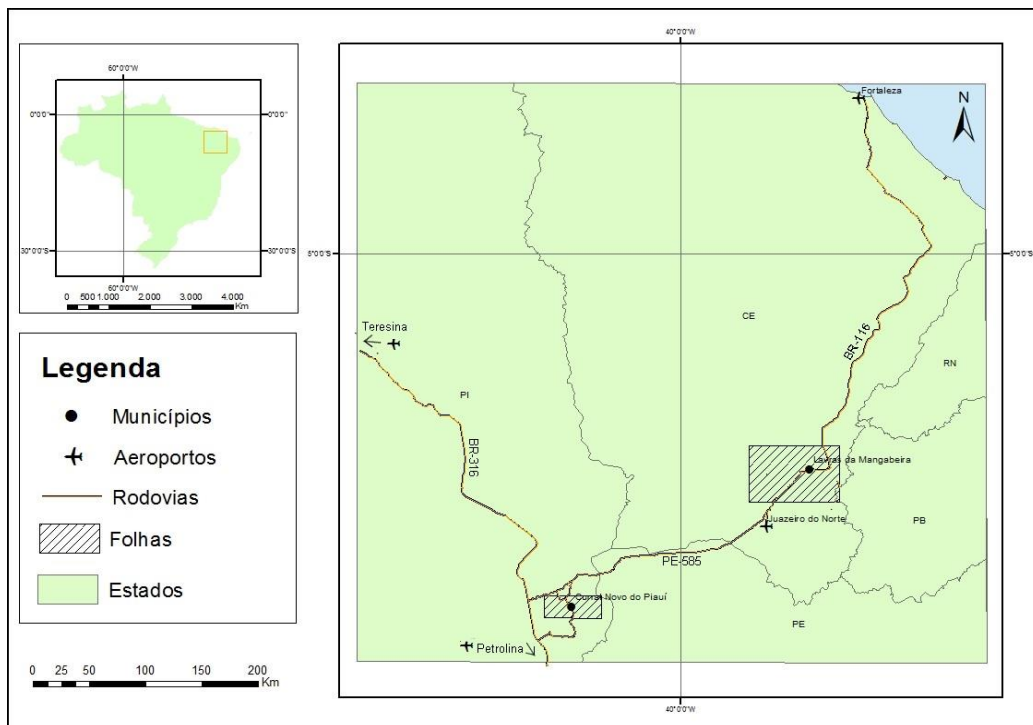


Figura 01: Mapa de localização e acesso às áreas de estudo.

O interior das áreas, por fim, pode ser acessado por estradas vicinais tanto asfaltadas quanto não pavimentadas.

#### 1.4. Aspectos fisiográficos

As áreas de estudo localizam-se na unidade geomorfológica denominada Depressão Sertaneja, com altitudes variando de 200 a 500 metros acima do nível do mar, sendo separadas pela Chapada do Araripe, com relevo de chapadas e *cuestas* com altitudes médias de 750 metros.

O clima em ambas as áreas é classificado como tropical semi-árido, com chuvas concentradas de janeiro a abril e temperaturas elevadas e de baixa amplitude (média de 26 a 29°C). A área localizada no Ceará, entretanto, apresenta maiores índices de umidade e pluviosidade devido à influência da Chapada do Araripe, cujos rios deságuam nesta região conhecida como Vale do Cariri. A vegetação, neste caso, é bastante diversa, apresentando regiões de caatinga arbustiva densa ou aberta, floresta caducifólia espinhosa e mata ciliar ao longo

dosrios, além de trechos de cerrado. Nos arredores de Curral Novo, ao contrário, ocorrem somente os biomas característicos da caatinga.

A grande maioria das drenagens, principalmente no Piauí, é intermitente (Figura 02).



Figura 02: Exemplo de drenagem intermitente nos arredores de Curral Novo do Piauí – PI.



## **2. EMBASAMENTO TEÓRICO**

### **2.1. Definição de BIF**

A primeira definição de formações ferríferas bandadas (BIFs) partiu de James (1954), sendo a atualmente adotada pelo Glossário de Geologia do Instituto Geológico Americano. James (1954) classifica as BIFs como “rochas sedimentares químicas, tipicamente finamente bandadas e/ou laminadas, contendo pelo menos 15% de ferro de origem sedimentar e comumente, mas não necessariamente, contendo camadas de chert”. Em 1966, James viria a sugerir a distinção entre rochas sedimentares ricas em ferro fanerozóicas (*ironstones*) e formações ferríferas bandadas pré-cambrianas (BIFs), com base na distinção dos processos que levaram à sua formação.

Por fim, Trendall (1983) propôs uma alteração na definição de James (1954) por considerar a delimitação de uma porcentagem mínima de ferro muito arbitrária. Assim, ele sugere a alteração de “15% de ferro de origem sedimentar” para “cuja principal característica química é uma quantidade anormalmente alta de ferro”, tornando a definição mais abrangente.

### **2.2. Classificação**

Ao longo dos anos, diversos sistemas de classificação para formações ferríferas foram sugeridos, sendo os mais conhecidos relacionados à mineralogia, associação litológica e ambiente sedimentar e tectônico, a saber:

#### **2.2.1. Classificação de James (1954)**

A classificação sugerida por James (1954, 1966) é baseada na composição mineralógica sedimentar da formação ferrífera bandada, sendo subdividida de acordo com o mineral de ferro dominante em quatro subdivisões: fácies óxido (hematita/magnetita), fácies carbonato (ankerita/siderita), fácies silicato (greenalita, minnesotaita, stilpnomelano) e fácies sulfeto (pirita). James (1954) sugere que as fácies se distribuíam na bacia de acordo com a profundidade da coluna d’água, com as fácies sulfeto, carbonato e óxido variando de ambiente mais profundo para mais raso, respectivamente, embora atualmente se considere a fácies

carbonato como a de menor profundidade. Já a fácies silicato, por ser estável sob condições variáveis, teria uma distribuição mais complexa.

Apesar de adequada para a classificação de unidades sedimentares de formações ferríferas, cujos minerais e texturas originais encontram-se preservados, a classificação de fácies de James não é considerada apropriada para formações ferríferas metamorfizadas e/ou enriquecidas, pois processos secundários ou metamórficos podem gerar assembleias parcial ou totalmente distintas da mineralogia primária, tornando difícil o reconhecimento de seu protólito (Klein & Fink, 1976; Kimberley, 1989; Clout & Simonson, 2005).

### **2.2.2. Classificação de Gross (1965, 1980, 1983)**

A classificação sugerida por Gross (1980) é baseada no ambiente tectônico de deposição da formação ferrífera, com base em seu tamanho e associações litológicas (Figura 3). De acordo com esse sistema, podem-se classificar as BIFs em duas variedades principais: Algoma e Superior.

Formações ferríferas do tipo Algoma costumam ser relacionadas a centros hidrotermais exalativos, próximos a regiões vulcânicas e ocorrem relacionados à sequências metavulcanosedimentares tipo *greenstone* (Bekker *et al.*, 2010). Ocorrem predominantemente do Eoarqueano ao Paleoproterozóico Inferior e apresentam textura bandada. Costumam ser relativamente pequenas, com pouca espessura (10-100m), extensão lateral (<10 km) (Goodwin, 1973) e tonelagem (<10<sup>10</sup>) (James & Trendall, 1982), o que pode ser causado por deformação e desmembramento tectônico, que levaria à subestimação de seu tamanho real (Klein, 2005). São associados a ambientes de arco de ilha, bacias de *backarc* (Veizer, 1983) e zonas de rifte intracratônicos (Gross, 1983).

Já as formações ferríferas do tipo Superior costumam estar relacionadas a regiões de plataformas estáveis, próximas da costa, em margens continentais passivas, ocorrendo intercamadas com rochas sedimentares (Bekker *et al.*, 2010). São mais comuns após o Paleoproterozóico Inferior e apresentam textura granular e oolítica. Ao contrário das formações do tipo Algoma, apresentam uma grande extensão lateral, espessura e tonelagem (>10<sup>13</sup>) (James & Trendall, 1982). É a categoria mais importante de depósito, com mais distritos produtores de ferro (Bekker *et al.*, 2010).

Segundo os mesmos critérios de classificação das formações do tipo Algoma e Superior, uma nova categoria foi adicionada para classificar as BIFs geradas no Neoproterozóico. Esta categoria, denominada Rapitan, corresponde às formações ferríferas geradas após o chamado evento “*Snowbal Earth*”, quando a glaciação global cobriu os oceanos, levando-os novamente a um estado de anoxia que permitiu o retorno momentâneo da deposição desse tipo de rocha (Gross, 1973; Young, 1976).

Apesar de muito utilizada, alguns autores consideram a classificação de Gross inapropriada, devido à multiplicidade de associações litológicas e depósitos que não se adequam a uma das duas categorias principais, mostrando características transicionais ou ambíguas (Kimberley, 1989), e ao fato de que as diferenças entre os modelos não necessariamente implicam em diferenças nos seus mecanismos de geração, podendo corresponder somente a diferentes posições no ambiente sedimentar (Gole & Klein, 1981).

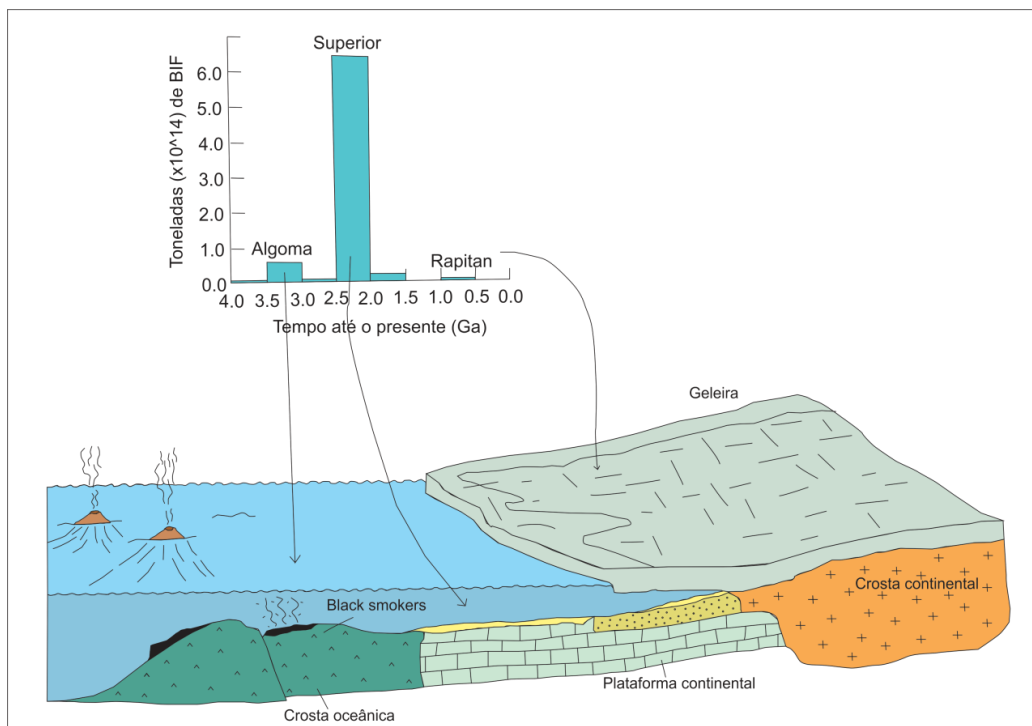


Figura 03: Ambientes de geração de formação ferrífera de acordo com a classificação de Gross (1965). Figura de Robb (2006).

## 2.3 Distribuição espacial e temporal

As formações ferríferas bandadas ocorrem em todos os continentes, tendo, portanto, distribuição global (Klein, 2005) (Figura 4). Entretanto, quando analisadas em relação a períodos de deposição, a distribuição se torna mais restrita (Figura 05). Nota-se uma ocorrência intensa de BIFs no Pré-Cambriano, com pico de deposição em torno de 2,5 Ga, na transição Arqueano-Paleoproterozóico. Este pico pode ser relacionado ao chamado “Grande Evento de Oxidação”, caracterizado por aumento significativo na concentração de oxigênio no oceano e atmosfera terrestres, marcando o estágio inicial de mudança de condições redutoras para oxidantes no planeta (Holland, 2006). Assim, acredita-se que sua distribuição temporal possa relacionar-se aos períodos de mudança nas condições de oxidação da atmosfera e oceanos terrestres.



Figura 04: Distribuição das BIFs no mundo, presentes em quase todos os continentes (Klein, 2005).

Outras possibilidades seriam sua relação com períodos de glaciação, colocação de grandes províncias ígneas, formação de grandes massas continentais arqueanas e eventos de hidrotermalismo (Bekker *et al.*, 2010).



As BIFs desapareceram no final do Paleoproterozóico para retornar durante um curto período no Neoproterozóico, provavelmente relacionadas à *Snowball Earth*, quando a glaciação de todo o planeta pode ter gerado anoxia nos oceanos e o posterior derretimento com reentrada de oxigênio levou a deposição das formações ferríferas (Gross, 1973; Young, 1976).

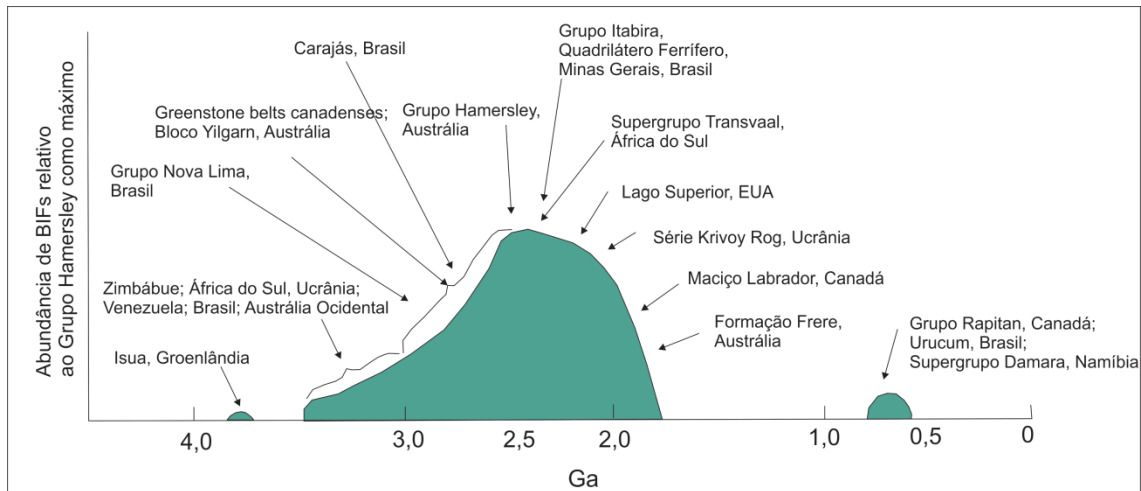


Figura 05: Abundância das BIFs ao longo do tempo geológico, com pico de deposição em 2,5Ga (Klein, 2005, e referências nele contidas).

## 2.4.Mecanismos de geração

Acredita-se que a deposição das formações ferríferas bandadas esteja relacionada à evolução atmosférica e biológica, assim como aos padrões de ciclos tectônicos globais (Klein, 2005; Bekker *et al.*, 2010). As condições básicas para deposição das BIFs são bem conhecidas, sendo necessária a precipitação de ferro a partir de uma coluna d'água contendo níveis micromolares de ferro ferroso (Bekker *et al.* (2010)). Para isso, segundo Bekker *et al.* (2010), são necessários três fatores principais: i) atmosfera redutora ou com baixo potencial de oxidação; ii) baixas concentrações de sulfeto e sulfato e iii) alto fluxo de ferro hidrotermal.

Entretanto, os mecanismos específicos que levam a essa deposição são pouco entendidos, sendo provável que as formações ferríferas tenham se formado a partir de diferentes mecanismos ao longo do tempo geológico, como:

- *Modelo clássico*: sugerido por Cloud (1965), afirma que o oxigênio livre de origem fotossintética induz a oxidação do  $Fe^{2+}$  livre nos oceanos, proveniente de centros hidrotermais.

Em uma coluna d'água estratificada em relação ao oxigênio, as águas profundas anóxicas ricas em ferro são levadas por ressurgências para as águas rasas ricas em oxigênio, onde ocorre a oxidação e precipitação da BIF;

- *Oxidação metabólica do  $Fe^{2+}$* : sugere-se que o ferro é precipitado diretamente de reações fotossintéticas que liberam ferro como produto, como a fotoferotropia e a oxidação aerofílica do ferro (Garrels & Perry, 1974; Edwards *et al.*, 2003);

- *Oxidação induzida por radiação ultravioleta (UV)*: Acredita-se que quando a atmosfera ainda era predominantemente anóxica, a camada de ozônio não existia. Logo, a radiação UV que chegava a Terra era consideravelmente mais intensa do que nos tempos atuais, o que pode ter levado à quebra das moléculas de água dos oceanos, liberando oxigênio na atmosfera. Este oxigênio, em contato com o ferro livre dissolvido nos oceanos, levou a sua oxidação e consequente precipitação, gerando as BIFs (Braterman *et al.*, 1983; Anbar & Holland, 1992);

- *Oxidação em fluídos hidrotermais (separação de fases)*: Durante o expelimento de fluídos hidrotermais em centros vulcânicos de espalhamento do assoalho oceânico, ocorre a separação de fases do fluído em fase líquida e vapor. Esta separação aumenta o potencial de oxidação do líquido, que também se torna mais alcalino, levando a precipitação dos elementos dissolvidos contidos nele, inclusive o ferro. Este mecanismo ocorre somente em formações do tipo Algoma e pode ocorrer associado a depósitos de sulfeto maciço vulcanogênico (VMS) (Foustoukos & Bekker, 2008);

- *Fluxo de detritos*: Krapez *et al.* (2003) e Lascelles (2007) sugerem a geração de formações ferríferas a partir de fluxos de detritos gerados pela força da gravidade em fumarolas hidrotermais, onde o ferro teria sido previamente depositado devido a sua baixa solubilidade. Lascelles (2007) acredita que os precipitados originais seriam compostos por um material silicático, que durante a diagênese se separaria nas camadas de óxidos e hidróxidos de ferro e nas camadas de sílica, sendo a sílica totalmente diagenética.

## **2.5. Aplicação do estudo geoquímico e isotópico às formações ferríferas.**

A análise geoquímica e isotópica de formações ferríferas tem sido utilizada como uma importante ferramenta no estudo da composição da coluna d'água a partir da qual as BIFs foram

depositadas, fornecendo assim informações valiosas acerca das condições ambientais no passado da Terra (e.g. Rao & Naqvi, 1995; Pecoitet *et al.*, 2009; Basta *et al.*, 2011; Fabre *et al.*, 2011; Planavsky *et al.*, 2010, 2012; Haugaard *et al.*, 2013; entre outros).

Dentre algumas informações que podem ser reveladas por estas ferramentas estão: i) estado de oxidação do oceano e atmosfera no momento da deposição (anomalias de Ce) (e.g. Haugaard *et al.*, 2013); ii) mecanismos de geração das BIFs (ETRY, isótopos de Nd e Fe) (e.g. Planavsky *et al.*, 2010, 2012); iii) fonte dos elementos componentes das BIFs (elementos maiores e traços imóveis, gráficos de correlação, anomalias de Eu, isótopos de Nd, Y/Ho) (e.g. Pecoits *et al.*, 2009; Basta *et al.*, 2011; Haugaard *et al.*, 2013); iv) influência de elementos biológicos na sua deposição (isótopos de Fe e C) (e.g. Fabre *et al.*, 2011; Planavsky *et al.*, 2012); e v) temperatura do oceano (isótopos de O) (e.g. Hoefs, 2009); entre outros.

Segundo Bolhar *et al.* (2004), as formações ferríferas apresentam características típicas de sedimentos precipitados a partir da água do mar, como Y/Ho supercondríticos (>26), empobrecimento em elementos terras raras leves (ETRL) e médios (ETRM) e anomalias positivas de La e Gd. Entretanto, ao contrário das águas oceânicas modernas, as formações ferríferas, em especial as datadas do Arqueano, não costumam apresentar anomalias negativas de Ce, que são geradas pela oxidação do Ce (III) para Ce (IV) e sua conseqüente retirada da coluna d'água em ambiente óxicos (Klein, 2005; Frei *et al.*, 2008). A ausência de anomalias negativas de Ce nas formações ferríferas é considerada como um forte indício de que os oceanos e a atmosfera terrestres apresentavam inicialmente condições redox distintas das que ocorrem atualmente.

O exato período em que a Terra deixou de apresentar condições predominantemente anóxicas para se tornar um ambiente oxidante ainda é um tema relativamente controverso no meio científico, embora grande parte dos pesquisadores assumam que as maiores alterações se deram durante o chamado Grande Evento de Oxidação, em torno de 2,45 Ga (Klein, 2005). Entretanto, autores como Kato *et al.* (2002, 2006) sugerem que as alterações ambientais tiveram início entre 2,9 e 2,7 Ga.

Kato *et al.* (2006) baseiam-se na presença de anomalias negativas de Ce e na similaridade de algumas BIFs pré-cambrianas com crostas ferro-magnesianas fanerozóicas e atuais para sugerir que a oxigenação dos oceanos teve início muito antes do Grande Evento de Oxidação. Kato *et al.* (2006) afirmam que, atualmente, nas proximidades de centros de espalhamento de

assolho oceânico, os sedimentos precipitados apresentam anomalias de Ce mais intensas que em mar aberto, além de alto ETRL/ETRP, aumento de  $\Sigma$ ETR e anomalias positivas de Eu, o que é verificado em algumas BIFs ao redor do mundo. Entretanto, autores como Bekker *et al.* (2010) e Planavsky *et al.* (2010) consideram mais plausível que essas anomalias sejam devidas a técnicas laboratoriais ultrapassadas e/ou processos pós deposicionais como alteração hidrotermal, intemperismo ou enriquecimento supergênico.

Por sua vez, Frei *et al.* (2008) e Planavsky *et al.* (2010) observam que as formações ferríferas apresentam variações em suas características geoquímicas de acordo com a idade de deposição, sugerindo a presença de *trends* temporais que refletem variações nos mecanismos de deposição e nas condições atmosféricas da Terra. Ambos os autores descrevem formações ferríferas arqueanas com empobrecimento em ETRL em relação à ETRP, altos valores de Y/Ho e ausência de anomalias negativas ou positivas de Ce, sugerindo uma coluna d'água predominante anóxica neste período. Entretanto, Planavsky *et al.* (2010) descrevem essas mesmas características para formações da transição Arqueano-Paleoproterozóico, enquanto Frei *et al.* (2008) observam anomalias negativas de Ce incipientes, sugerindo alguma oxidação das águas profundas neste período, ao menos em bacias restritas. Já no final do Paleoproterozóico (2,0-1,8 Ga), as BIFs apresentam valores variáveis de ETRL/ETRP, Y/Ho e anomalias de Ce, inclusive positivas, sendo sugerido por Planavsky *et al.* (2010) um modelo de deposição onde óxidos de Mn seriam dissolvidos na interface entre águas oxigenadas e anóxicas (coluna d'água estratificada), alterando a sua composição geoquímica.

Por fim, a presença de anomalias de Eu nas formações ferríferas também é uma característica que destoa da assinatura geoquímica dos oceanos modernos, sendo comumente atribuída à influência de fluídos hidrotermais de alta temperatura do fundo oceânico, que forneceriam o ferro necessário para a precipitação das IFs.

### **3. MÉTODOS**

#### **3.4. Etapa de campo**

Duas etapas de campo foram realizadas. A primeira, com duração de 20 dias, (15/07/2013-03/08/2013), desenvolveu-se nos arredores de Lavras da Mangabeira – CE e Curral Novo do Piauí – PI, e a segunda, com duração de 8 dias (08/12/2013-16/12/2013), deu-se somente na região de Curral Novo do Piauí.

As campanhas de campo tiveram como objetivo: i) a descrição das unidades e definição da relação entre formação ferrífera e rochas adjacentes e ii) a caracterização quanto à alteração, metamorfismo e influência de estruturas. Nesta etapa também foram coletadas amostras para confecção de seções polidas, análise geoquímica e isotópica.

Nesta etapa foram utilizadas como apoio as cartas topográficas em escala 1:100.000 SB.24-Y-C-VI Simões (SGE, 1969) (Piauí) e SA.24-Y-B-VI Cedro, SB.24-Z-A-IV Cajazeiras, SB.24-Z-C-I Milagres e SB.24-Y-D-III Crato (SUDENE, 1971) (Ceará), além dos mapas geológicos SB.24 Jaguaribe (Angelim *et al.*, 2004), SB.24-Y-B Iguatu (Vasconcelos *et al.*, 1997) e SB.24-Z-A Sousa (Medeiros *et al.*, 2005). A partir das folhas pré-existentes e das observações realizadas em campo, dois mapas foram compilados para este trabalho (Figuras 08, 09).

#### **3.5. Caracterização petrográfica**

Foram confeccionadas 46 lâminas delgadas polidas, englobando os litotipos observados. As lâminas foram analisadas em microscópio petrográfico (luz transmitida e luz refletida) tanto no Laboratório de Microscopia do IG-Unicamp quanto no Laboratório de Microscopia (LAMIN) da CPRM-Manaus. Além disso, foram também realizadas análises MEV-EDS no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IG-Unicamp.

A caracterização petrográfica das rochas do Complexo Granjeiro teve como objetivo: i) obter a composição mineralógica e modal das formações ferríferas e das rochas das unidades adjacentes; ii) classificá-las; iii) estabelecer a relação textural entre os minerais, iv) determinar as condições metamórficas a que foram submetidas; v) determinar a presença de alterações secundárias e sua influência na composição da rocha; vi) obter evidências mineralógicas acerca

das condições redox sob as quais se precipitaram, além de vi) selecionar amostras para análises geoquímicas e isotópicas. Estas últimas foram selecionadas de acordo com baixa proporção de alteração secundária, metamorfismo e deformação, para que a interpretação dos resultados seja realizada de maneira a refletir as condições mais próximas daquelas do momento da deposição dos BIFs.

### **3.6. Análise Geoquímica**

#### **3.6.1. Preparação de amostras**

23 amostras foram selecionadas para análise geoquímica, sendo 12 amostras do Ceará e 11 amostras do Piauí. Destas 23 amostras, têm-se os seguintes litotipos: BIF (15 amostras), metaultramáficas (4 amostras) e metabásicas (4 amostras). Cerca de 200 a 500 gramas de amostra foram britadas e quarteadas, reduzindo-se sua quantidade para cerca de 80 gramas, que foram moídas em moinho planetário e de disco, no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Unicamp.

#### **3.6.2. Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX)**

A partir do material moído, foram confeccionadas pastilhas prensadas para análise de elementos traço e discos de vidro para análise de elementos maiores e menores. As análises foram realizadas em um espectrômetro da marca Philips, PW 2404 (Holanda), com a qualidade controlada com análise de material de referência internacional BRP-1 e outras amostras de referência (OU-6, GS-N, FER-2, FER-4 e FeMn-1). A amostra FeMn-1 (*International Proficiency Test For Analytical Geochemistry Laboratories – Round 23*) foi analisada com o objetivo de verificar a qualidade das análises para amostras com elevada quantidade de MnO. Por fim, também foi analisada uma duplicata coletada durante a preparação da amostra.

As análises foram realizadas no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Unicamp. Durante a execução, verificou-se não ser possível a análise de elementos traço para as amostras de BIF, devido à ausência de calibração instrumental que contemplasse esse tipo de amostra, assim, essas amostras foram re-analisadas em ICP-MS.

#### **3.6.3. ICP-MS**

Após a preparação descrita na etapa 3.3.1, as amostras de BIFs foram dissolvidas com mistura de ácidos nítrico e fluorídrico em bombas tipo *Parr*. Todas soluções foram preparadas com água ultra-pura (18,2 MΩ.cm), obtida por sistema Milli-Q e o ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) foi purificado por sub-ebulição. Os frascos utilizados para as diluições foram limpos com HNO<sub>3</sub> 5% e enxaguados com água ultra-pura.

Realizou-se a quantificação de elementos traços e terras raras em ICP-MS modelo XSeriesII, fabricante Thermo, equipado com CCT (*Collision Cell Technology*), calibrado segundo as instruções do fabricante, com soluções multielementares preparadas gravimetricamente a partir de soluções-padrão monoelementares de 100 mg/L (AccuStandards). Os isótopos <sup>7</sup>Li, <sup>9</sup>Be, <sup>45</sup>Sc, <sup>71</sup>Ga, <sup>89</sup>Y, <sup>91</sup>Zr, <sup>93</sup>Nb, <sup>95</sup>Mo, <sup>133</sup>Cs, <sup>137</sup>Ba, <sup>139</sup>La, <sup>140</sup>Ce, <sup>141</sup>Pr, <sup>143</sup>Nd, <sup>147</sup>Sm, <sup>151</sup>Eu, <sup>157</sup>Gd, <sup>159</sup>Tb, <sup>163</sup>Dy, <sup>165</sup>Ho, <sup>166</sup>Er, <sup>169</sup>Tm, <sup>172</sup>Yb, <sup>175</sup>Lu, <sup>180</sup>Hf, <sup>181</sup>Ta, <sup>182</sup>W, <sup>208</sup>Pb, <sup>209</sup>Bi, <sup>232</sup>Th e <sup>238</sup>U foram medidos na configuração normal. Os isótopos <sup>51</sup>V, <sup>52</sup>Cr, <sup>59</sup>Co, <sup>60</sup>Ni, <sup>63</sup>Cu, <sup>66</sup>Zn, <sup>85</sup>Rb, <sup>88</sup>Sr, <sup>114</sup>Cd, <sup>118</sup>Sn e <sup>121</sup>Sb foram medidos com a CCT. O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a média (x) mais 3 desvios-padrão (s) de dez medidas do branco (LD= x +3s). O controle de qualidade foi efetuado pela análise do material de referência: BRP-1 e IF (Formação ferrífera; Sampaio, 2012).

Os resultados de elementos terras raras foram normalizados ao padrão “*Post Archean Average Shale*” (PAAS; Taylor & McLennan, 1985) e aos condritos (C1; Sun & McDonough, 1989) e, a partir disso, foram calculados índices e anomalias e confeccionados gráficos detalhados na seção Geoquímica. As anomalias foram calculadas segundo os métodos de Bau e Dulski (1996) e Bolhar *et al.* (2004), que sugerem formas diferentes do padrão de calculá-las devido aos enriquecimentos e depleções característicos de sedimentos químicos precipitados na água do mar como, por exemplo, enriquecimento em La e Gd e empobrecimento em Ce:

- Anomalia de Eu:  $Eu/Eu^* = Eu/0,67 Sm + 0,33 Tb$ ;
- Anomalia de Gd:  $Gd/Gd^* = Gd/2Tb - 1Dy$ ;
- Anomalia de Y:  $Y/Y^* = Y/0,5Dy + 0,5Ho$  ou  $Y/Ho$ ;
- Anomalia de Ce: Diagrama  $[Ce/Ce^* = Ce/2Pr - 1Nd] \times [Pr/Pr^* = Pr/0,5Ce + 0,5Nd]$
- $La/La^* = La/3Pr - 2Nd$
- $ETRL/ETRP = Pr/Yb_{SN}$
- $ETRM/ETRP = Sm/Yb_{SN}$





## 4. CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

### 4.1. Província Borborema

A Província Borborema, localizada no nordeste do Brasil, foi definida por Almeida *et al.* (1976), sendo limitada ao sul pelo Cráton São Francisco e a oeste pelas rochas sedimentares da Bacia do Parnaíba. Almeida *et al.* (1976) sugerem que a Província Borborema foi gerada pela amalgamação dos crátons São Francisco-Congo, São Luís-Oeste Africano e Amazônico durante a Orogênese Brasileira, no final do Neoproterozóico.

Atualmente, trabalhos baseados em dados geológicos, estruturais, geocronológicos e geofísicos, têm sugerido duas teorias principais como possibilidades para a formação da Província Borborema. Uma sugere que a Província Borborema já configurava um grande bloco tectônico consolidado desde 2,0 Ga, que veio a se deformar durante a Orogênese Brasileira (Neves, 2006), enquanto a outra sugere sua evolução partir da colagem de diferentes terrenos tectono-estratigráficos alóctones, durante ciclos tectônicos distintos (Jardim de Sá *et al.*, 1992, 1994; Van Schmus *et al.*, 1995; Santos *et al.*, 1996, 2000; Brito Neves *et al.*, 2000; entre outros).

Segundo Almeida *et al.* (1976), a Província Borborema é composta por um embasamento arqueano e paleoproterozóico, coberturas proterozóicas dobradas e batólitos graníticos relacionados ao ciclo Brasileiro. Estas unidades encontram-se cortadas por extensas zonas de cisalhamento dúcteis que, juntamente com dados geofísicos e geocronológicos, levam a diversas propostas de subdivisão da província em domínios (Almeida *et al.*, 1976; Jardim de Sá., 1992, 1994; Santos *et al.*, 1996, 2000, Brito Neves *et al.*, 2000). Neste trabalho utiliza-se a proposta de Santos *et al.*, 2000 (Figura 06), com a divisão da Província Borborema em cinco domínios subdivididos em terrenos.

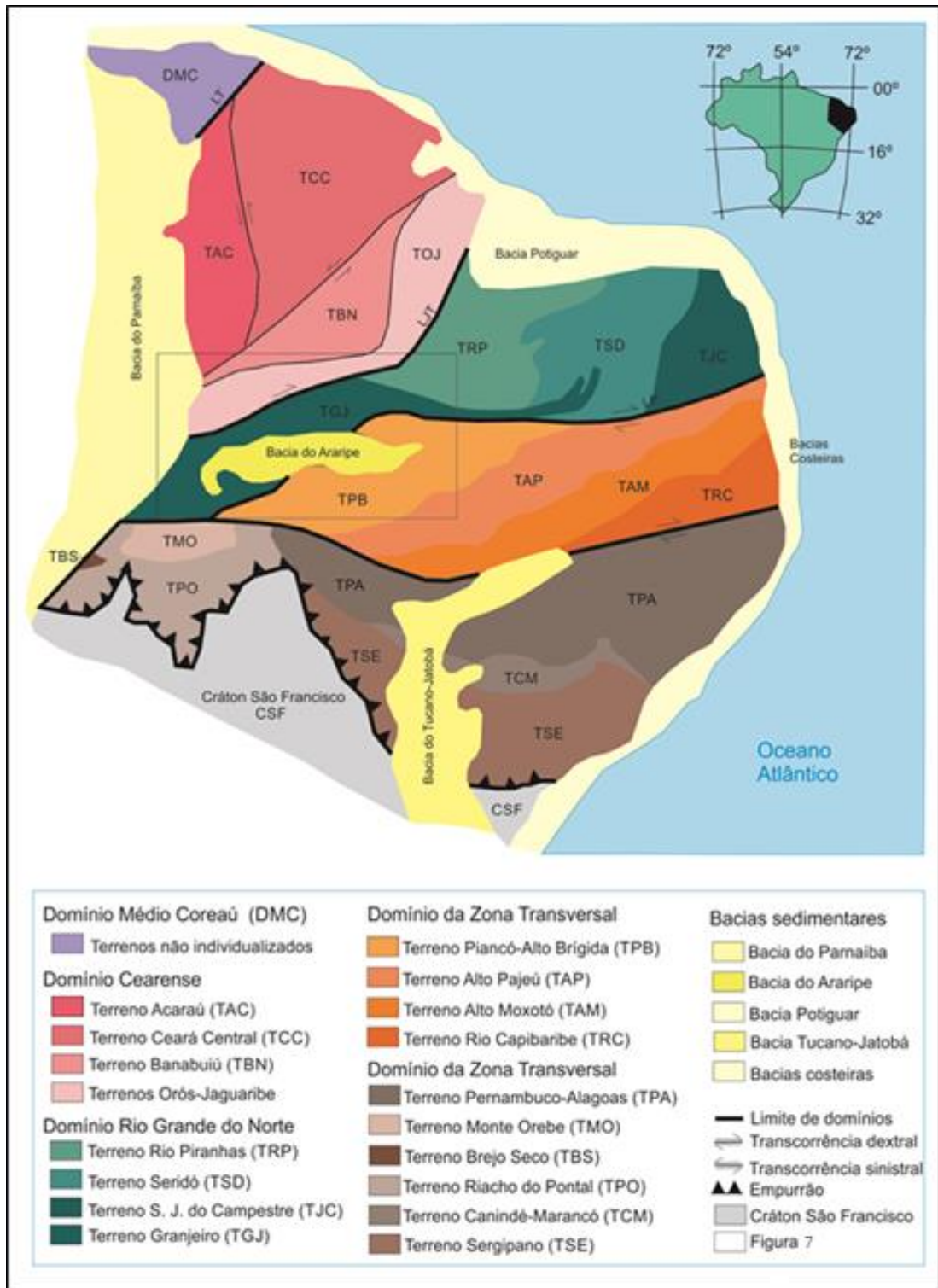


Figura 06: Compartimentação tectônica da Província Borborema, segundo Santos *et al.*, 2000.

## 4.2. Domínio Rio Grande do Norte

Localizado entre o Lineamento Jaguaribe e a Zona de Cisalhamento Patos, o Domínio Rio Grande do Norte é constituído por um embasamento arqueano (Maciço São José do Campestre, Complexo Granjeiro), além de faixas paleoproterozóicas e neoproterozóicas, e intrusões graníticas brasileiras.

As rochas arqueanas são representadas pelo Maciço São José do Campestre [3,5 Ga U-Pb em zircão, TDM 3,7 Ga (Dantas *et al.*, 1998)] e pelo Complexo Granjeiro [2,5 Ga U-Pb em zircão, TDM 2,6 Ga (Silva *et al.*, 2002)]. O primeiro é formado por rochas gnáissicas e migmatíticas que correspondem às rochas mais antigas da Plataforma Sulamericana. Já o segundo é formado por um complexo de gnaisses em associação com uma sequência vulcano-sedimentar exalativa, nas proximidades do Lineamento Patos (Silva *et al.*, 2002).

As unidades paleoproterozóicas são compostas pelas rochas do Grupo Caicó (2,22 a 2,19 Ga; Fetter *et al.*, 2000), uma sequência de rochas metamórficas constituídas por gnaisses, migmatitos, lentes de meta-arcóseos, anfibolitos, quartzitos e metacalcários subordinados, além das faixas móveis paleo-mesoproterozóicas Orós-Jaguaribe, Peixe Gordo e São José. Entre as unidades neoproterozóicas, destacam-se o Grupo Seridó e a Formação Lavras da Mangabeira, esta última presente na área de estudo.

## 4.3. Terreno Granjeiro

Bloco arqueano situado a norte do Lineamento Patos, com idade de *ca.* 2540 Ma (Silva *et al.*, 2002), próxima à sugerida para o Grande Evento de Oxidação. Constituído por gnaisses variados e uma associação metavulcano-sedimentar de carácter exalativo interpretada como um remanescente de crosta oceânica (Vasconcelos *et al.*, 1997). As formações ferríferas ocorrem numa associação litológica típica de BIFs arqueanos, composta por xistos, quartzitos, mármore, calcissilicáticas e metacherts, além de anfibolitos, ortognaisses TTG, rochas metamáficas e ultramáficas e metatufos félsicos e máficos. Essas rochas se encontram metamorfizadas em fácies anfibolito médio a alto, decorrentes de uma evolução policíclica (Vasconcelos *et al.*, 1997).

De acordo com Angelim *et al.* (2004), o Complexo Granjeiro aflora na forma de dois blocos distintos, um nas proximidades de Lavras da Mangabeira (Ceará) e outro próximo a divisa Pernambuco-Piauí, nas proximidades da Chapada do Araripe (Figura 7). Segundo Vasconcelos *et al.* (1997), as sequências metassedimentares com BIFs do bloco cearense afloram nas proximidades dos povoados de Arrojado, Cobra, Felizardo e Granjeiro. No Piauí, estas ocorrem próximas à cidade de Curral Novo do Piauí, em especial nas redondezas das fazendas Massapê e Campo Lindo, e no *trend* NE-SW entre as comunidades Barrinha e Passagem Funda (Angelim *et al.*, 2004).

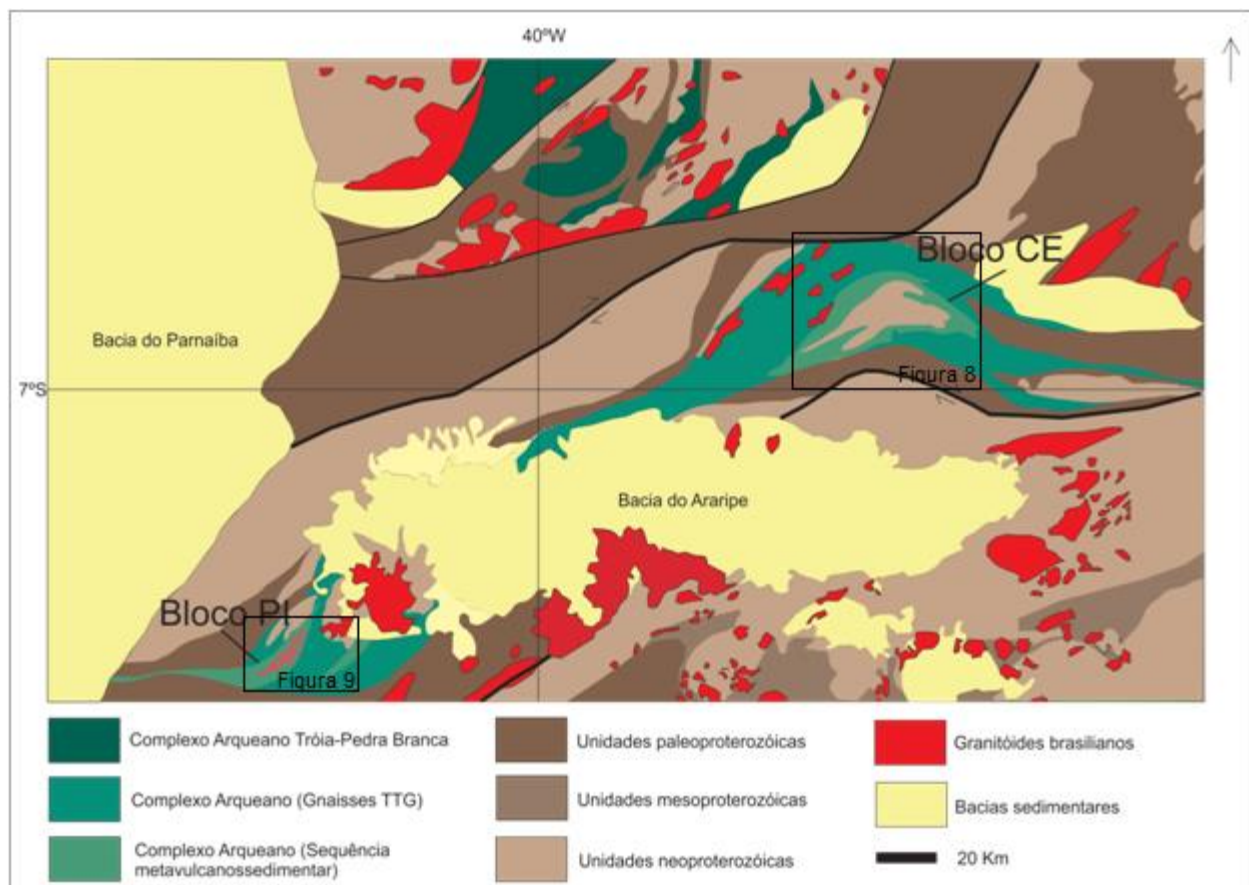


Figura 07: Blocos do Complexo Granjeiro e arredores (Angelim *et al.*, 2004).

## 5. GEOLOGIA LOCAL E PETROGRAFIA

As áreas de estudo são compostas, predominantemente, por uma sequência metavulcanossedimentar (mármore, quartzitos, formações ferríferas, metabásicas e metaultramáficas) paralelizada a gnaisses granodioríticos (A4g, Figura 08/09) e gnaisses TTG (A4γg), correspondentes às rochas do Complexo Granjeiro (2,54 Ga, Silva *et al.*, 2002).

Nas proximidades, ocorrem ainda, na área localizada no **Ceará** (Figura 08), unidades paleoproterozóicas, como a Suíte Várzea Alegre (PP2γv); ortognaisses tonalíticos, granodioríticos e migmatitos), Complexo Jaguaratama e Itaizinho (PP2j e PP2i; ortognaisses migmatizados, tonalíticos a granodioríticos, migmatitos, xistos) e Grupo Orós (PP4og, xistos e gnaisses), além da Formação Lavras da Mangabeira (neoproterozóica; NP3lm; micaxistos, filitos, quartzitos e metavulcânicas) e granitóides neoproterozóicos. As unidades fanerozóicas são compostas pelas formações Antenor Navarro (K1an; arenitos grossos e finos e conglomerados) e, principalmente, pela Formação Icó (K1ic; arenitos finos, siltitos e argilitos), ambas de ambiente de leque aluvial e fluvial entrelaçado (Angelim *et al.*, 2004).

No Piauí (Figura 09), as unidades metavulcano-sedimentares ocorrem próximas as rochas paleoproterozóicas do Grupo Ipueirinha (PPI; xistos, quartzitos, mármore, metamáficas e metaultramáficas) e do Complexo Itaizinho (PP2i; ortognaisses migmatizados, tonalíticos a granodioríticos, migmatitos e xistos), além de plútons neoproterozóicos e unidades sedimentares fanerozóicas cretáceas da Chapada do Araripe, como Formação Exu (K2e; arenito caulínico, siltito e conglomerado – ambiente fluvial entrelaçado) e Formação Santana (K1s; folhelho, calcário, marga, argilito e evaporito – ambiente marinho e estuarino) (Angelim *et al.*, 2004).

As unidades metavulcanossedimentares e as formações ferríferas do Complexo Granjeiro são detalhadas a seguir. As siglas seguem Kretz (1983).

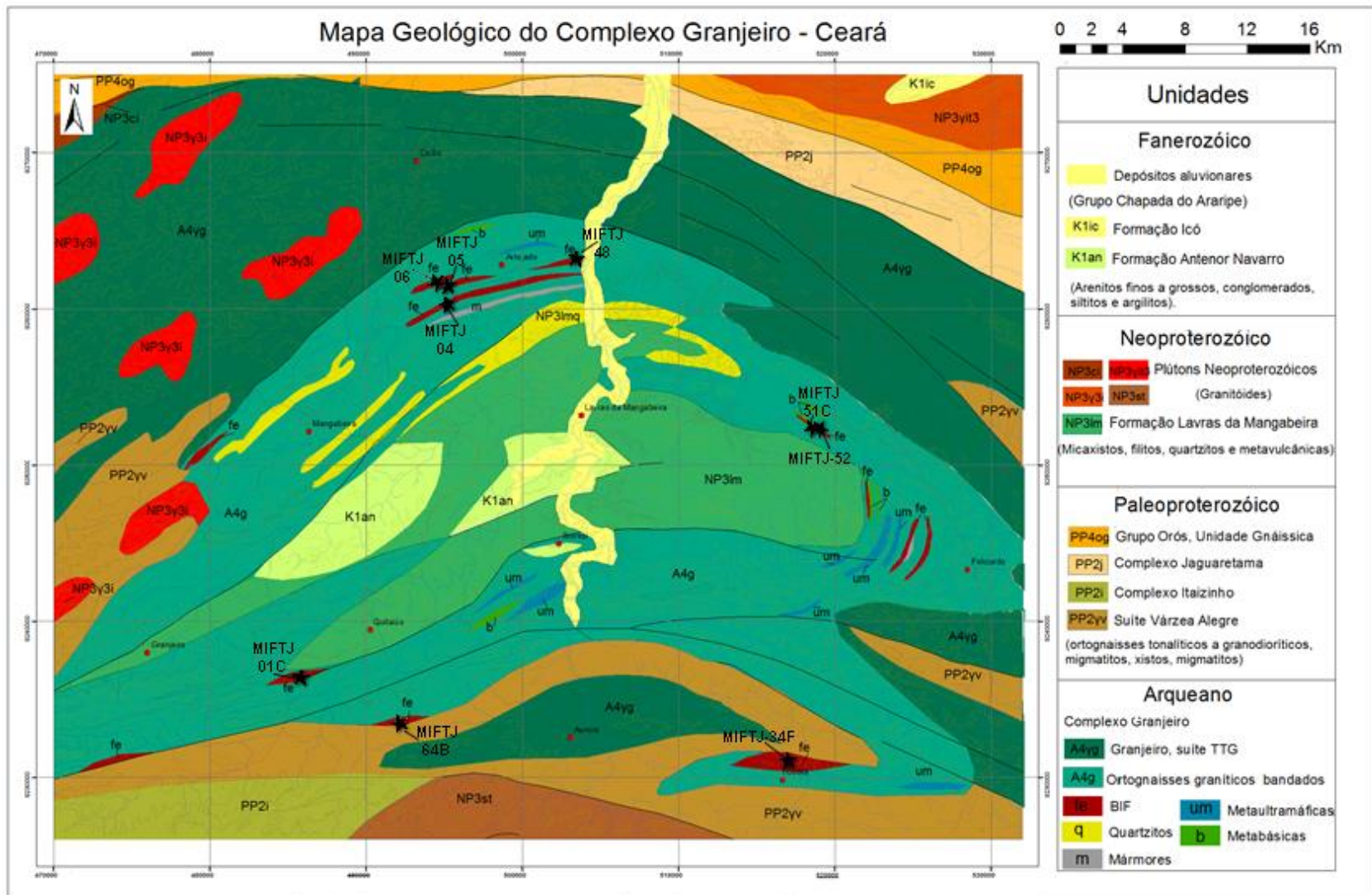


Figura 08: Mapa geológico do Complexo Granjeiro e arredores, a NE da Chapada do Araripe, estado do Ceará (modificado de Angelim *et al.*, 2004 e Vasconcelos *et al.*, 1997). As estrelas marcam a localização das amostras analisadas na geoquímica.

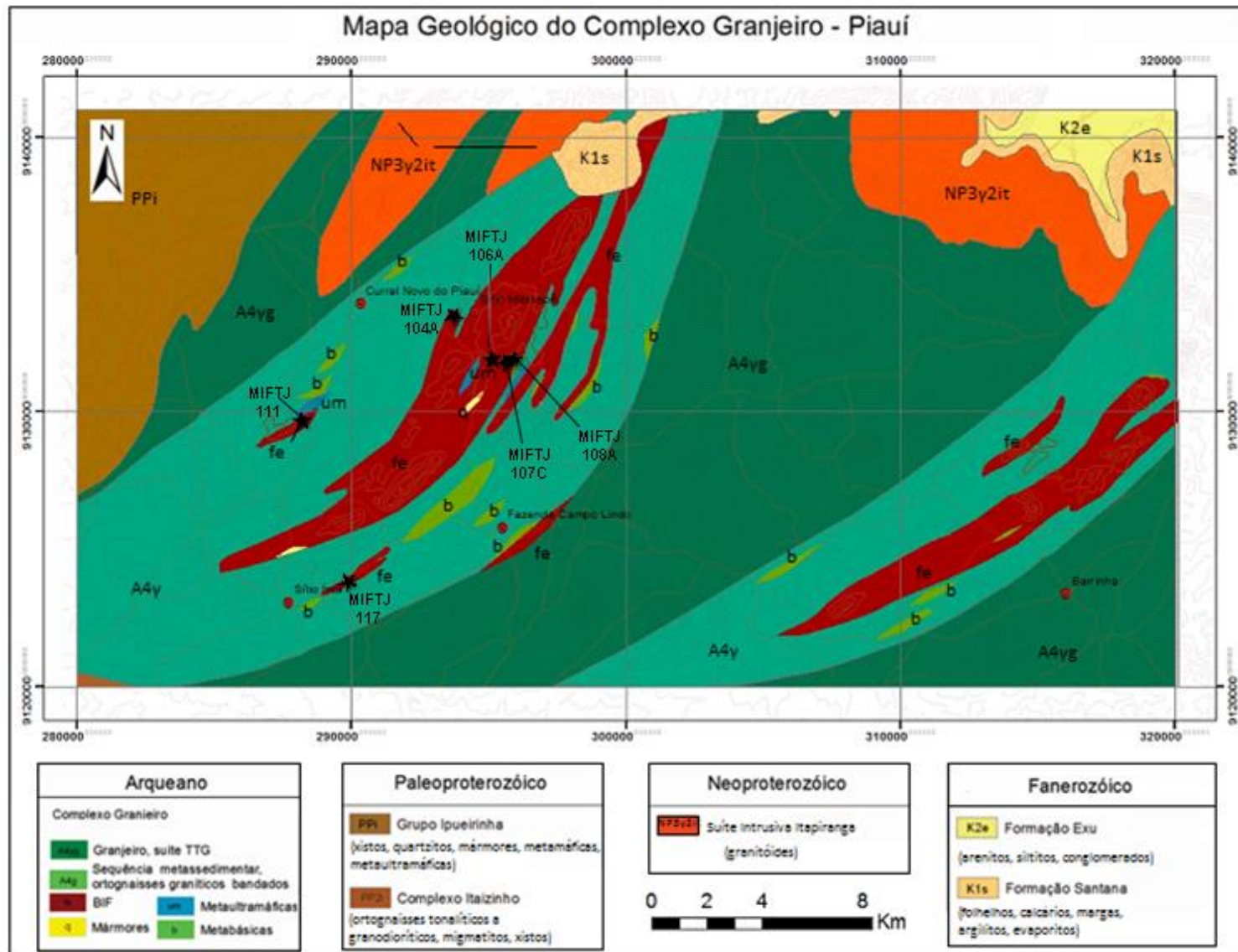


Figura 09: Mapa geológico do Complexo Granjeiro e arredores, a SW da Chapada do Araripe, estado do Piauí. (modificado de Angelim *et al.*, 2004). As estrelas marcam a localização das amostras analisadas na geoquímica.

#### 5.4. Formações ferríferas

As formações ferríferas bandadas ocorrem dispostas na forma de lentes isoladas, boudinadas, que seguem a disposição estrutural da área, localizadas normalmente próximas ao contato entre as rochas arqueanas e paleoproterozóicas. Compõem uma associação composta por ortognaisses félsicos bandados (Figura 10A), intercaladas com mármores, quartzitos, metabásicas e metaultramáficas (Figura 10B). Transicionam gradativamente ou bruscamente para os quartzitos.

As BIFs ocorrem tanto na forma de blocos quanto de afloramentos, estando os últimos mais preservados e menos alterados. No Ceará, mergulham aproximadamente 60° para norte, na região norte da área, próximo à localidade de Arrojado; 40° para oeste, a leste da área, próximo a localidade de Felizardo, e 60° para sul, ao sul da área, próximo a localidades de Cobra e Granjeiro (Figura 10C). No Piauí, onde estão as maiores lentes, ocorrem a sudeste e sul da cidade de Curral Novo do Piauí, mergulhando aproximadamente 70° para SE.

A alteração nas BIFs é variável, podendo apresentar-se intensamente oxidadas, com alteração pervasiva ou em fraturas, ou mais preservadas. Em alguns casos, há indícios de alteração hidrotermal, com fraturas preenchidas por sílica, carbonato, barita e/ou magnetita, paralelas ou truncando a foliação (Figura 10D).

Quanto às características da rocha, as BIFs apresentam coloração escura, marrom avermelhada a cinza chumbo, por vezes apresentando crosta de alteração (oxidação) de mesma cor do solo de sua área de ocorrência. Podem ser maciças a bandadas, com bandas de dimensão milimétrica (< 1 mm a 3mm) (Figura 10E), por vezes, crenuladas e/ou dobradas (Figura 10F), não sendo possível identificar a presença de meso ou macro bandas, devido à alteração superficial das rochas.

As BIFs do Complexo Granjeiro podem ser classificadas em três fácies distintas, de acordo com a classificação metamórfica.



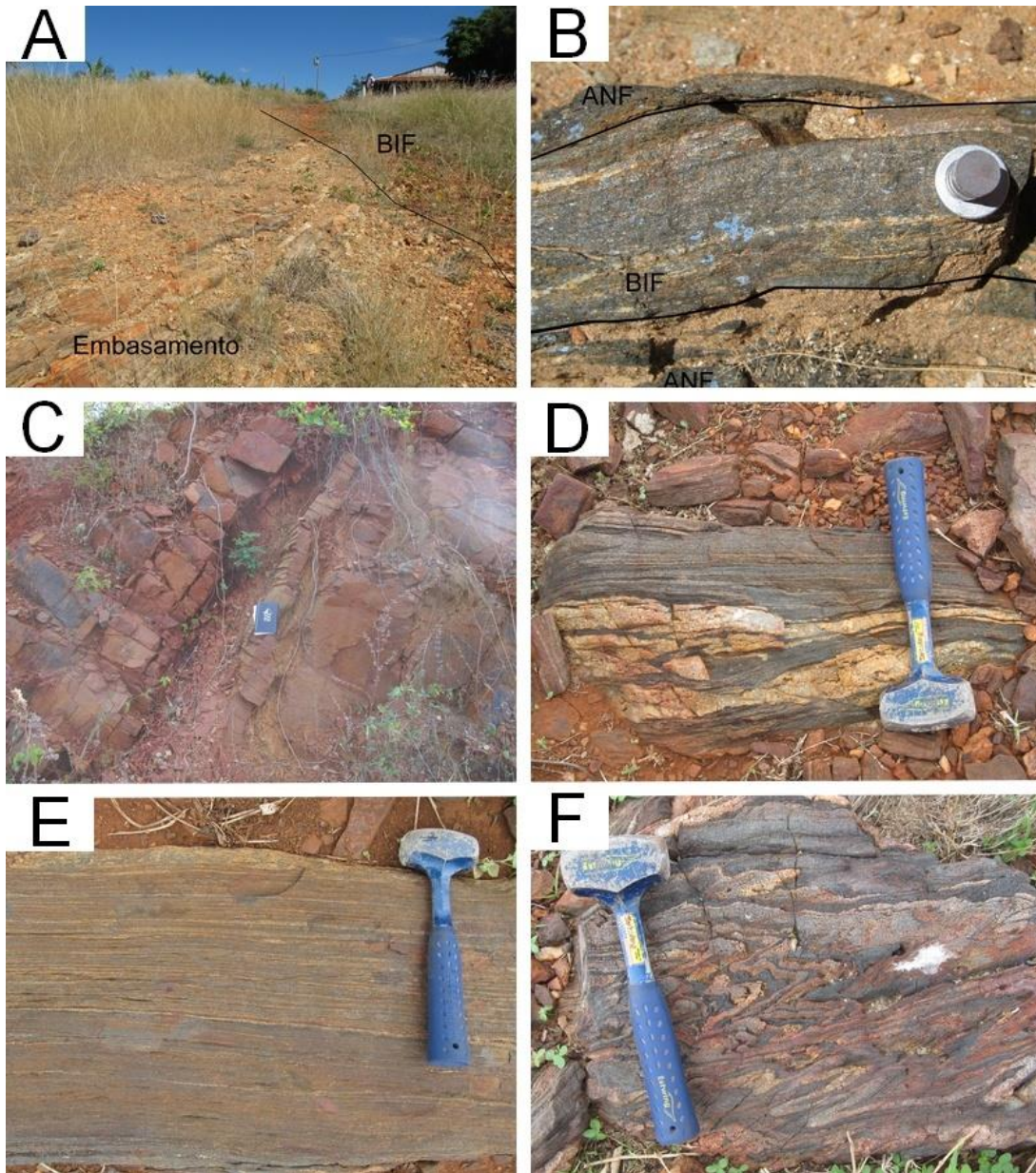


Figura 10: Aspectos de campo das formações ferríferas do Complexo Granjeiro. A) Contato lateral entre o gnaíse granodiorítico e a BIF (MIFTJ-51); B) Contato entre BIF e metabásica (MIFTJ-04); C) Afloramento de BIF com mergulho acentuado (148/56)(MIFTJ-01); D) Veios de quartzo injetado concordantes com o acamamento (MIFTJ-108); E) Bandamento milimétrico com alternância de níveis ricos em minerais de ferro (cinza) e sílica (claro) (MIFTJ-108); F) Dobras apertadas com vergência para leste (MIFTJ-108).

### 5.1.1 Grunerita meta-BIF

As formações ferríferas classificadas como **grunerita meta-BIF** são as mais abundantes tanto no Piauí quanto no Ceará e são caracterizadas pela abundância de anfibólios, em especial, o mineral metamórfico grunerita. (Figura 11A). São magnéticas, apresentam microbandas milimétricas (1-2 mm), pouco definidas e descontínuas. As bandas

são compostas de níveis alternantes de óxido de ferro (principalmente magnetita) em associação com grunerita e actinolita, e níveis mais ricos em quartzo (Figura 11B).

Os cristais de quartzo compõem, em média, 38% da rocha, podendo apresentar valores que variam de 32 a 50%. São anédricos e de granulação fina (<0,5mm), frequentemente equigranulares, com extinção ondulante incipiente, lamelas de deformação, contato suturado e, por vezes, contatos poligonais a 120° (Figura 11C). Ocorrem frequentemente na forma de níveis anastomosados a fitados.

Os cristais de magnetita, por sua vez, correspondem a cerca de 40% da rocha, podendo variar de 25 a 45%. São anédricos a subédricos, predominantemente xenomórficos, por vezes esqueletais, apresentando granulação de menos de 1 mm até cerca de 1 cm, sendo mais comuns os grãos em torno de 2 a 4 mm (Figura 11D, 11E). Encontram-se orientados e alongados segundo a foliação e em níveis, normalmente associados à grunerita (Figura 11F). Podem ocorrer bastante preservados, mas por vezes são intensamente alterados por hidróxidos de ferro, como goetita, ou apresentam martitização. Micro inclusões de Cu e Zn nativos e calcopirita foram encontradas com auxílio do MEV na amostra MIFTJ-64B.

Os cristais de grunerita, anfibólio rico em ferro, compõem cerca de 21% da rocha, com valores variando de 7 a 40%. São incolores a levemente amarelados ou esverdeados, pleocróicos, com forte clivagem diagonal e macla polissintética. São anédricos, xenomórficos, de granulação semelhante a da magnetita, definindo uma textura nematoblástica na rocha. Podem apresentar bordas de reação compostas por actinolita (Figura 11G), além de alteração para clorita e/ou hidróxidos de ferro, preferencialmente ao longo das clivagens e maclas. Pode ocorrer também como exsolução na actinolita.

A actinolita, por fim, apresenta coloração mais esverdeada que a grunerita, compondo de 1 a 10% da rocha. Além de substituir a grunerita, também pode ser o único anfibólio na rocha, provavelmente tendo substituído toda a grunerita pré-existente, compondo, nestes casos, até 20% da rocha.

Verifica-se também a presença esporádica de monazita, apatita (Figura 11H), xenotímio, barita e zircão (Tabela 1), devendo-se, assim, ter atenção aos resultados da

geoquímica de elementos traço e terras raras, que podem ser influenciados pela grande quantidade desses minerais em algumas amostras (Bowins & Crocket, 2011).

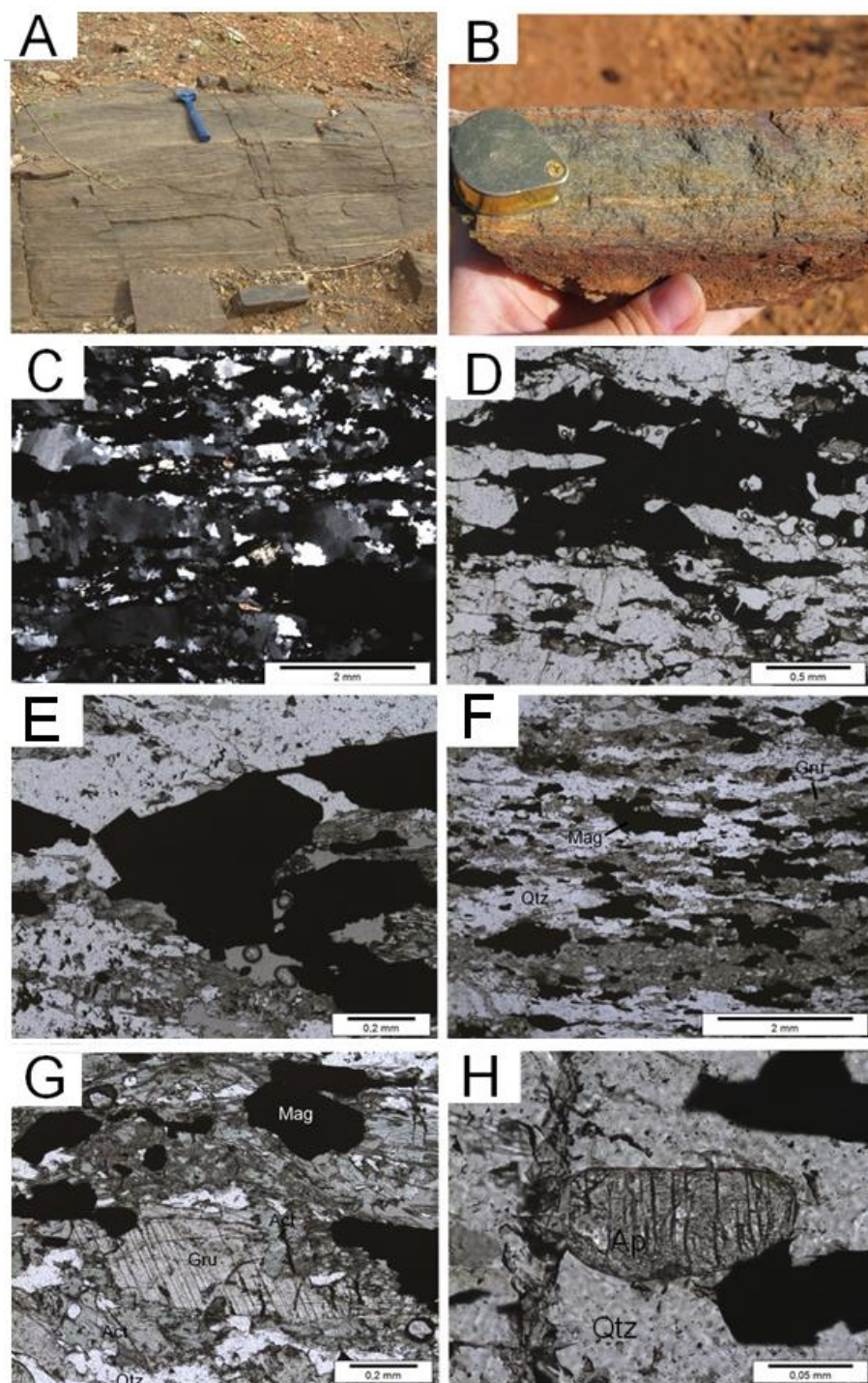


Figura 11: Aspectos petrográficos das grunerita meta-BIFs. A) Modo de ocorrência dos afloramentos da BIF tipo A (MIFTJ 168); B) BIF com microbandas de coloração esverdeada, evidenciando a alta quantidade de anfibólios (MIFTJ-64); C) Níveis descontínuos de magnetita e grunerita intercalado com níveis ricos em quartzo com bandas de deformação e extinção ondulante (MIFTJ-09B); D) Cristais anédricos de

magnetita, alongados segundo a foliação (MIFTJ-01C); E) Cristal subédrico de magnetita mostrando faces retas, sugerindo uma segunda geração (MIFTJ-111); F) Associação de magnetita com grunerita nos níveis mais ricos em ferro (MIFTJ-111)H) Substituição de grunerita por actinolita (verde) (MIFTJ-111); Cristal de apatita incluso no quartzo (MIFTJ-111).

### **5.1.2. Magnetita (ou hematita) meta-BIF**

O segundo tipo de BIF, composta predominantemente por óxidos de ferro, pode ser classificada como magnetita meta-BIF ou hematita meta-BIF, a depender do óxido dominante. É encontrado somente no Piauí, comumente em cristas de morros (Figura 12A). Apresenta microbandas milimétricas a centimétricas, por vezes retilíneas, bem definidas, de contato brusco, compostas de níveis alternados de hematita e/ou magnetita e quartzo com inclusões de hematita/goetita (Figura 12B, C).Quantidades subordinadas de grunerita e barita podem ser encontradas em algumas rochas (Figura 12D).

A sílica, que compõe 48 a 83% da rocha, ocorre de duas formas: i) cristais de quartzo (14 a 50%), de granulação variável, subédricos a anédricos, com extinção ondulante e contato suturado eventual, podendo ocorrer em níveis compostos somente por quartzo ou com certa quantidade de óxido de ferro ou; ii) quartzo criptocristalino de hábito radial (2 a 64%) repleto de inclusões de óxidos e hidróxidos de ferro, como hematita e goetita, responsável por sua coloração avermelhada (Figuras 12E, F).

Os óxidos de ferro, que compõe 16 a 48% da rocha (hematita e magnetita), predominantemente ocorrem de forma anédrica, xenomórfica, podendo apresentar-se orientados segundo a foliação (Figura 12G). Seus cristais compõem cerca de 60 a 70% dos níveis em que predomina. Micro inclusões de ferro nativo foram encontradas na amostra MIFTJ-117C.

Como mineral acessório tem-se o anfibólio grunerita, euédrico a subédrico, alongado segundo a foliação em finos níveis isolados (Figura 12H),além de um cristal de microclínio, provavelmente secundário. Veios de barita ocorrem paralelos a foliação.

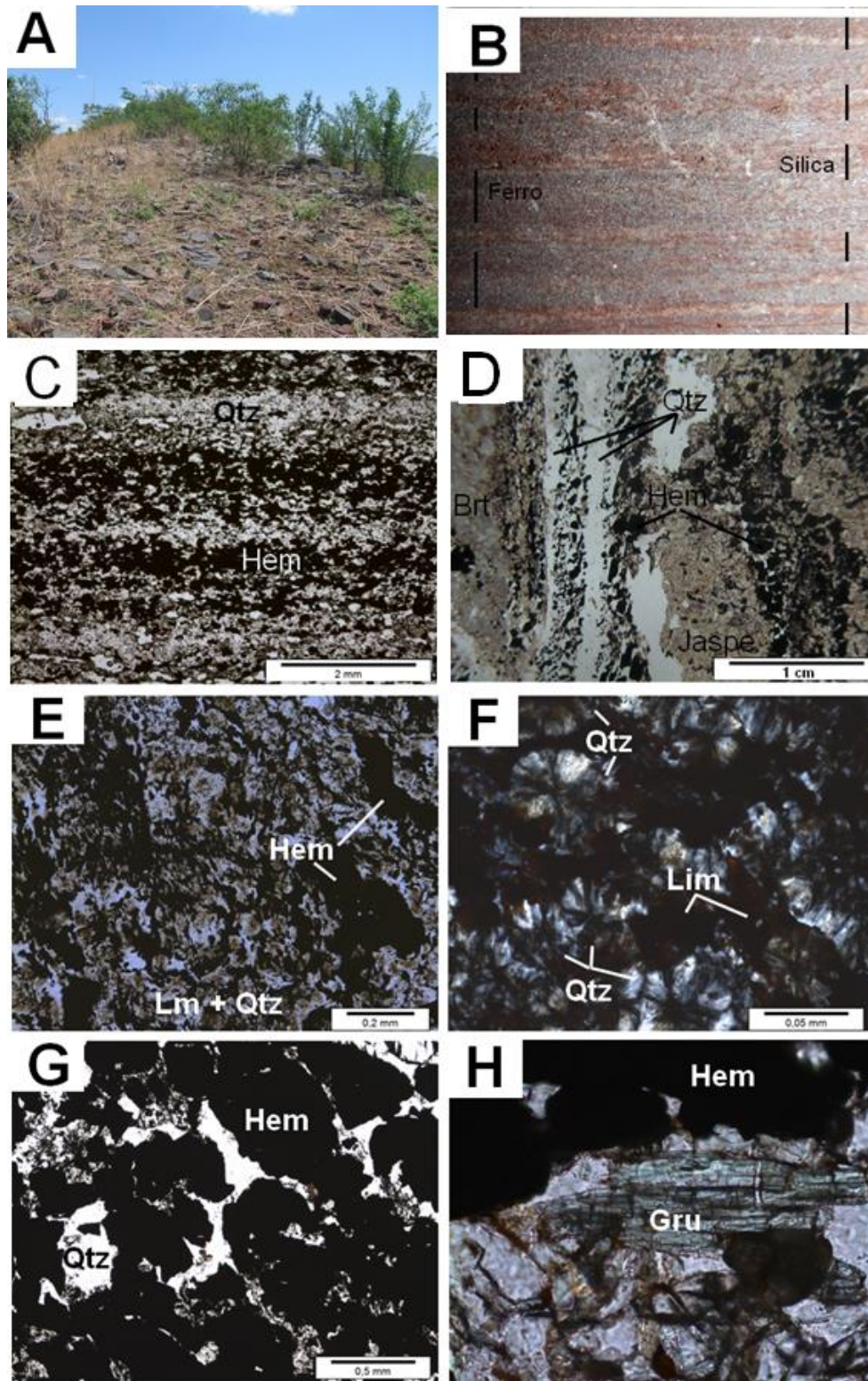


Figura 12: Aspectos petrográficos das magnetita/hematita meta-BIFs. A) Ocorrência predominante das BIFs na crista de morros (MIFTJ-178); B) Aspecto macroscópico da alternância de níveis ricos em sílica e ferro (MIFTJ-107C); C) Alternância de microbandas em nível microscópico, mostrando contato brusco (MIFTJ-178); D) Nível de barita paralelo às microbandas de ferro e sílica (MIFTJ-107C); E) Detalhe da microbanda

de quartzo radial, com as inúmeras inclusões de hematita e limonita (MIFTJ-117C); F) Sílica com hábito radial com inclusões de hematita e limonita (MIFTJ-107C); G) Cristais anédricos de hematita em contato com quartzo (MIFTJ-107C); H) Grunerita em fino nível orientado segundo à foliação (MIFTJ-178).

### 5.1.3. Granada meta-BIF

Por fim, o terceiro tipo de formação ferrífera, classificado como **granada meta-BIF**, ocorre somente no Ceará, *in situ* e em blocos. A rocha tem coloração escura acizentada, com estrutura maciça ou bandamento incipiente (Figura 13A), sendo composta por magnetita, quartzo, granada e anfibólio, além de conter uma matriz manganésifera e nódulos de manganês (Figura 13B).

A magnetita corresponde a 15 a 25% da rocha, com seus cristais menores que 1 mm ocorrendo de forma anédrica entre os grãos de granada, sendo também associado à grunerita (Figura 13C,D,E). Análises EDS mostram traços de Mn em sua composição, provavelmente substituindo o Fe na estrutura, além de inclusões de ilmenita.

A granada, que compõe 30 a 50% da rocha, descreve uma textura porfiroblástica, por vezes poiquiloblástica e sem orientação definida (Figura 13F). Os cristais tem entre 0,3 mm a 3 mm, podendo chegar a ser centimétricos, são anédricos e encontram-se envoltos por uma matriz composta por grunerita, actinolita e magnetita. As inclusões na granada são compostas por quartzo, apatita, grunerita e magnetita. Análises semi-quantitativas EDS mostram a granada sendo composta por Al (9,04%), Ca (3,95%), Fe (8,78%), Mn (20,93%), O (40,98%) e Si (16,32%), próxima a composição da calderita  $((\text{Mn}^{2+}, \text{Ca})_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2(\text{SiO}_4)_3)$ .

Por sua vez, a grunerita (16 a 45%), componente da matriz da rocha, apresenta cristais anédricos de granulação muito fina (< 0,5 mm). Também se detectou por análises EDS traços de Mn em sua composição, além de Ca, o que sugere o início de uma alteração para actinolita. Encontra-se intensamente alterada por hidróxidos de Fe e Mn, que juntamente com o anfibólio, compõem a matriz da rocha.

A quantidade de quartzo é baixa, 5 a 9% e, em menores quantidades, ocorre xenotímio, com traços de Ca, Nd e La, detectados por EDS.

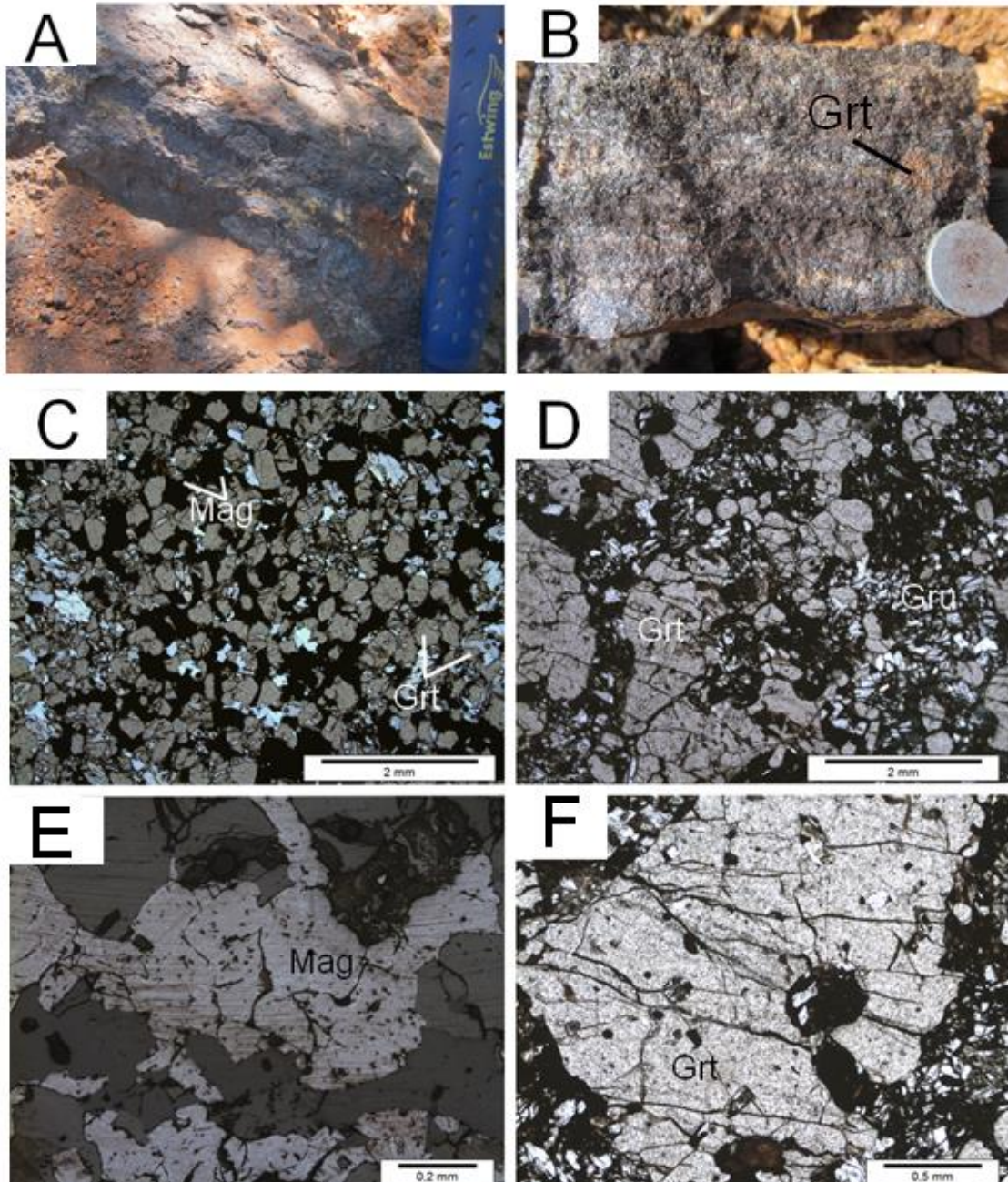


Figura 13: Aspectos petrográficos da granada meta-BIF. A) Afloramento de granada meta-BIF evidenciando coloração mais escura e acizentada dessas rochas em relação às BIFs de outras fácies; B) Granada meta-BIF com porfiroblasto de granada e coloração característica da presença de manganês; C) Cristais de magnetita e grunerita sem orientação preferencial (MIFTJ-05); D) Porfiroblastos de granada envoltos em matriz de grunerita, magnetita e quartzo (MIFTJ-06); E) Magnetita anédrica em luz refletida (MIFTJ-05); F) Porfiroblasto de granada com textura poiquiloblástica (MIFTJ-06).

Tabela 01: Mineralogia das BIFs por amostra (X: abundante; x: subordinado; -: traço).

| Grunerita Meta-BIF                 | Qz | Mag | Hem | Gru | Act | Hb | Chl | Ap | Mon | Xen | Grt | Zr | Bar | Ep |
|------------------------------------|----|-----|-----|-----|-----|----|-----|----|-----|-----|-----|----|-----|----|
| MIFTJ-01C                          | X  | X   |     | X   |     |    | -   | x  |     |     |     |    |     |    |
| MIFTJ-09B                          | X  | X   |     | X   |     |    |     |    |     |     |     |    |     |    |
| MIFTJ-34D                          | X  | X   |     | X   | x   |    | -   | x  | -   |     |     |    |     |    |
| MIFTJ-34F                          | X  | X   |     | X   |     |    | -   | x  |     |     |     |    |     |    |
| MIFTJ-48                           | X  | X   |     | X   |     |    |     | x  | -   |     |     |    |     |    |
| MIFTJ-51C                          | X  | X   |     | X   |     |    |     |    |     |     |     |    |     |    |
| MIFTJ-52                           | X  | X   |     | X   |     |    |     | x  |     |     |     |    |     |    |
| MIFTJ-64                           | X  | X   |     | X   |     |    |     |    | -   |     |     |    |     |    |
| MIFTJ-67A                          | X  | X   |     | X   | x   |    |     | x  |     |     |     |    | -   |    |
| MIFTJ-104                          | X  | X   |     | X   |     |    |     | x  |     |     |     |    |     | -  |
| MIFTJ-108A                         | X  | X   |     | X   |     |    |     | x  |     |     |     |    |     |    |
| MIFTJ-111                          | X  | X   |     | X   | x   |    |     | x  | -   |     |     | -  | -   |    |
| MIFTJ-156                          | X  | X   |     | X   | x   |    |     |    |     |     |     |    |     |    |
| <b>Magnetita/Hematita Meta-BIF</b> |    |     |     |     |     |    |     |    |     |     |     |    |     |    |
| MIFTJ-107C                         | X  | X   | x   | -   |     |    |     |    |     |     |     |    |     | x  |
| MIFTJ-117                          | X  | X   | X   |     |     |    |     |    |     |     |     |    |     |    |
| MIFTJ-146                          | X  | X   | x   |     |     |    |     |    |     |     |     |    |     |    |
| MIFTJ-178                          | X  | x   | X   | -   |     |    |     |    |     |     |     |    |     |    |
| <b>Granada Meta-BIF</b>            |    |     |     |     |     |    |     |    |     |     |     |    |     |    |
| MIFTJ-05                           | X  | X   |     | X   |     |    |     |    |     |     | -   | X  |     |    |
| MIFTJ-06                           | X  | X   |     | X   | x   |    | -   |    |     |     | -   | X  |     |    |

## 5.2. Metabásicas

As rochas metabásicas ocorrem em contato direto com as BIFs, metaultramáficas e, ainda, em meio a níveis no gnaiss bandado (Figura 14A), em contato paralelo ou discordante. As metabásicas da área são classificadas como metabasaltos e metagabros.

Os metabasaltos são rochas melanocráticas de coloração azulada a esverdeada, estrutura maciça a foliada e granulação fina a muito fina, podendo conter textura nematoblástica dada pelos anfibólios (Figura 14B). Sua matriz é composta



predominantemente por plagioclásio e anfibólio, podendo conter ainda bolsões milimétricos a centimétricos de epidoto secundário. Pode apresentar alterações ferríferas, com presença de magnetita em planos de fratura.

Os metagabros, por sua vez, são rochas mesocráticas que ocorrem predominantemente na forma de blocos arredondados e, menos frequentemente na forma de afloramentos. Apresentam estrutura maciça e textura granoblástica, além de granulação média a grossa (1 mm a 4 mm) (Figuras 14C,D), podendo apresentar foliação incipiente. Encontram-se em associadas aos metabasaltos, formações ferríferas e metaultramáficas, porém em um contexto mais distal das BIFs.

Em relação à composição mineralógica, ambas as rochas apresentam muitas semelhanças, diferenciando-se em relação a estruturas, texturas e granulação. Assim, optou-se por descrevê-las microscopicamente de forma unificada.

Os anfibólitos correspondem ao mineral dominante em ambas as rochas (68 a 83%), representado por hornblenda e/ou actinolita. A hornblenda, de coloração verde escura, e a actinolita, de coloração verde clara, apresentam cristais subédricos, na forma de agulhas ou placas. Em alguns níveis, a actinolita pode apresentar maior granulação e não envolver plagioclásio, mas em sua maioria compõe uma textura blasto-ofítica na rocha, além da textura nematoblástica nos metabasaltos e nos metagabros mais deformados (Figura 14E).

Nos metabasaltos, o plagioclásio (15 a 30%) é anédrico e intensamente alterado para sericita ou epidoto (Figura 14F), enquanto nos metagabros, apresenta inúmeras inclusões de epidoto e clinozoisita, com aspecto vermiforme (Figura 14G,H).

Como minerais traço tem-se titanita (anédrica, envolvida pela foliação), quartzo, monazita, magnetita (envolta por titanita), apatita (como inclusão no anfibólio), zircão e carbonato.

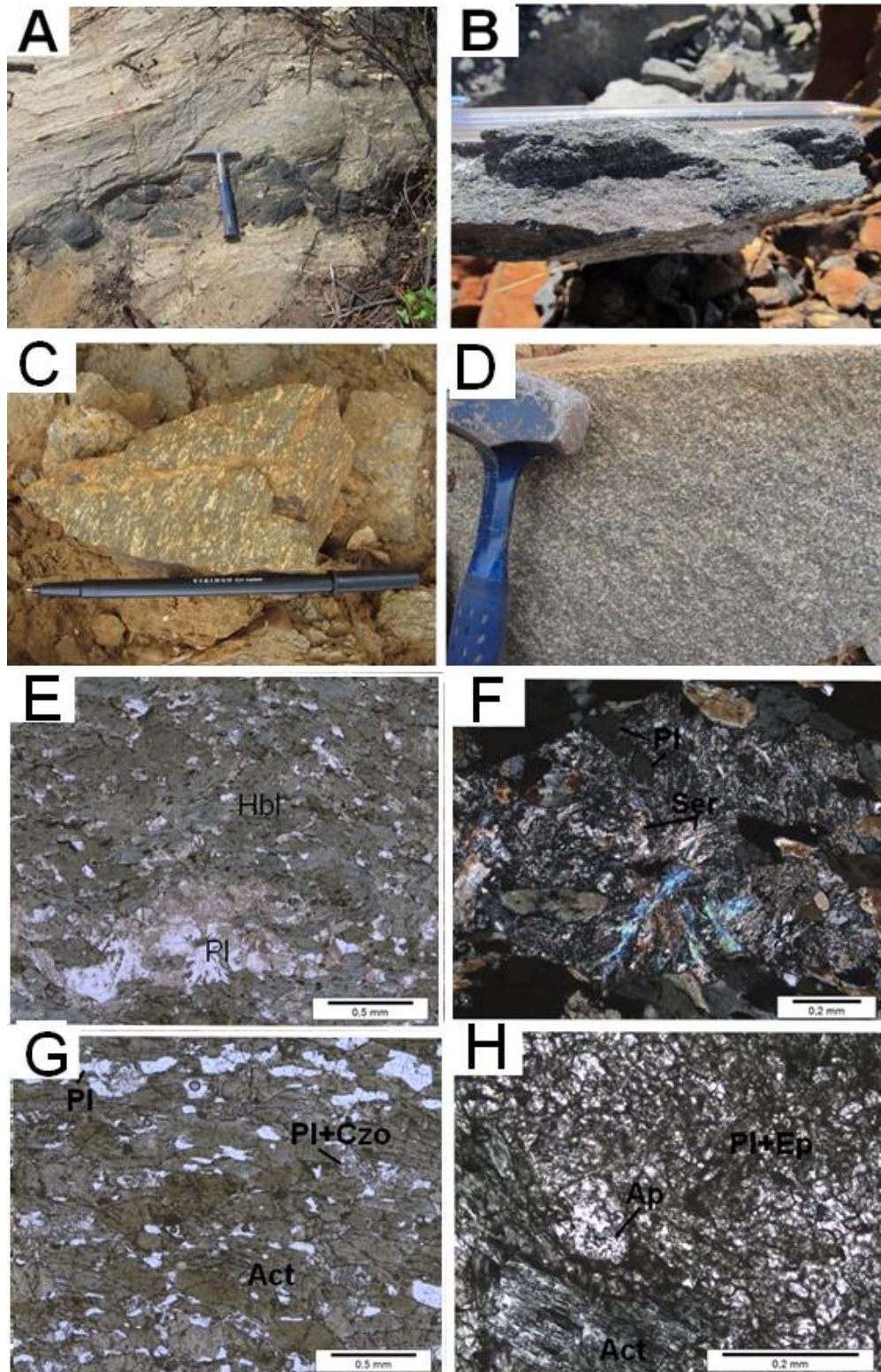


Figura 14: Aspectos petrográficos das rochas metabásicas. A) Metabasilto intercalado no gnaiss bandado (MIFTJ-76); B) Metabasilto com foliação muito fina (MIFTJ-49); C) Metagabro em detalhe, mostrando minerais identificáveis a olho nu (anfíbólio e plagioclásio) e leve orientação (MIFTJ-121); D) Metagabro isotrópico, com estrutura maciça e textura granoblástica (MIFTJ-205); E) Hornblenda envolvendo bolsões de

plagioclásio em processo de sericitização (MIFTJ-04M); F) Plagioclásio intensamente sericitizado (MIFTJ-70C); G) Metagabro com actinolita e plagioclásio com exsolução de clinozoisita (MIFTJ-109); H) Alteração de plagioclásio por epidoto em metagabro (MIFTJ-121).

### **5.3. Metaultramáficas**

Rocha de coloração escura, esverdeada, que ocorre na forma de lentes decimétricas a métricas, podendo chegar a apresentar algumas dezenas de metros de espessura (Figura 15A). Apresentam-se intercaladas na sequência do gnaiss bandado e associadas às rochas metabásicas e formações ferríferas (Figura 15B). Apresentam nível de hidrotermalismo variável, podendo conter desde precipitações de óxido de ferro ao longo de fraturas até grossas carapaças magnéticas (Figura 15C, D). Em casos extremos, a alteração da ultramáfica e seu enriquecimento em ferro pode levar a total transformação da rocha, devendo-se cuidar para não interpretá-las como formações ferríferas de origem oceânica.

As rochas ultramáficas apresentam foliação acentuada, com textura nematoblástica ou decussada definida pelo anfibólio, e granulação fina a grossa, sendo compostas principalmente de actinolita-tremolita e talco. Biotita ocorre em menores quantidades.

A tremolita compõe mais de 90% da rocha e encontra-se alterada parcial ou totalmente por actinolita (Figura 15E). Os cristais são subédricos, podendo atingir até 1 cm. Apresenta textura decussada (Figura 15F) e pode conter talco entre o contato dos cristais.

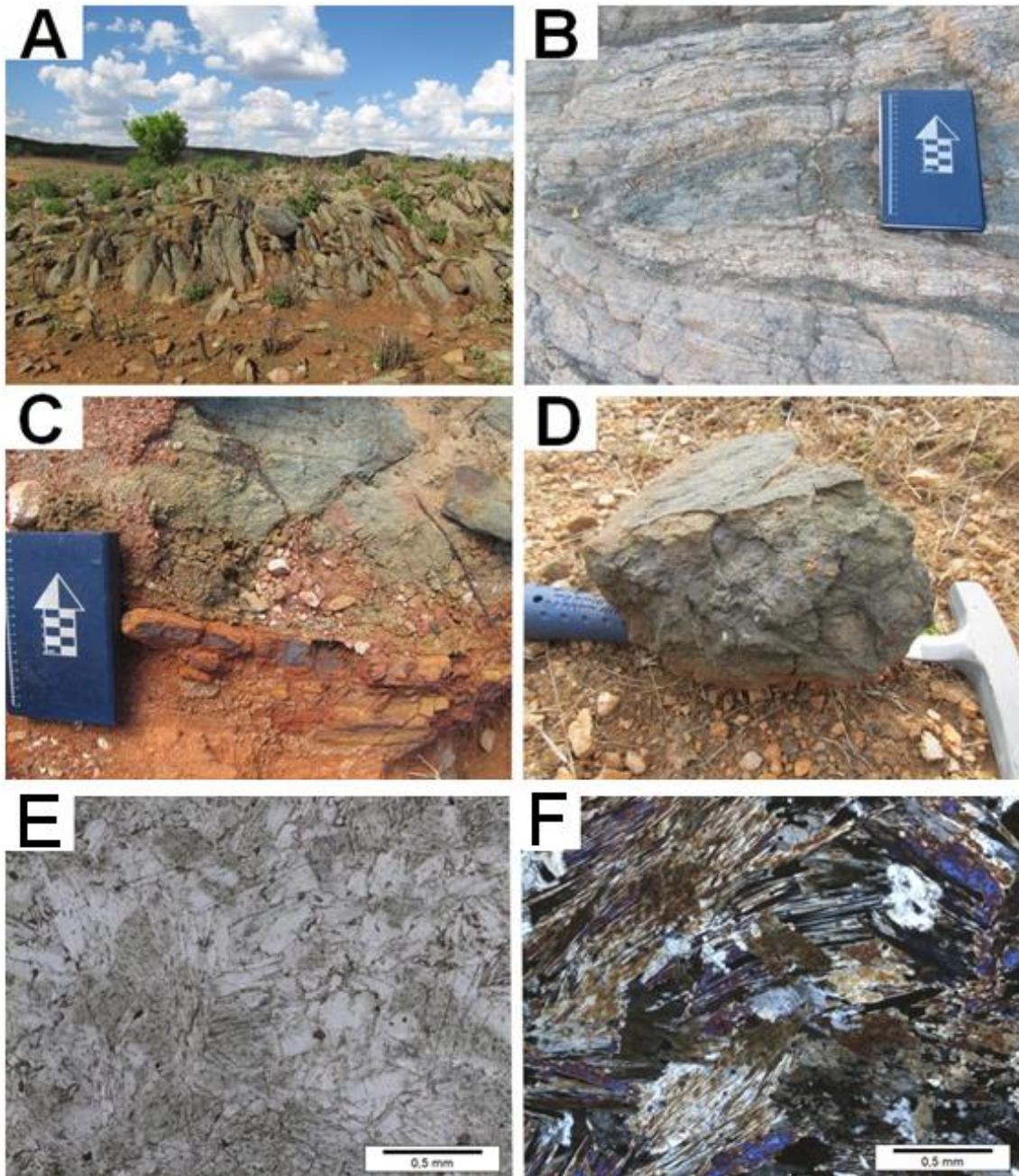


Figura 15: Aspectos petrográficos das rochas metaultramáficas. A) Grande lente de rochas ultramáficas com mergulho acentuado (MIFTJ-193); B) Metaultramáfica intercalada ao gnaiss bandado (MIFTJ-29); C) Carapaça de magnetita gerada nos limites da rocha metaultramáfica (MIFTJ-91); D) Em cinza, alteração por magnetita nos planos de fratura das rochas metaultramáficas (MIFTJ-15). E) Actinolita (verde) substituindo a tremolita (MIFTJ-76); F) Textura decussada da actinolita-tremolita (MIFTJ-76).

#### 5.4. Mármore

O mármore é encontrado na forma de blocos ao norte da área localizada no Ceará, em regiões de extração para confecção de cal (Figura 16A).

Rocha de coloração clara, com níveis centimétricos alternantes de coloração branca e acizentada, refletindo, respectivamente, menor e maior quantidade de matéria orgânica (grafita) na rocha (Figura 16B). Pode apresentar-se em diferentes graus de recristalização, sendo composta, em sua maioria, por calcita. Apresenta também quantidades subordinadas de grunerita, diopsídio, pirita e grafita, além de epidoto.

A calcita, que corresponde a 99% da rocha, apresenta-se como cristais subédricos, equigranulares, com cerca de 0,5 mm a 1 mm (Figura 16C). Nos níveis com presença de grafita, a granulação aumenta consideravelmente, com cristais apresentando cerca de 3 mm. O 1% restante é constituído por epidoto ( $< 0,3\text{mm}$ ) (Figura 16D), grunerita muito alterada (1 mm) (Figura 16E) e diopsídio, além de massas de grafita e cristais de pirita isolados (Figura 16F).

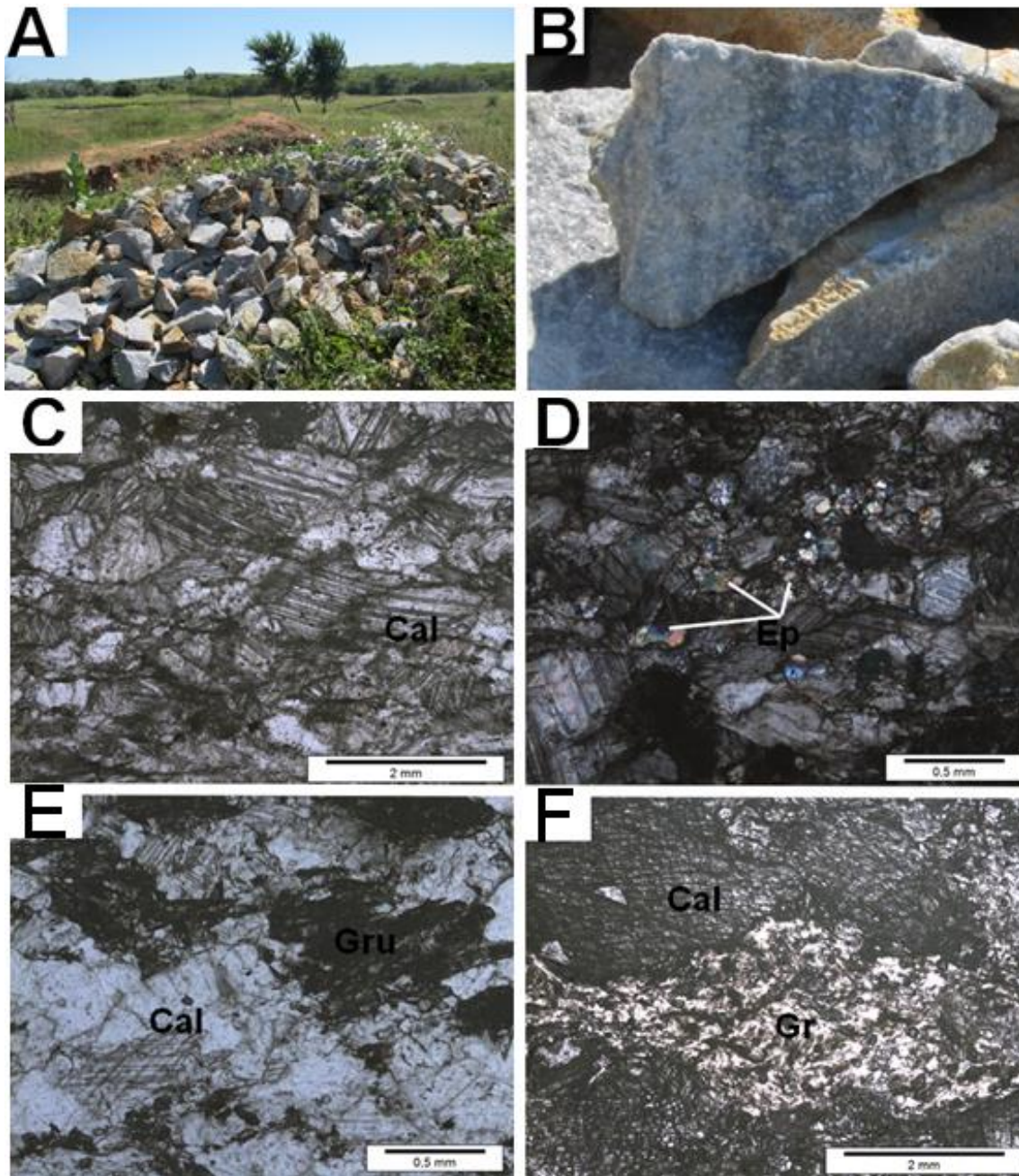


Figura 16: Aspectos petrográficos do mármore. A) Área de extração de cal, onde foram encontrados os blocos analisados (MIFTJ-19); B) Níveis de coloração variável: as porções mais escuras apresentam maior quantidade de matéria orgânica (grafita) (MIFTJ-19); C) Cristais de calcita subédricos são o principal mineral desta rocha (MIFTJ-18); D) Cristais de epidoto no mármore (MIFTJ-18); E) Grunerita alterada (MIFTJ-18); F) Grafita, presente nos níveis mais escuros e de granulação mais grossa (MIFTJ-19).

## 5.5. Quartzitos

Rocha de coloração clara, maciça a finamente bandada, contendo quantidades variáveis de ferro e gradando para formação ferrífera. Ocorre na forma de afloramentos e blocos, alguns bastante alterados por eventos secundários, apresentando nódulos de sílica amorfa em cavidades. Por vezes apresenta alternância entre níveis de sílica pura e sílica com inclusões de óxido de ferro.

O quartzito é composto por cerca de 85 a 95% de quartzo com extinção ondulante e contato suturado, além de lamelas de deformação e incipientes subgrãos (Figura 17A). No geral, ocorrem levemente recristalizados segundo a foliação. A mica fucsita, de coloração verde pálida, corresponde ao segundo mineral mais abundante da rocha, com cerca de 3 a 13%. Apresenta-se na forma de porfiroblastos (até 2 mm) ou lamelas alongadas, muito finas a finas, com textura lepidoblástica e, por vezes, como mica-fish (Figura 17B,17C).

Como minerais acessórios, compondo os últimos 2%, foram identificados no microscópio ótico e eletrônico (MEV-EDS) os seguintes minerais: óxido de ferro, cromita aluminosa euédrica ( $\text{Fe}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ ) (Figura 17D), turmalina, cianita cromífera ( $(\text{Al},\text{Cr})_2\text{SiO}_5$ ), estauroлита fibrosa, mica rosa, zircão, rutilo, monazita e limonita.

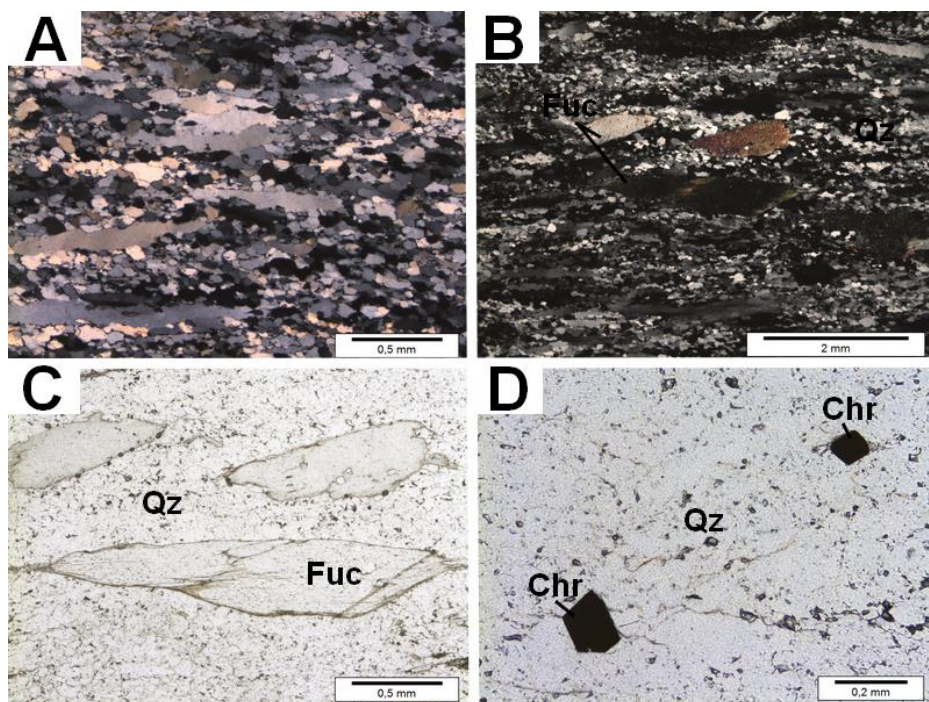


Figura 17: Aspectos microscópicos do quartzito. A) Cristais de quartzo deformados e estirados segundo a foliação (MIFTJ-114C); B) Lamelas de fucsita descrevendo textura lepidoblástica (MIFTJ-114C); C) Mica-fish de fucsita (MIFTJ-114C); D) Cristais euédricos de cromita (MIFTJ-114C).

## **5.6. Ortognaisses graníticos a granodioríticos**

O ortognaisse granodiorítico é a rocha mais abundante em ambas as áreas de estudo. Não costuma formar lajedos ou afloramentos muito extensos, sendo visível em cortes de estrada e em planta (Figura 18A).

O gnaisse apresenta coloração clara, granulação média, apresentando variação entre bandas félsicas de composição granítica a granodiorítica, compostas por quartzo, plagioclásio e K-feldspato, e bandas mais máficas, com presença de biotita e anfibólio (Figura 18B). O bandamento é centimétrico a decamétrico, com contato brusco entre as bandas, que podem estar intensamente dobradas ou apresentarem foliação milonítica (Figura 18C, 18D). Apresenta ainda, intercalado as suas bandas, níveis metabásicos e lentes de rochas metaultramáficas, sendo que o primeiro pode ser visto em contato paralelo a angular com a encaixante.

A rocha apresenta ainda injeções de material quartzo-feldspático e fitas de quartzo. No Ceará, apresenta maior grau de alteração intempérica.



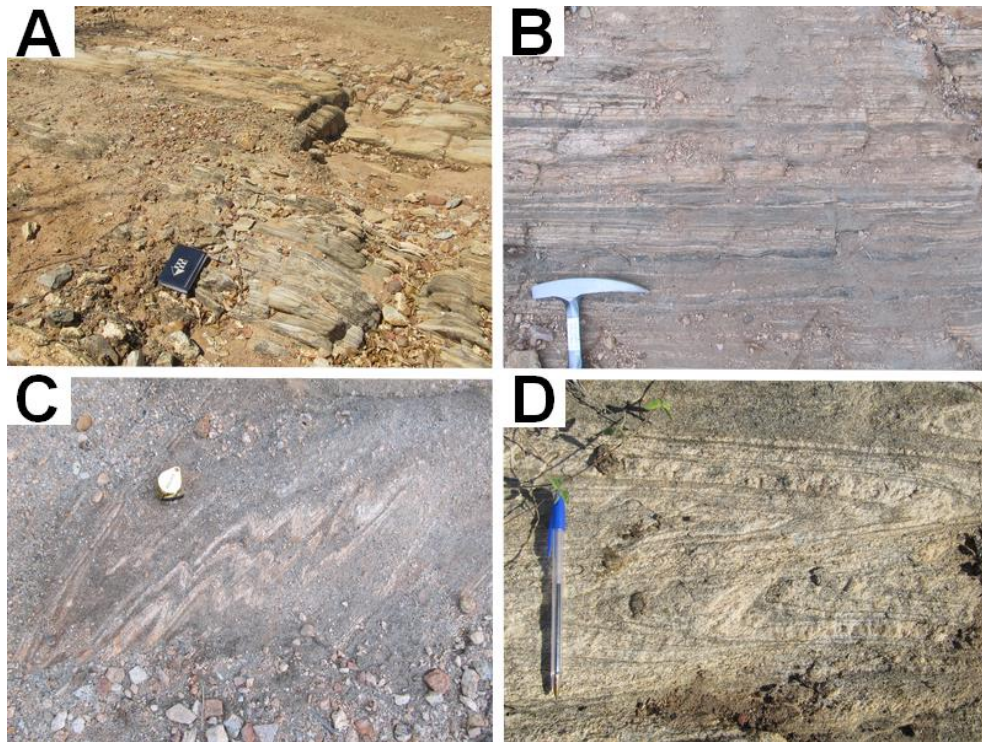


Figura 18: Aspectos de campo do ortogneisse. A) Modo de ocorrência do gnaisse (MIFTJ-102); B) Alternância de bandas félsicas e máficas (MIFTJ-14); C, D) Deformação intensa do embasamento, com dobras apertadas a isoclinais transpostas (MIFTJ-14, 27).



## 6. GEOQUÍMICA

O estudo geoquímico das formações ferríferas bandadas e das metavulcânicas associadas foi realizado com o objetivo de i) auxiliar na classificação das rochas do Complexo Granjeiro e na definição de seus protólitos; ii) identificar as possíveis fontes componentes das formações ferríferas bandadas; iii) determinar a ocorrência de processos sin ou pós deposicionais que possam ter atuado sobre essas rochas; iv) fornecer informações acerca das condições ambientais no momento da deposição das BIFs e; v) auxiliar na determinação do ambiente deposicional e tectônico em que foram depositadas. As amostras foram coletadas nas porções menos alteradas dos afloramentos, evitando-se áreas muito intemperizadas e com presença de veios e fraturas. As análises foram realizadas em Fluorescência de Raio X e ICP-MS para elementos maiores, traços e terras raras (Tabelas 2 e 3) e, a partir dos resultados obtidos foram calculadas anomalias, índices e construídos gráficos para interpretação dos dados.

Devido à semelhança nos resultados petrográficos e geoquímicos de elementos maiores para as duas áreas estudadas (Ceará e Piauí), optou-se pela interpretação geoquímica integrada, com separação de grupos pelas fácies definidas na petrografia.

### 6.1. Formações Ferríferas Bandadas (BIFs)

Amostras de 15 lentes de formações ferríferas foram analisadas por fluorescência de raio X e ICP-MS e os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados geoquímicos das formações ferríferas do Complexo Granjeiro.

|                                | 104A               | 111   | 106A  | 34F   | 48    | 108A  | 52    | 4     | 1C    | 51C   | 64B   | 107C               | 117C  | 6                | 5     |
|--------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|-------|------------------|-------|
|                                | Grunerita Meta-BIF |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | Magnetita Meta-BIF |       | Granada Meta-BIF |       |
| %                              | Piauí              | Piauí | Piauí | Ceará | Ceará | Piauí | Ceará | Ceará | Ceará | Ceará | Ceará | Piauí              | Piauí | Ceará            | Ceará |
| SiO <sub>2</sub>               | 57,08              | 50,1  | 56,42 | 41,04 | 46,06 | 47,61 | 41,56 | 73,52 | 52,26 | 45,5  | 36,74 | 47,81              | 58,29 | 30,31            | 28,07 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,003              | 0,005 | 0,004 | 0,046 | 0,029 | 0     | 0,004 | 0,033 | 0,003 | 0,01  | 0,071 | ND                 | 0,002 | 0,308            | 0,521 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,09               | 0,25  | 0,18  | 0,8   | 0,38  | 0,04  | 0,17  | 0,54  | 0,42  | 0,1   | 1,1   | 0,05               | 0,06  | 2,88             | 8,73  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 36,48              | 44,44 | 41,16 | 55,42 | 49,35 | 48,45 | 51,46 | 17,03 | 45,94 | 48,46 | 61,23 | 50,28              | 37,99 | 46,02            | 40,92 |
| MnO                            | 0,05               | 0,049 | 0,047 | 0,135 | 0,071 | 0,08  | 0,228 | 0,472 | 0,028 | 0,175 | 0,026 | 0,031              | 0,013 | 10,51            | 15,45 |
| MgO                            | 2,68               | 1,74  | 0,02  | 1,72  | 1,73  | 1,12  | 3,23  | 4,84  | 0,59  | 2,61  | 0,02  | 0,02               | 0,12  | 3,42             | 2,41  |

|           |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| CaO       | 2,9    | 2,03   | 0,05   | 1,64   | 1,01   | 2,19   | 2,65   | 2,02   | 0,2    | 2,32   | 0,05   | 0,07   | 0,05   | 3,73   | 1,9    |
| Na2O      | 0,08   | 0,08   | 0,07   | 0,12   | 0,07   | 0,08   | 0,1    | 0,38   | 0,05   | 0,07   | 0,07   | 0,06   | 0,06   | 0,11   | 0,06   |
| K2O       | 0,01   | 0,02   | 0,02   | 0,03   | 0,02   | 0,02   | 0,01   | 0,05   | 0,01   | 0,01   | 0,02   | 0,01   | 0,02   | 0,07   | 0,06   |
| P2O5      | 0,044  | 0,05   | 0,095  | 0,061  | 0,05   | 0,123  | 0,022  | 0,033  | 0,048  | 0,035  | 0,05   | 0,103  | 0,083  | 0,239  | 0,101  |
| P.F.      | 0,03   | 0,54   | 1,87   | -1,33  | 0,54   | 0,17   | 0,07   | 0,33   | -0,1   | 0,45   | 0,13   | 1,23   | 2,96   | 2,05   | 1,16   |
| Soma      | 99,5   | 99,4   | 99,9   | 99,7   | 99,3   | 99,9   | 99,5   | 99,2   | 99,5   | 99,7   | 99,5   | 99,7   | 99,6   | 99,6   | 99,4   |
| ppm       |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Ba        | 553,69 | 423,22 | 27,17  | 95,71  | 4,728  | 43,351 | 6,503  | 45,37  | 3,865  | 9,255  | 8,078  | 1936   | 15,52  | 599,02 | 1505,3 |
| Be        | 2,038  | 1,587  | 1,043  | 0,309  | 0,564  | 1,43   | 0,177  | 1,592  | 0,886  | 0,139  | 0,34   | 0,578  | 0,825  | 2,184  | 0,479  |
| Bi        | 0,019  | 0,011  | 0,011  | <0,006 | 0,068  | 0,011  | 0,021  | 0,128  | 0,019  | 0,089  | <0,006 | 0,025  | 0,011  | 0,063  | 0,032  |
| Cd        | 0,154  | 0,062  | 0,205  | 0,091  | 0,056  | 0,08   | 0,097  | 0,13   | 0,06   | 0,083  | <0,02  | 0,157  | 0,041  | 0,211  | 0,349  |
| Ce        | 16,195 | 69,768 | 28,365 | 15,46  | 42,46  | 5,368  | 1,008  | 6,81   | 3,567  | 2,714  | 8,225  | 2,882  | 3,602  | 26,95  | 21,156 |
| Co        | 2,751  | 1,28   | 3,677  | 3,234  | 3,672  | 1,68   | 1,013  | 4,857  | 1,702  | 1,131  | 2,534  | 2,117  | 6,04   | 64,717 | 55,207 |
| Cr        | 18,494 | 13,736 | 19,702 | 17,91  | 15,29  | 8,227  | 3,834  | 35,946 | 28,321 | 5,764  | 9,561  | 22,19  | 19,93  | 55,298 | 77,588 |
| Cs        | 0,014  | 0,05   | 0,007  | 0,033  | 0,162  | <0,004 | 0,023  | 0,112  | 0,349  | 0,013  | 0,094  | <0,004 | 0,007  | 0,486  | 0,243  |
| Cu        | 5,252  | 3,068  | 30,532 | 2,697  | 17,6   | 3,286  | 7,293  | 113,31 | 17,245 | 10,794 | 12,536 | 23,04  | 9,994  | 3,442  | 2,016  |
| Dy        | 5,068  | 9,773  | 3,72   | 4,756  | 8,486  | 0,907  | 0,639  | 1,005  | 0,715  | 0,291  | 0,845  | 0,782  | 0,855  | 17,862 | 4,05   |
| Er        | 3,069  | 4,512  | 1,553  | 2,151  | 3,973  | 0,646  | 0,396  | 0,818  | 0,484  | 0,186  | 0,498  | 0,54   | 0,678  | 12,71  | 2,314  |
| Eu        | 1,135  | 3,233  | 1,607  | 1,2    | 1,963  | 0,487  | 0,15   | 0,205  | 0,205  | 0,064  | 0,203  | 0,213  | 0,237  | 3,341  | 1,085  |
| Ga        | 0,462  | 0,392  | 0,759  | 5,705  | 2,136  | 0,386  | 0,719  | 1,143  | 1,032  | 0,876  | 7,133  | 0,334  | 0,336  | 16,113 | 24,234 |
| Gd        | 5,502  | 11,429 | 4,843  | 5,874  | 8,986  | 0,916  | 0,558  | 1,017  | 0,506  | 0,308  | 0,833  | 0,78   | 0,662  | 16,308 | 4,024  |
| Hf        | <0,005 | <0,005 | <0,005 | 0,148  | <0,005 | 0,026  | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | 0,025  | <0,005 | <0,005 | 0,932  | 1,357  |
| Ho        | 1,096  | 1,751  | 0,604  | 0,849  | 1,545  | 0,217  | 0,134  | 0,252  | 0,157  | 0,061  | 0,176  | 0,176  | 0,208  | 4,174  | 0,823  |
| La        | 37,522 | 99,036 | 36,44  | 51,73  | 50,14  | 3,997  | 2,994  | 7,199  | 2,048  | 2,608  | 6,519  | 3,376  | 2,285  | 103,89 | 14,518 |
| Li        | 0,054  | 0,077  | 3,264  | 0,578  | 0,137  | 0,372  | 0,129  | 6,11   | 0,416  | 0,034  | 6,133  | 2,681  | 5,461  | 1,04   | 3,805  |
| Lu        | 0,368  | 0,484  | 0,175  | 0,238  | 0,457  | 0,087  | 0,054  | 0,142  | 0,088  | 0,026  | 0,071  | 0,08   | 0,11   | 1,93   | 0,325  |
| Mo        | 0,208  | 0,117  | 1,438  | 1,634  | 0,952  | 0,371  | 0,049  | 7,029  | 0,062  | 0,731  | 0,293  | 0,862  | 0,165  | 0,85   | 1,274  |
| Nb        | 0,124  | <0,05  | 0,293  | 1,779  | 0,504  | 0,082  | 0,189  | 0,454  | 0,146  | 0,161  | 0,92   | <0,05  | <0,05  | 1,611  | 1,822  |
| Nd        | 24,851 | 74,194 | 37,681 | 40,9   | 42,91  | 2,899  | 2,491  | 4,766  | 1,834  | 1,459  | 4,857  | 3,007  | 1,822  | 70,615 | 14,902 |
| Ni        | 9,694  | 4,186  | 12,235 | 5,615  | 8,465  | 3,238  | 2,337  | 24,316 | 17,137 | 1,978  | 14,243 | 28,62  | 36,53  | 46,319 | 63,619 |
| Pb        | 2,507  | 1,861  | 5,66   | 0,313  | 4,486  | 1,466  | 0,521  | 6,012  | 2,392  | 0,554  | 5,989  | 2,246  | 0,539  | 0,603  | 1,254  |
| Pr        | 6,47   | 20,894 | 10,392 | 12,46  | 11,48  | 0,734  | 0,679  | 1,265  | 0,511  | 0,452  | 1,427  | 0,731  | 0,406  | 18,028 | 3,46   |
| Rb        | 0,234  | 0,511  | 0,534  | 0,936  | 0,399  | 0,447  | 0,316  | 1,139  | 0,275  | 0,257  | 0,301  | 0,341  | 0,337  | 1,762  | 1,576  |
| Sb        | 0,036  | 0,02   | 0,093  | <0,01  | <0,01  | 0,029  | <0,01  | 0,016  | 0,017  | <0,01  | 0,027  | 0,058  | 0,077  | 0,063  | 0,012  |
| Sc        | <1,39  | <1,39  | <1,39  | <1,39  | <1,39  | <1,39  | <1,39  | <1,39  | <1,39  | <1,39  | <1,39  | <1,39  | <1,39  | 7,011  | 9,458  |
| Sm        | 4,52   | 13,381 | 7,501  | 7,472  | 9,542  | 0,657  | 0,546  | 0,957  | 0,477  | 0,276  | 1,029  | 0,67   | 0,414  | 13,372 | 3,756  |
| Sn        | 0,294  | 0,134  | 0,494  | 2,167  | 0,568  | 0,47   | 0,086  | 0,779  | 0,513  | 0,268  | 1,127  | 0,599  | 0,101  | 3,22   | 3,444  |
| Sr        | 7,399  | 19,909 | 4,222  | 12,54  | 3,48   | 9,249  | 6,327  | 4,265  | 2,055  | 5,56   | 2,786  | 7,917  | 1,085  | 120,64 | 58,327 |
| Ta        | 0,005  | 0,003  | 0,08   | 0,099  | 0,059  | <0,003 | 0,013  | 0,044  | 0,007  | <0,003 | 0,047  | <0,003 | <0,003 | 0,42   | 0,344  |
| Tb        | 0,826  | 1,754  | 0,731  | 0,884  | 1,494  | 0,141  | 0,096  | 0,164  | 0,101  | 0,047  | 0,141  | 0,119  | 0,117  | 2,64   | 0,655  |
| Th        | <0,003 | 0,063  | 0,068  | 0,427  | <0,003 | <0,003 | 0,045  | 4,231  | 0,079  | 0,133  | 0,092  | <0,003 | <0,003 | 1,988  | 1,925  |
| Tm        | 0,416  | 0,629  | 0,213  | 0,286  | 0,549  | 0,087  | 0,056  | 0,127  | 0,076  | 0,025  | 0,075  | 0,081  | 0,105  | 1,86   | 0,338  |
| U         | 0,521  | 0,184  | 0,916  | 0,047  | 3,098  | <0,03  | 0,089  | 5,263  | 0,056  | 0,337  | 0,163  | 0,493  | 0,251  | 0,812  | 1,384  |
| V         | 1,817  | 1,859  | 19,322 | 3,007  | 7,307  | 0,513  | 1,052  | 26,439 | 42,043 | 0,779  | 4,34   | 1,381  | 1,798  | 32,192 | 100,51 |
| Y         | 40,705 | 45,77  | 12,698 | 21,59  | 41,03  | 9,634  | 4,688  | 9,26   | 3,623  | 2,629  | 4,151  | 6,514  | 7,754  | 200,51 | 23,14  |
| Yb        | 2,362  | 3,71   | 1,31   | 1,75   | 3,335  | 0,567  | 0,363  | 0,843  | 0,547  | 0,155  | 0,51   | 0,49   | 0,65   | 11,88  | 2,163  |
| Zn        | 95,108 | 14,86  | 102,98 | 44,22  | 28,02  | 50,641 | 9,961  | 51,537 | 39,983 | 25,358 | 11,46  | 108,2  | 35,74  | 185,07 | 153,83 |
| Zr        | <0,04  | <0,04  | <0,04  | 5,119  | <0,04  | 1,802  | <0,04  | 1,211  | <0,04  | <0,04  | 2,162  | <0,04  | <0,04  | 26,268 | 48,355 |
| Soma ETRY | 150,11 | 360,32 | 147,83 | 167,6  | 228,3  | 27,344 | 14,852 | 34,83  | 14,939 | 11,301 | 29,56  | 20,44  | 19,91  | 506,07 | 96,709 |
| Índices   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |

|                          |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| (La/La*) <sub>(SN)</sub> | 1,342  | 0,953  | 0,730  | 0,745  | 0,959  | 1,336  | 0,936  | 1,268  | 0,820  | 1,012  | 0,861  | 1,246  | 1,965  | 1,388  | 1,282  |
| (Eu/Eu*) <sub>(SN)</sub> | 1,171  | 1,267  | 1,222  | 0,869  | 1,016  | 3,234  | 1,300  | 1,024  | 1,886  | 1,111  | 1,020  | 1,498  | 2,197  | 1,129  | 1,371  |
| Eu/Eu* <sub>(CN)</sub>   | 0,742  | 0,773  | 0,724  | 0,524  | 0,632  | 2,092  | 0,820  | 0,644  | 1,218  | 0,698  | 0,625  | 0,947  | 1,475  | 0,723  | 0,864  |
| (Pr/Yb) <sub>(SN)</sub>  | 0,875  | 1,799  | 2,533  | 2,273  | 1,099  | 0,413  | 0,597  | 0,479  | 0,298  | 0,931  | 0,894  | 0,157  | 0,265  | 8,858  | 1,939  |
| (Sm/Yb) <sub>(SN)</sub>  | 0,972  | 1,833  | 2,909  | 2,169  | 1,454  | 0,589  | 0,764  | 0,577  | 0,443  | 0,905  | 1,025  | 0,695  | 0,324  | 0,572  | 0,882  |
| (Eu/Sm) <sub>(SN)</sub>  | 1,290  | 1,242  | 1,101  | 0,825  | 1,057  | 3,809  | 1,412  | 1,101  | 2,209  | 1,192  | 1,014  | 1,634  | 2,942  | 1,284  | 1,484  |
| Ce/Ce* <sub>(SN)</sub>   | 0,278  | 0,345  | 0,287  | 0,120  | 0,400  | 0,835  | 0,158  | 0,586  | 0,727  | 0,575  | 0,574  | 0,471  | 1,184  | 0,169  | 0,772  |
| (Pr/Pr*) <sub>(SN)</sub> | 1,565  | 1,544  | 1,604  | 2,014  | 1,445  | 1,087  | 1,785  | 1,267  | 1,170  | 1,327  | 1,311  | 1,326  | 0,929  | 1,686  | 1,111  |
| Y/Ho                     | 37,140 | 26,139 | 21,023 | 25,424 | 26,555 | 44,396 | 34,985 | 36,746 | 23,076 | 43,098 | 23,585 | 37,011 | 37,279 | 48,038 | 28,117 |
| Gd/Gd* <sub>(SN)</sub>   | 1,123  | 1,003  | 0,950  | 0,994  | 0,942  | 0,996  | 1,074  | 1,044  | 1,004  | 1,115  | 0,973  | 1,192  | 1,187  | 1,165  | 1,044  |
| Eu/Sm                    | 0,251  | 0,242  | 0,214  | 0,161  | 0,206  | 0,741  | 0,275  | 0,214  | 0,430  | 0,232  | 0,197  | 0,318  | 0,572  | 0,250  | 0,289  |
| Sm/Yb                    | 1,914  | 3,607  | 5,726  | 4,270  | 2,861  | 1,159  | 1,504  | 1,135  | 0,872  | 1,781  | 2,018  | 1,367  | 0,637  | 1,126  | 1,736  |
| Eu/Sm <sub>(CN)</sub>    | 0,6601 | 0,6351 | 0,5632 | 0,422  | 0,541  | 1,9486 | 0,7222 | 0,5631 | 1,1298 | 0,6096 | 0,5186 | 0,836  | 1,505  | 0,6568 | 0,7594 |
| Sm/Yb <sub>(CN)</sub>    | 2,0817 | 3,9235 | 6,2289 | 4,645  | 3,112  | 1,2605 | 1,6363 | 1,2349 | 0,9486 | 1,9371 | 2,1949 | 1,487  | 0,693  | 1,2245 | 1,889  |

Os dados obtidos para elementos maiores corroboram, em sua maioria, a mineralogia observada nas rochas e a divisão das formações ferríferas em três diferentes fácies (Figura 19):

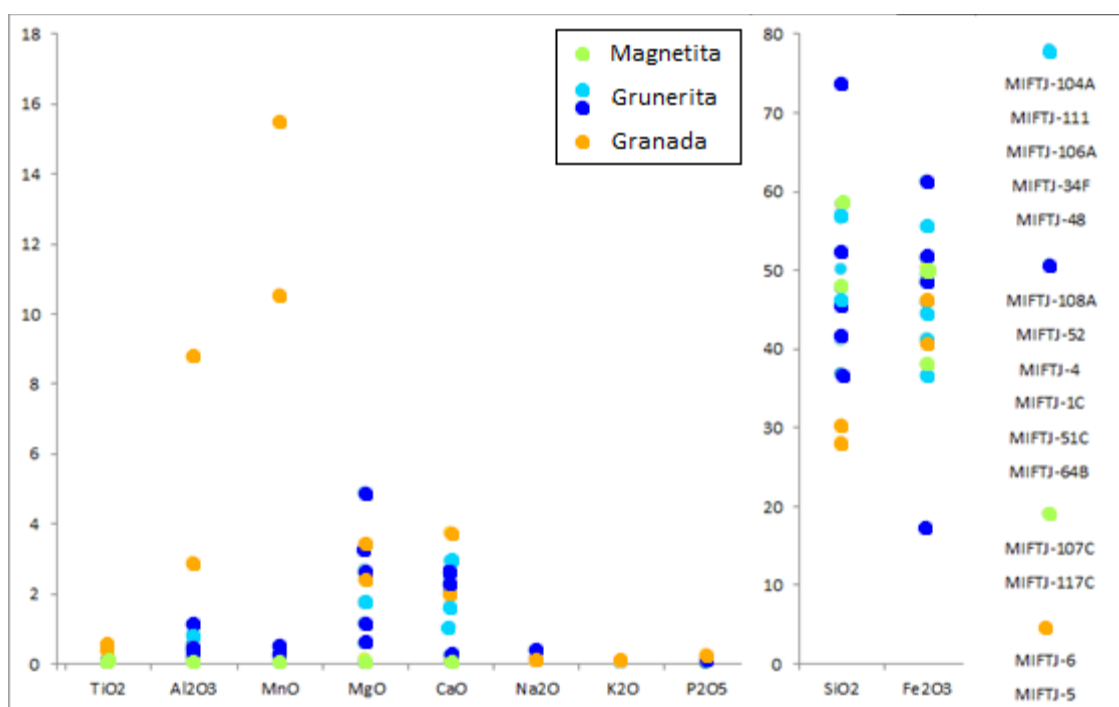


Figura 19: Distribuição dos óxidos de elementos maiores nas formações ferríferas do Complexo Granjeiro. Legenda de acordo com a classificação da BIF: Magnetita meta-BIF em verde, grunerita meta-BIF em azul e granada meta-BIF em laranja.

### 6.1.1. Magnetita meta-BIF

As magnetita meta-BIFs, representadas pelas amostras MIFTJ-107 e MIFTJ-117C, são compostas, em média, por 53% de SiO<sub>2</sub> e 44% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com valores mínimos de 47,8% de SiO<sub>2</sub> (MIFTJ-107C) e 38% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MIFTJ-117) e máximos de 58,3% de SiO<sub>2</sub> (MIFTJ-117) e 50,3% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MIFTJ-107C). Apresentam concentrações extremamente baixas de todos os outros elementos maiores (<0,1), refletindo a mineralogia simples composta quase que exclusivamente por óxidos de ferro e sílica (Figura 19).

Em relação aos elementos traço, as BIFs com magnetita dominante são caracterizadas por também apresentarem concentrações muito baixas desses elementos, muitas abaixo do limite de detecção. São empobrecidas em relação à crosta continental superior (UCC) em cerca de uma a duas ordens (Figura 20A) e apresentam anomalias negativas de K, Sr, e Ti, com algumas anomalias não podendo ser identificadas devido à concentração de alguns elementos estar abaixo do limite de detecção. Anomalias positivas de Ba e U também são observadas. Em relação ao manto primitivo (PM) (Figura 20B), os elementos incompatíveis são similares a empobrecidos, com forte anomalia negativa de Ti, enquanto os elementos compatíveis ou móveis são enriquecidos em cerca de uma ordem, com exceção das anomalias negativas de Sr e K.

Por fim, o padrão de elementos terras raras normalizado ao PAAS (*Post Archean Australian Shale*) (Figura 21) apresenta, em geral, características típicas de formações ferríferas arqueanas e sedimentos precipitados a partir da água do mar, como: i) empobrecimento em relação ao PAAS, com concentrações muito baixas de ETRY ( $\Sigma\text{ETRY} = 19,90$  a  $20,44$  ppm); ii) empobrecimento em elementos terras raras leves (ETRL) e médios (ETRM) em relação aos pesados (ETRP) ( $\text{Pr}/\text{Yb}_{\text{SN}} < 1$  ( $0,157$ - $0,265$ ),  $\text{Sm}/\text{Yb}_{\text{SN}} < 1$  ( $0,695$ - $0,324$ ); iii) anomalias positivas de  $\text{La}_{\text{SN}}$  ( $\text{La}/\text{La}^*_{\text{SN}}=1,246$ - $1,965$ ),  $\text{Eu}_{\text{SN}}$  ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*_{\text{SN}} = 1,498$ - $2,197$ ) e  $\text{Gd}_{\text{SN}}$  ( $\text{Gd}/\text{Gd}^*_{\text{SN}}=1,192$ - $1,187$ ) e; iv) Y/Ho supercondríticos ( $\text{Y}/\text{Ho}\sim 37$ ). Entretanto, verifica-se uma variação nas anomalias de Ce, com a amostra MIFTJ-107 apresentando anomalia negativa (0,471) e MIFTJ-117C anomalia positiva de Ce (1,184). Ainda apresentam  $\text{Eu}/\text{Sm}_{\text{CN}}$  entre 0,83 e 1,50 e  $\text{Sm}/\text{Yb}_{\text{CN}}$  de 0,69 a 1,48.

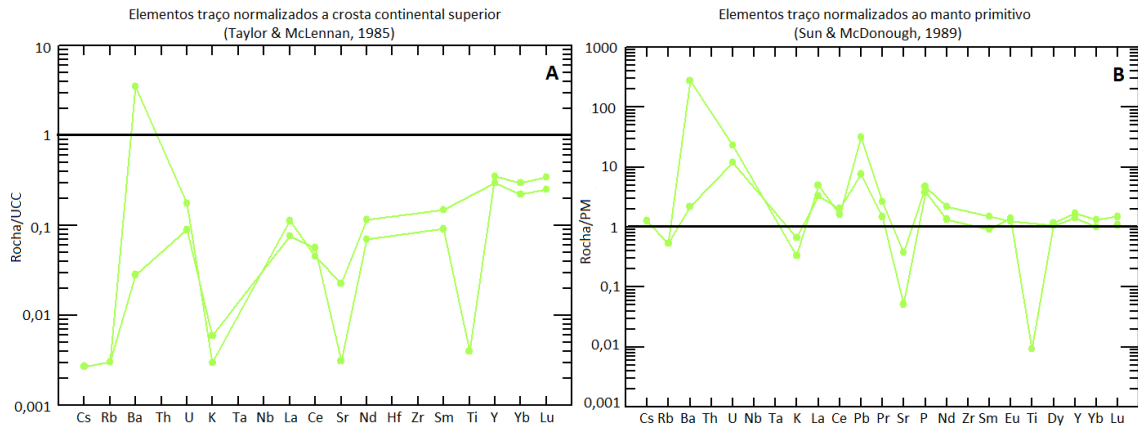


Figura 20: Gráficos de elementos traços para as formações ferríferas bandadas classificadas como magnetita meta-BIFs. A) Normalização à crosta continental superior (UCC, Taylor & McLennan, 1985); B) Normalização ao manto primitivo (PM, Sun & McDonough, 1989). Elementos não mostrados em algumas amostras apresentam valores abaixo do limite de detecção.

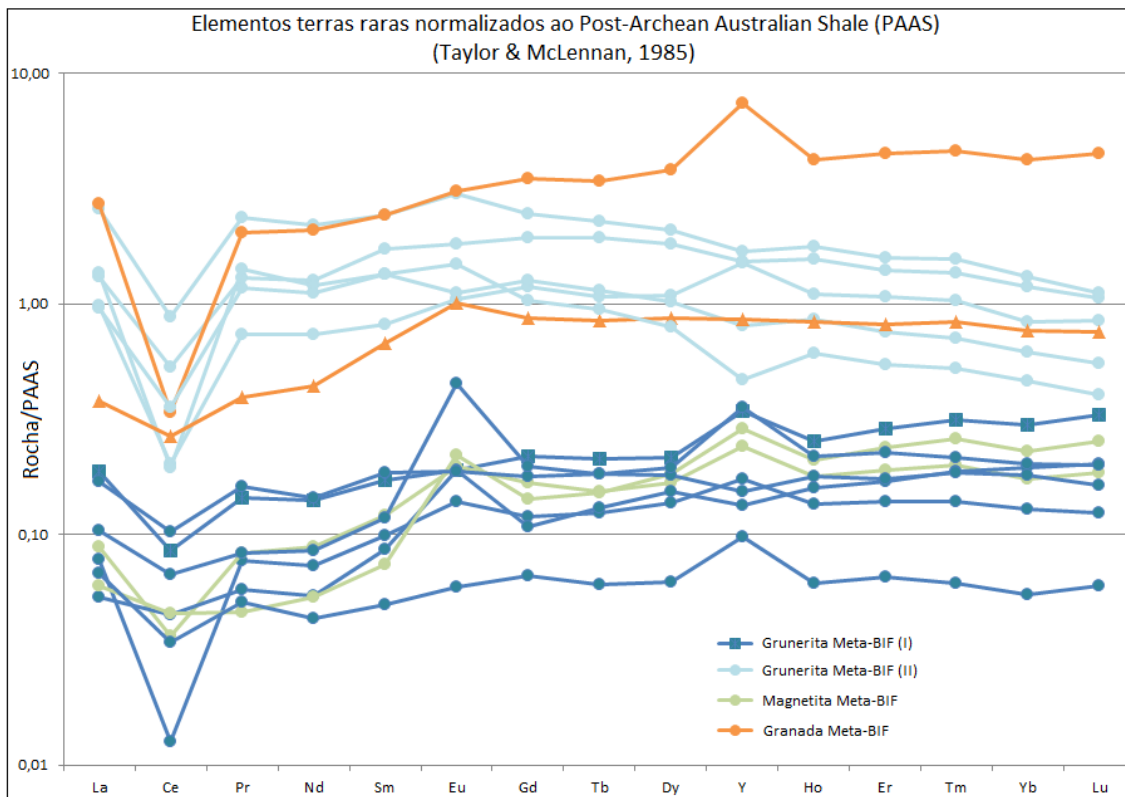


Figura 21: Gráfico de elementos terras raras e ítrio (ETRY) normalizados ao PAAS (Taylor & McLennan, 1985).

### 6.1.2. Grunerita meta-BIF

As grunerita meta-BIFs são compostas, em média, por 47% de SiO<sub>2</sub> e 48% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com mínimos de 36,74% de SiO<sub>2</sub> (MIFTJ-64B) e 36,48% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MIFTJ-104A), e máximos de 57,08% de SiO<sub>2</sub> (MIFTJ-104A) e 61,23% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MIFTJ-64B) (Figura 19). CaO e MgO, elementos componentes dos anfibólios, ocorrem em quantidades relativamente altas (entre 1 e 3%), exceto nas amostras MIFTJ-01C, MIFTJ-64B e MIFTJ-106A, podendo indicar a presença de precursores carbonáticos em grande parte dos corpos estudados. Concentrações muito baixas de MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (<1%) e TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O (<0,1%) constituem o restante da química de elementos maiores. A amostra de grunerita meta-BIF com maior quantidade de óxidos de elementos imóveis como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> corresponde a MIFTJ-64.

De acordo com os diagramas de elementos terras raras (Figura 21) e os gráficos plotados na figura 22, observa-se evidentemente dois grupos distintos de rochas: I) Baixa  $\Sigma$ ETRY: rochas empobrecidas em elementos terras raras em relação ao PAAS (~0,10) (MIFTJ-51C, MIFTJ-52, MIFTJ-01C, MIFTJ-108A, MIFTJ-64B e MIFTJ-04) e; II) Alta  $\Sigma$ ETRY: apresenta concentrações dos elementos terras raras próximas ao PAAS (~1) (MIFTJ-106A, MIFTJ-104A, MIFTJ-34F, MIFTJ-48 e MIFTJ-111).

O primeiro grupo (baixa  $\Sigma$ ETRY) é caracterizado por: i) baixas concentrações de elementos terras raras ( $\Sigma$ ETRY= 11 a 35 ppm); ii) empobrecimento em ETRL e ETRM em relação a ETRP (Pr/Yb<sub>SN</sub> = 0,298 a 0,931 e Sm/Yb<sub>SN</sub> = 0,443 a 1,025); iii) anomalias variáveis de La (La/La\*<sub>SN</sub> = 0,82 a 1,33) (valores negativos correspondem as amostras MIFTJ-01C e MIFTJ-64B); iv) anomalias positivas de Eu (Eu/Eu\*<sub>SN</sub> = 1,020 a 3,234); v) anomalias negativas de Ce, em média menores que as do grupo II (Ce/Ce\*<sub>SN</sub> = 0,158 a 0,835) ; vi) anomalias levemente negativas a positivas de Gd (Gd/Gd\*<sub>SN</sub> = 0,973 a 1,115) (valores negativos correspondem a MIFTJ-51C) e vii) Y/Ho variável (23 a 44) (valores subcondríticos correspondem as amostras MIFTJ-01C e MIFTJ-64B). Apresentam ainda Eu/Sm<sub>CN</sub> entre 0,5186-1,94 e Sm/Yb<sub>CN</sub> entre 0,94-2,19. A amostra MIFTJ-64B é a que mostra os valores mais discrepantes em relação a este grupo, compartilhando características com o grupo II. São semelhantes às magnetita meta-BIFs.



O segundo grupo (alta  $\Sigma\text{ETRY}$ ), por sua vez, é caracterizado por: i) altas concentrações de elementos terras raras e ítrio ( $\Sigma\text{ETRY} = 148$  a  $360$  ppm); ii) empobrecimento em ETRP com relação a ETRL e ETRM, com padrão descendente de Ho a Lu ( $\text{Pr/Yb}_{\text{SN}} = 1,11$  a  $2,18$  e  $\text{Sm/Yb}_{\text{SN}} = 1,45$  a  $2,90$ ); iii) anomalias negativas ou ausência de anomalia de La ( $\text{La/La}^*_{\text{SN}} = 0,73$  a  $0,96$ ); iv) anomalias variáveis de Eu  $\text{SN}$  ( $\text{Eu/Eu}^*_{\text{SN}} = 0,86$  a  $1,26$ ); v) anomalias negativas de Ce ( $\text{Ce/Ce}^*_{\text{SN}} = 0,12$  a  $0,4$ ); vi) ausência de anomalia de Gd ( $\text{Gd/Gd}^*_{\text{SN}} = 0,942$  a  $1,123$ ) e; vii) Y/Ho subcondríticos ( $\text{Y/Ho} = 21$  a  $26$ ). Ainda apresentam  $\text{Eu/Sm}_{\text{CN}}$  entre  $0,42$ - $0,66$  e  $\text{Sm/Yb}_{\text{CN}}$  entre  $2,08$ - $6,22$ . A exceção a este grupo corresponde à amostra MIFTJ-104A, que mostra anomalias positivas de La ( $\text{La/La}^*_{\text{SN}} = 1,342$ ), Eu ( $\text{Eu/Eu}^*_{\text{SN}} = 1,171$ ) e Gd ( $\text{Gd/Gd}^*_{\text{SN}} = 1,123$ ), empobrecimento em ETRL e ETRM em relação a ETRP ( $\text{Pr/Yb}_{\text{SN}} = 0,875$  e  $\text{Sm/Yb}_{\text{SN}} = 0,972$ ), além de Y/Ho supercondrítico (37). A única característica em comum com o restante do grupo é a alta concentração de elementos terras raras que o define.

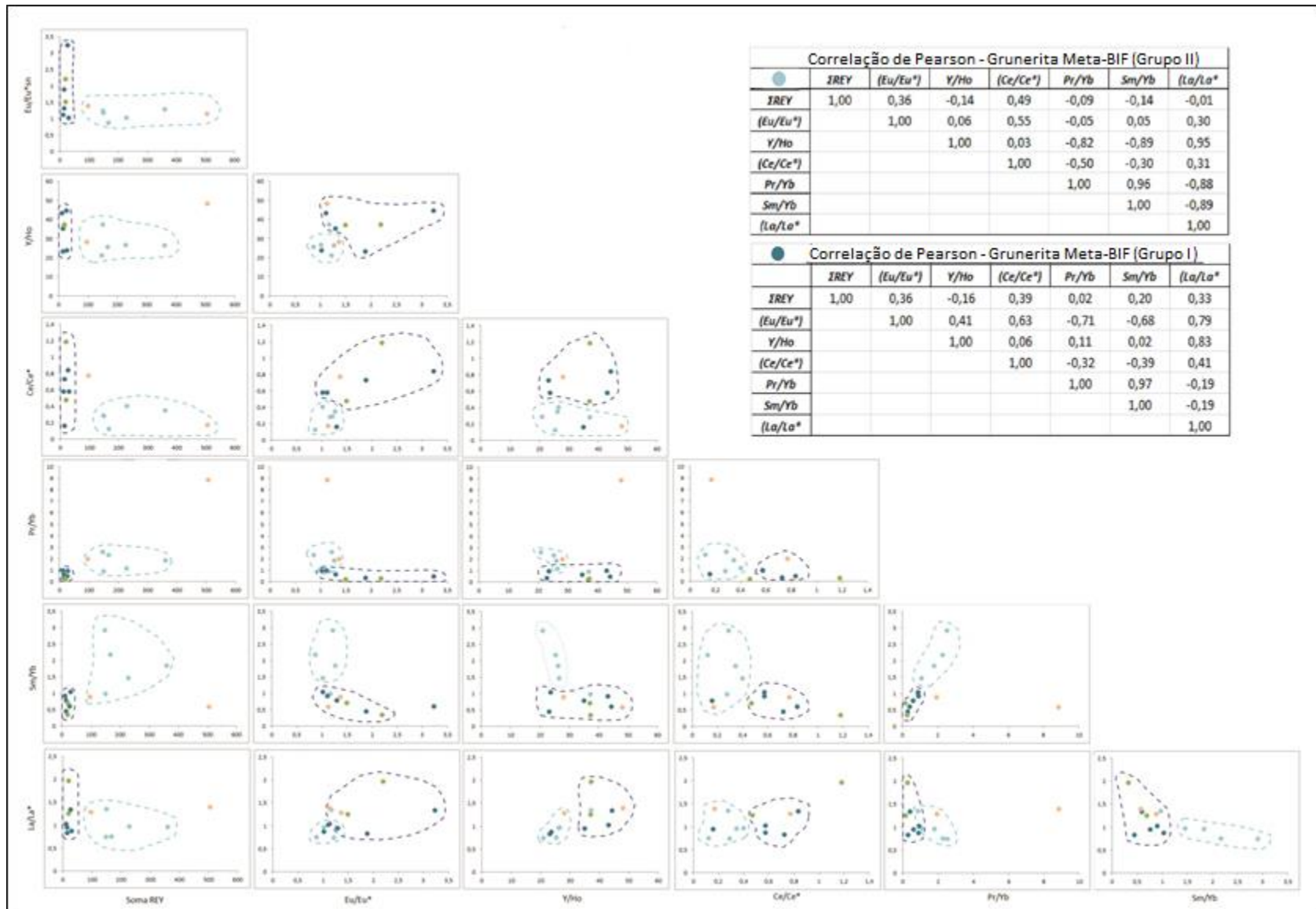


Figura 22: Gráficos de correlação entre os parâmetros característicos das BIFs:  $\Sigma$ ETRY,  $Eu/Eu_{SN}$ ,  $Y/Ho$ ,  $Ce/Ce^*_{SN}$ ,  $Pr/Yb_{SN}$ ,  $Sm/Yb_{SN}$  e  $La/La^*_{SN}$ .

Por fim, em relação aos elementos traço, as BIFs dominadas por grunerita apresentam, no geral, baixas concentrações de elementos imóveis como HFSE e metais de transição, mas algumas amostras apresentam valores ligeiramente maiores como, por exemplo, MIFTJ-64 e MIFTJ-34F. Tanto na normalização ao manto primitivo quando à crosta continental superior podemos observar que a divisão das grunerita meta-BIFs em dois grupos também é mantida, com o grupo de alta  $\Sigma$ ETRY (II) sendo mais enriquecido em elementos compatíveis como Ba, U e Ta (Figuras 23A, B). Anomalias negativas de Ti, Zr, Sr e Rb estão presentes nos dois grupos.

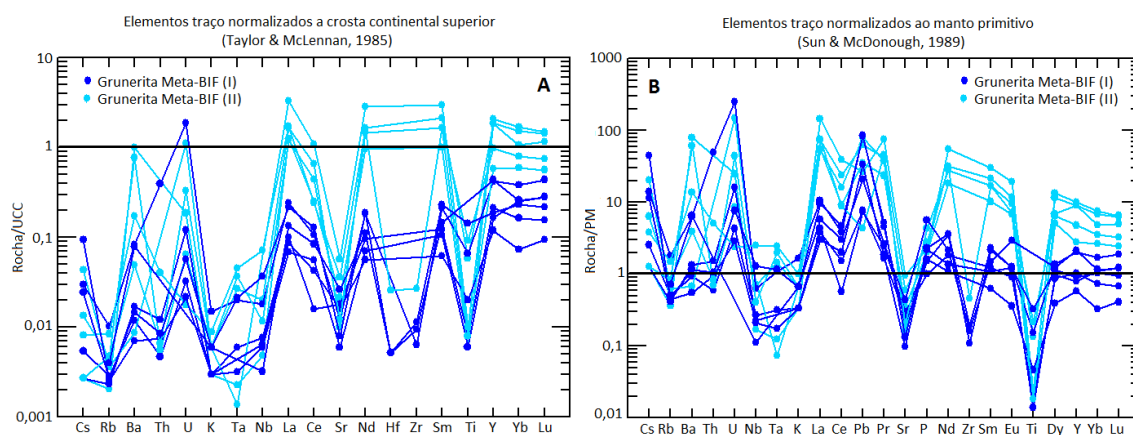


Figura 23: Gráficos de elementos traços para as formações ferríferas bandadas ricas em grunerita. A) Normalização à crosta continental superior (UCC, Taylor & McLennan, 1985); B) Normalização ao manto primitivo (PM, Sun & McDonough, 1989). Elementos não mostrados em algumas amostras apresentam valores abaixo do limite de detecção.

O grupo I apresenta concentrações de elementos traços e terras raras, no geral, empobrecidos de 1 a 3 ordens de magnitude em relação à crosta continental superior, enquanto o grupo II apresenta concentrações mais elevadas, semelhantes à UCC ou empobrecidas em até 2 ordens de magnitude (para os elementos acima do limite de detecção) (Figura 23A). Em relação ao manto primitivo (Figura 23B), o grupo I apresenta concentrações próximas ao padrão do manto para os elementos terras raras pesados, são empobrecidos em Ti, Zr, Sr, Ta, Nb e K, e enriquecidos em elementos terras raras leves, U e Cs. O grupo II, por sua vez, apresenta valores enriquecidos em uma ordem de magnitude para os elementos terras raras pesados e duas ordens de magnitude para os elementos terras raras leves, sendo enriquecidos em Ba e U (Ta variável) e empobrecidos em Ti, Zr e Sr.

### 6.1.3. Granada meta-BIF

Por fim, formações ferríferas classificadas como granada meta-BIF são compostas, em média, por 29% de  $\text{SiO}_2$  e 44% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , com valores mínimos de 28% de  $\text{SiO}_2$  e 40% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (MIFTJ-05) e valores máximos de 30,3% de  $\text{SiO}_2$  e 46,02% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (MIFTJ-06). Ao contrário das outras variedades, as BIFs dominadas por granada apresentam valores altos de óxidos de elementos imóveis como  $\text{MnO}$  (13%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5,8%) e  $\text{TiO}_2$  (0,4%), e maior quantidade de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  (entre 1,9 a 3,7%), refletindo a mineralogia rica em granada e anfibólios (Figura 1). Os valores de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  são semelhantes aos das magnetita e grunerita meta-BIFs, com  $\text{P}_2\text{O}_5$  sendo ligeiramente mais elevado (entre 0,1 e 0,24%).

As granada meta-BIFs apresentam concentrações muito elevadas de elementos traços como HFSE (Hf, Nb, Ta, Th, U e Zr) e LILE (Ba, Rb e Sr), além de metais de transição como Sc, V, Cr, Ni, e Zn (Tabela 2). Somente Cu e Pb apresentam-se em menores concentrações nestas rochas que nas outras fácies. Os elementos traço, quando comparados à crosta continental superior (Figura 24A), são enriquecidos em elementos terras raras e Ba, em até uma ordem de magnitude, e menos empobrecidos nos outros elementos em relação às BIFs das outras fácies. Em relação ao manto primitivo (Figura 24B), todos os elementos traços e terras raras são enriquecidos em uma a duas ordens de magnitude, com Rb, Nb, K, Zr e Ti apresentando concentrações mais baixas, porém ainda próximas da concentração do manto.

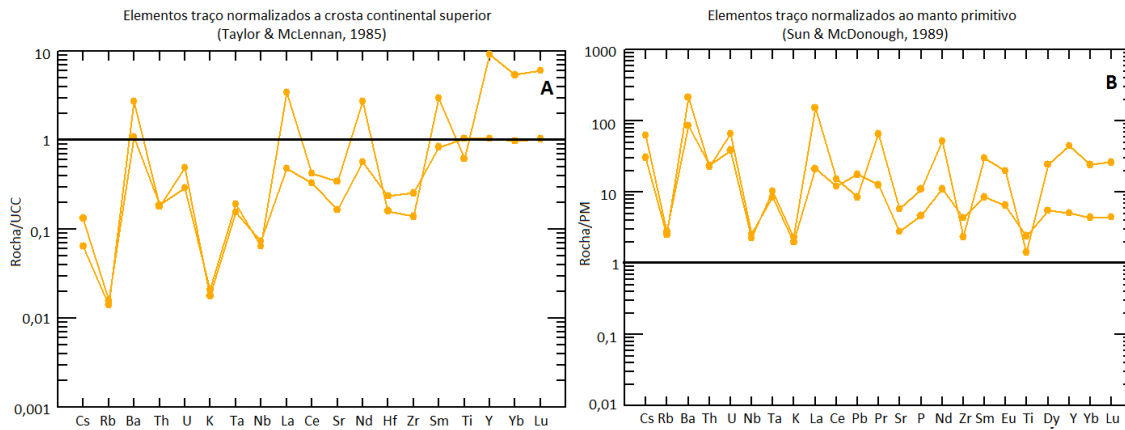


Figura 24: Gráficos de elementos traços para as granada meta-BIFs. A) Normalização à crosta continental superior (UCC, Taylor & McLennan, 1985); B) Normalização ao manto primitivo (PM, Sun & McDonough, 1989).

A concentração de elementos terras raras e ítrio das granada meta-BIFs é próxima ao PAAS (Figura 21), com  $\Sigma\text{ETRY}$  de 96,7 ppm (MIFTJ-05) e 506,1 ppm (MIFTJ-06). Além disso, são caracterizados por: i) enriquecimento em ETRL em relação aos ETRP ( $\text{Pr/Yb} = 1,939$  e  $8,858$ ); empobrecimento em ETRM em relação aos ETRP ( $\text{Sm/Yb} = 0,882$  e  $0,572$ ); iii) anomalias positivas de  $\text{La}_{\text{SN}}$  ( $\text{La/La}^*_{\text{SN}} = 1,282$  e  $1,388$ ),  $\text{Eu}_{\text{SN}}$  ( $\text{Eu/Eu}^*_{\text{SN}} = 1,371$  e  $1,129$ ) e  $\text{Gd}_{\text{SN}}$  ( $\text{Gd/Gd}^*_{\text{SN}} = 1,044$ - $1,165$ ); iv) Y/Ho variável (28 e 48, condritico a supercondritico); além de v) anomalias negativas de Ce (0,772 e 0,169). Apresentam ainda  $\text{Eu/Sm}_{\text{CN}}$  entre 0,65-0,75 e  $\text{Sm/Yb}_{\text{CN}}$  entre 1,22-1,88. Esses dados mostram que essas rochas ainda mantêm certas características típicas de sedimentos precipitados a partir da água do mar, conforme discutido na seção 2 (Embasamento teórico), porém, com valores bastante variados devido à presença de prováveis contaminantes, que serão discutidos posteriormente.

## 6.2. Metabásicas e metaultramáficas

De acordo com as observações petrográficas, as rochas metavulcânicas do Complexo Granjeiro podem ser subdivididas em metabásicas (metabasaltos e metagabros) e metaultramáficas. Assim, amostras de quatro lentes de rochas metabásicas e três lentes de rochas metaultramáficas foram analisadas por fluorescência de raio X e uma amostra de cada litotipo por ICP-MS e os resultados encontram-se disponíveis na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados geoquímicos das rochas metavulcânicas do Complexo Granjeiro.

| Elemento                       | MIFTJ-4M   | MIFTJ-15A       | MIFTJ-59A       | MIFTJ-70C  | MIFTJ-73        | MIFTJ-116B | MIFTJ-119  |
|--------------------------------|------------|-----------------|-----------------|------------|-----------------|------------|------------|
|                                | Ceará      | Ceará           | Ceará           | Ceará      | Ceará           | Piauí      | Piauí      |
| %                              | MetaBásica | Metaultramáfica | Metaultramáfica | Metabásica | Metaultramáfica | Metabásica | Metabásica |
| SiO <sub>2</sub>               | 50,75      | 51,57           | 51,64           | 44,79      | 53,73           | 50,33      | 53,11      |
| TiO <sub>2</sub>               | 1,247      | 0,332           | 0,471           | 0,392      | 0,171           | 0,722      | 0,67       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14,32      | 2,51            | 5,91            | 12,71      | 3,53            | 10,16      | 8,76       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,9       | 10,24           | 11,79           | 14,77      | 8,3             | 11,99      | 11,98      |
| MnO                            | 0,292      | 0,184           | 0,212           | 0,273      | 0,203           | 0,21       | 0,178      |
| MgO                            | 6,47       | 20,76           | 16              | 11,43      | 20,88           | 10,71      | 12,33      |
| CaO                            | 9,43       | 11,63           | 11,21           | 12,5       | 10,34           | 13,02      | 10,15      |
| Na <sub>2</sub> O              | 2,52       | 0,45            | 0,63            | 1,23       | 0,4             | 1,48       | 1,36       |
| K <sub>2</sub> O               | 1,12       | 0,16            | 0,15            | 0,86       | 0,05            | 0,28       | 0,31       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,123      | 0,043           | 0,087           | 0,042      | 0,023           | 0,103      | 0,095      |
| P.F. (1000°C)                  | 0,97       | 1,57            | 1,31            | 0,9        | 1,75            | 0,97       | 0,97       |
| Soma                           | 100,1      | 99,5            | 99,4            | 99,9       | 99,4            | 100        | 99,9       |
| ppm (FRX)                      |            |                 |                 |            |                 |            |            |
| Ba                             | 150        | 78              | 41              | 170        | 6,8             | 279        | 34         |
| Ce                             | 24         | 29              | 40              | 26         | 35              | 23         | 17         |
| Cr                             | 144        | 2225            | 2223            | 581        | 5188            | 791        | 1040       |
| Cu                             | 30         | 55              | <1,5            | 8,5        | <1,5            | 38         | 51         |
| Ga                             | 13,1       | <2              | <2              | 12         | <2              | 8,3        | 6,5        |
| La                             | <13        | <13             | <13             | <13        | <13             | <13        | <13        |
| Nb                             | 4,4        | 3,1             | 4,8             | 4,6        | 2,1             | 3          | 2,5        |
| Nd                             | 15         | 14              | 15              | <8         | 19              | <8         | <8         |
| Ni                             | 65         | 1026            | 317             | 174        | 1154            | 256        | 290        |
| Pb                             | 3,9        | 9,9             | 12,8            | 7,1        | 24,4            | 12,1       | 4,5        |
| Rb                             | 106        | 2               | 2,6             | 18,3       | 1,8             | 4,4        | 6,6        |
| Sc                             | 54         | 29              | 61              | 57         | 20              | 46         | 42         |
| Sr                             | 199        | 82              | 25,9            | 79         | 24,5            | 141        | 75         |
| Th                             | <2         | <2              | <2              | <2         | <2              | <2         | <2         |
| V                              | 297        | 90              | 207             | 249        | 82              | 214        | 191        |
| Y                              | 29,4       | 12,6            | 33              | 20,1       | 9,2             | 16,9       | 14,4       |
| Zn                             | 118        | 87              | 199             | 191        | 158             | 94         | 95         |
| Zr                             | 72         | 32              | 35              | 39         | 14,4            | 46         | 41         |
| ppm (ICP_MS)                   |            |                 |                 |            |                 |            |            |
| La                             | 9,08       | -               | 9,35            | -          | -               | -          | -          |
| Ce                             | 12,4       | -               | 17,6            | -          | -               | -          | -          |
| Pr                             | 2,75       | -               | 3,62            | -          | -               | -          | -          |
| Nd                             | 12,8       | -               | 16,2            | -          | -               | -          | -          |
| Sm                             | 3,58       | -               | 4,43            | -          | -               | -          | -          |
| Eu                             | 1,19       | -               | 0,77            | -          | -               | -          | -          |
| Gd                             | 4,22       | -               | 4,86            | -          | -               | -          | -          |
| Tb                             | 0,75       | -               | 0,87            | -          | -               | -          | -          |
| Dy                             | 4,73       | -               | 5,54            | -          | -               | -          | -          |
| Ho                             | 0,98       | -               | 1,12            | -          | -               | -          | -          |
| Er                             | 2,80       | -               | 3,13            | -          | -               | -          | -          |
| Tm                             | 0,42       | -               | 0,45            | -          | -               | -          | -          |
| Yb                             | 2,61       | -               | 2,81            | -          | -               | -          | -          |
| Lu                             | 0,39       | -               | 0,40            | -          | -               | -          | -          |

As rochas metavulcânicas do Complexo Granjeiro são subdivididas em rochas metabásicas e metaultramáficas. As metabásicas são compostas por valores mínimos de 44,8% de sílica e máximos de 53,1%, contra 51,6% a 53,7% das metaultramáficas. No geral, ambas apresentam composição predominantemente básica, transicionando para intermediária. Em relação ao MgO, as rochas metaultramáficas apresentam quantidades muito elevadas (16 a 20,88%) em comparação às metabásicas (6,47 a 12,33%), assim como contém menos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,5 a 5,9%, contra 8,76 a 14,32% das metabásicas) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8,3 a 11,8% contra 11,96 a 14,77%). As metaultrabásicas também contém menores quantidades de TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e valores muito elevados de Cr (2223-5188 ppm) e Ni (317-1154 ppm). CaO e MnO apresentam concentrações semelhantes em ambas as rochas.

Nos diagramas de Harker (Figura 24) observa-se uma baixa correlação entre os óxidos de elementos maiores e a SiO<sub>2</sub>, como por exemplo, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 25A) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 25B). Entretanto, quando correlacionados com MgO, óxido de maior variabilidade nas amostras, nota-se uma elevada correlação com todos os óxidos de elementos maiores (com exceção da SiO<sub>2</sub>), como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Na<sub>2</sub>O, gerando um *trend* das metaultramáficas às metabásicas, de acordo com a quantidade de MgO (Figura 25C-F).

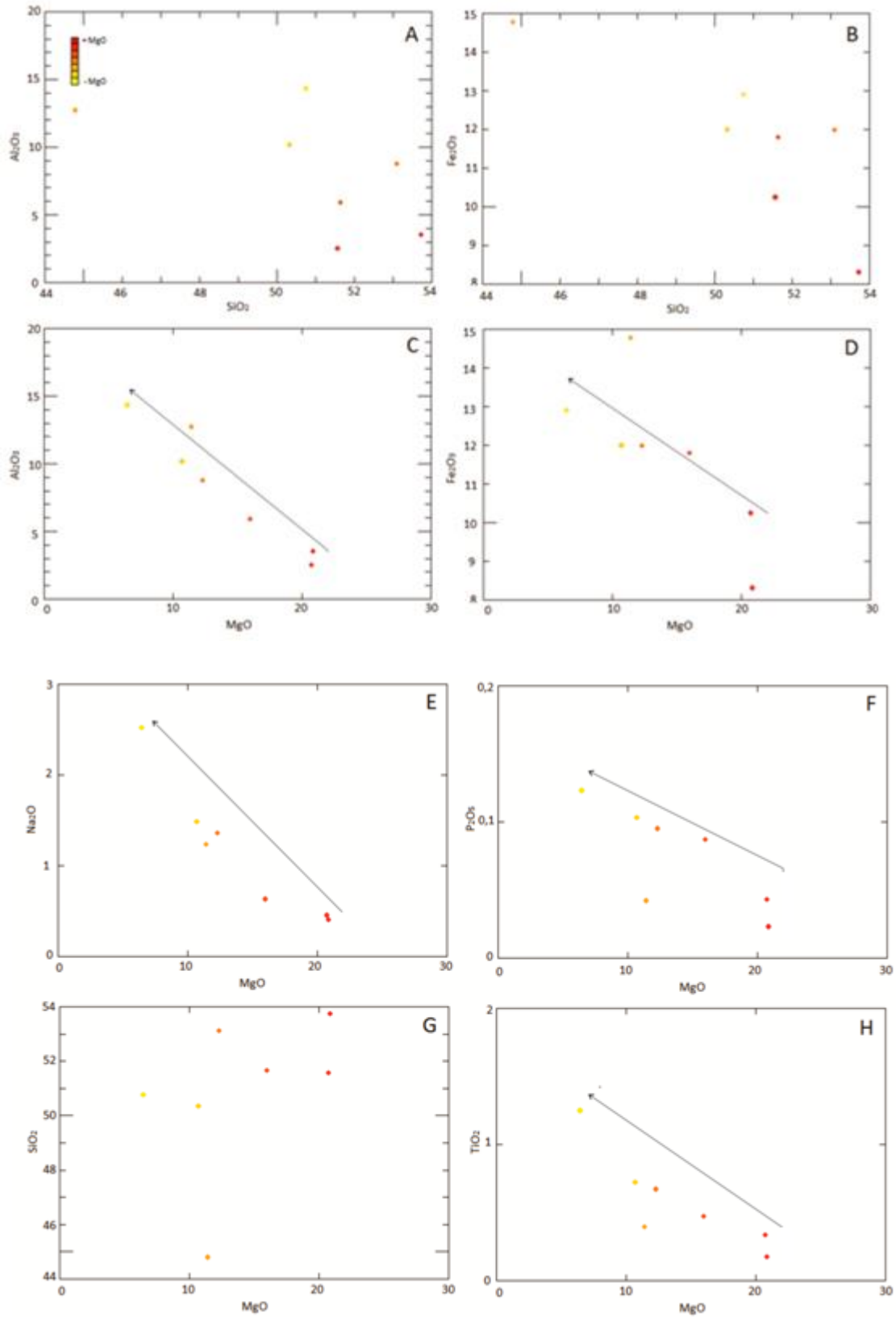




Figura 25: Diagramas de Harker. A)  $\text{SiO}_2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ ; B)  $\text{SiO}_2 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; C)  $\text{MgO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ ; D)  $\text{MgO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; E)  $\text{MgO} \times \text{Na}_2\text{O}$ ; F)  $\text{MgO} \times \text{P}_2\text{O}_5$ ; G)  $\text{MgO} \times \text{SiO}_2$ ; H)  $\text{MgO} \times \text{TiO}_2$ . Na legenda, metultramáficas em tons de vermelho e metabásicas em tons amarelo.

Em relação aos elementos traço, as rochas metavulcânicas do Complexo Granjeiro são enriquecidas em relação ao manto primitivo (Figura 26A), com aumento da concentração de elementos traço e diminuição do Pb inversamente proporcionais a quantidade de MgO. Anomalias positivas de Pb e Nd se destacam. Quando comparadas ao MORB (basaltos de cordilheira meso-oceânica) (Figura 26B), são empobrecidas em elementos incompatíveis (P a Y) e enriquecidas nos elementos compatíveis (Sr a Ba), também apresentando maior quantidade de elementos traço com a diminuição do MgO. Destacam-se as anomalias positivas de Ce em todas as amostras e de Ba em algumas.

Por fim, os elementos terras raras normalizados aos condritos mostram um padrão plano (Figura 27), descendente na direção dos elementos terras raras pesados, ou seja, levemente enriquecido em ETRL, com poucas anomalias. As metavulcânicas são enriquecidos em cerca de 40 vezes a composição dos condritos e mostram anomalias negativas de Ce e presença ou não de anomalias negativas de Eu.

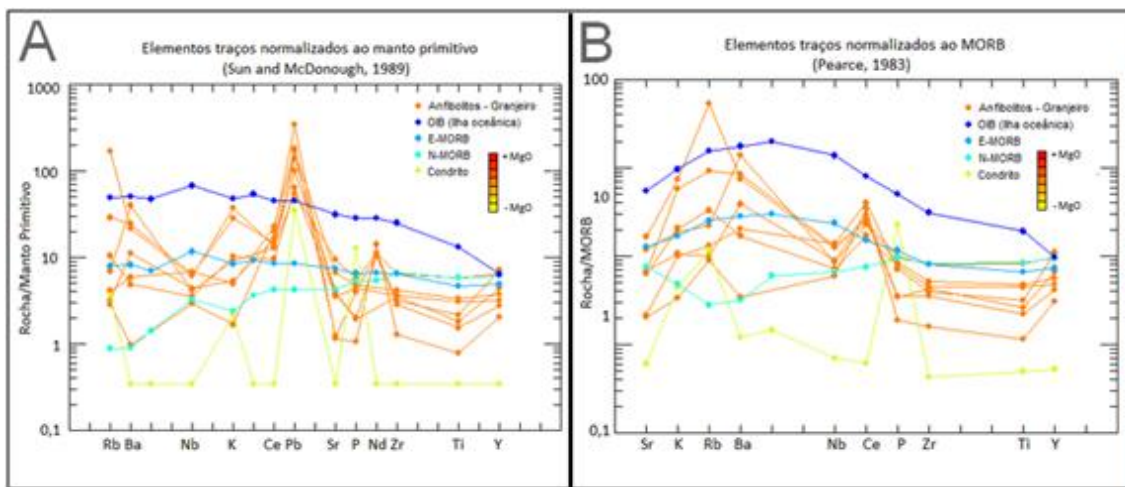


Figura 26: Gráficos de elementos traço para as metavulcânicas. A) Normalizados ao manto primitivo (Sun & McDonough, 1989); b) Normalizados ao MORB (Pearce, 1983).

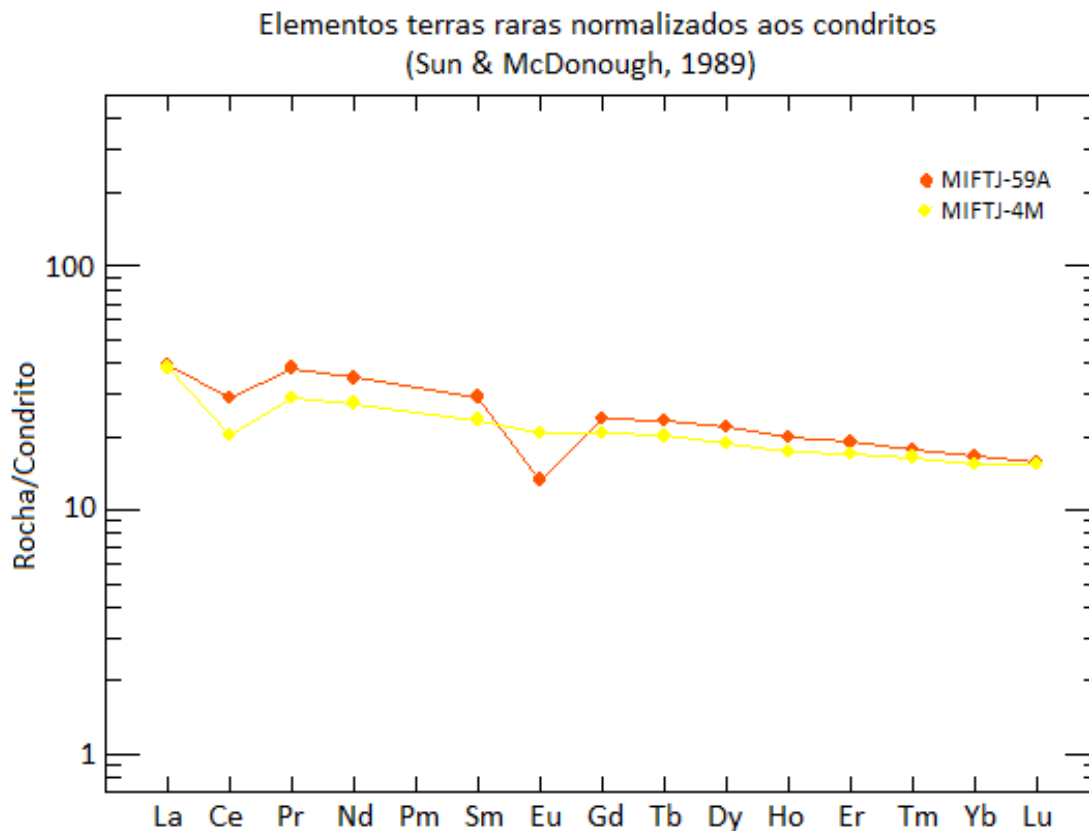


Figura 27: Gráfico de elementos terras raras das rochas metavulcânicas normalizadas aos condritos.

Apesar dos indícios de alteração encontrados em algumas amostras, como sericitização e epidotização dos feldspatos, os dados geoquímicos sugerem que os elementos maiores nas amostras analisadas não tiveram intensa mobilização, com as rochas sendo classificadas da mesma maneira tanto no gráfico de Winchester & Floyd (1977) (Figura 28A) quanto no diagrama TAS (Middlemost, 1984) (Figura 28B). Além disso, no MFW (Ohta & Arai, 2007) (Figura 28C), as rochas se mantêm dentro da curva das rochas ígneas pouco alteradas, apesar de alguma perda de Th ser notada na figura 28D (Rudnick *et al.*, 1985).

Sendo assim, as rochas metavulcânicas do Complexo Granjeiro são classificadas como meta basaltos a metabasaltos andesíticos, da série subalcalina toleítica (Figuras 28 A,B,E,F). Por apresentarem alta porcentagem de MgO (9 a 20%), principalmente as metaultramáficas, característica de magmas mais primitivos, podem sugerir derivação a partir de magmas komatiíticos e/ou boniniticos (Figura 28G).

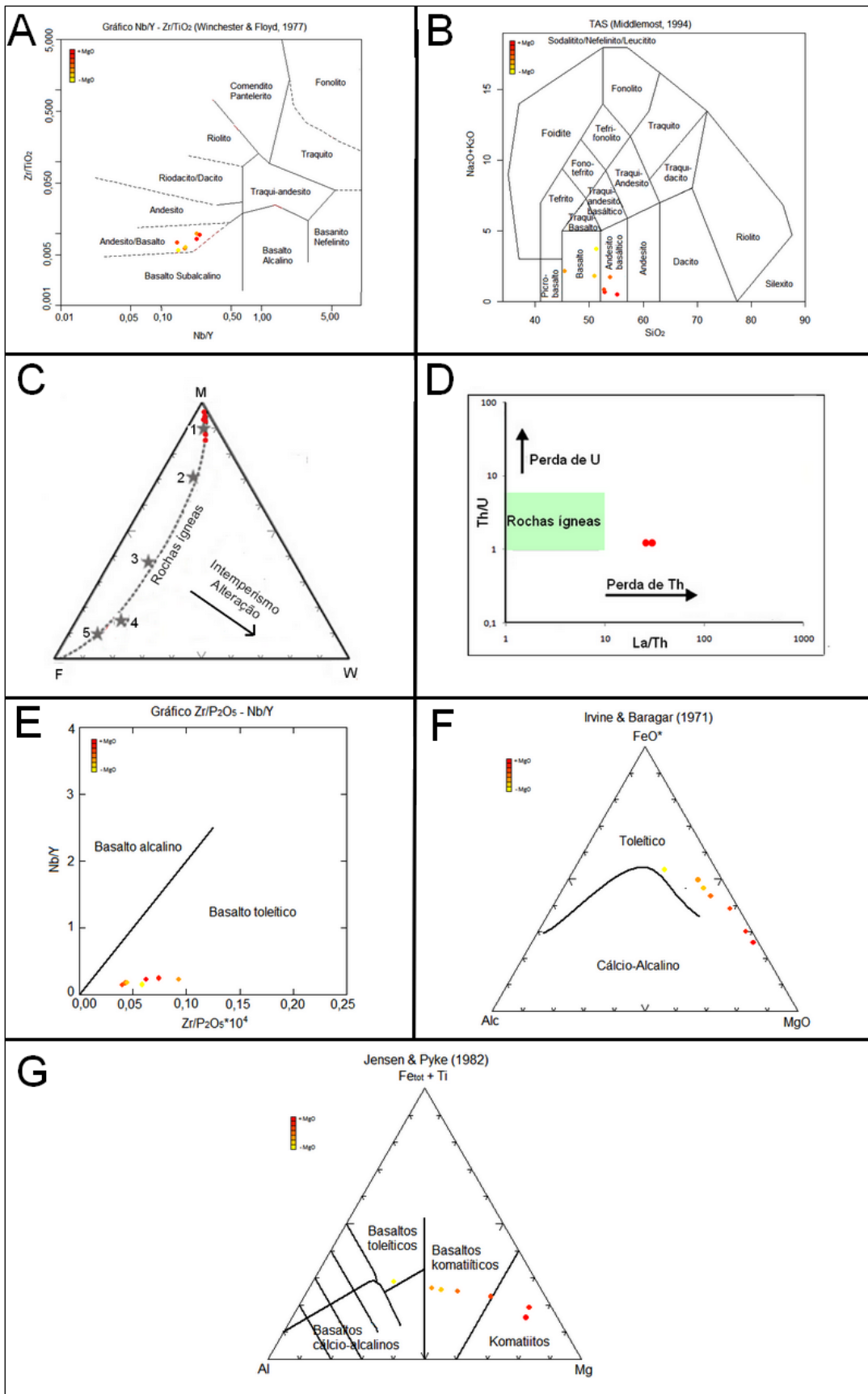


Figura 28: Diagramas de classificação ilustrando a composição das rochas metavulcânicas (básicas e

ultramáficas) do Complexo Granjeiro. A) Nb/Y-Zr/TiO<sub>2</sub> (Winchester & Floyd, 1977); B) TAS (Middlemost, 1984); C) AFW (Warren *et al.*, 2007); D) La/Th-Th/U (Rudnick *et al.*, 2005); E) Nb/Y-Zr/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Floyd & Winchester, 1975); F) FeO-MgO-Alc (Irvine & Baragar, 1971); G) Mg-Al-Fe+Ti (Jensen & Pyke, 1982).

## 7. DISCUSSÃO

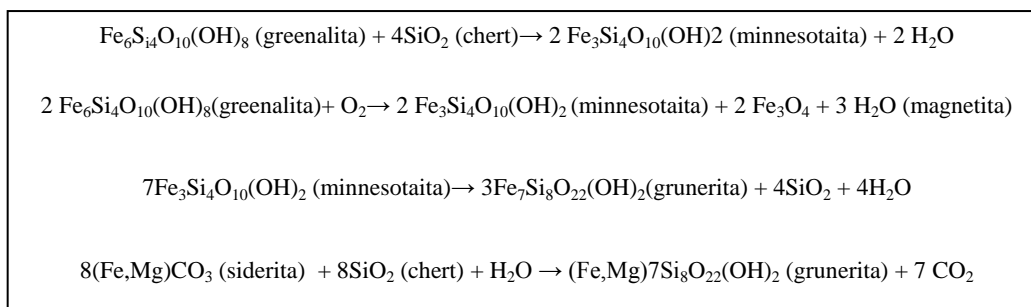
As formações ferríferas bandadas do Complexo Granjeiro podem ser subdivididas de acordo com sua mineralogia metamórfica em três litotipos distintos: grunerita meta-BIF, magnetita (ou hematita) meta-BIF e granada meta-BIF. A presença de grunerita e granada indica que essas rochas foram submetidas a condições metamórficas de médio a alto grau, na fácies anfibolito (Klein, 2005).

A grunerita se desenvolve a partir de reações progressivas que podem envolver silicatos (*e.g.* greenalita e minnesotaita), carbonatos (*e.g.* siderita, Fe-dolomita) e sílica (chert, quartzo) (Quadro 1), enquanto a granada pode ter se desenvolvido a partir do metamorfismo de argilominerais e stipnomelano (Klein, 2005).

Apesar dos carbonatos serem resistentes à condições de médio a alto grau (Klein, 2005), estes não foram observados nas rochas analisadas neste trabalho. Entretanto, a presença de MgO e CaO em muitas rochas classificadas como grunerita meta-BIF pode ser um indicativo de que seu protólito continha carbonatos, que foram totalmente transformados para silicatos como grunerita e actinolita no decorrer de sua história metamórfica e intempérica (Klein, 1973).

Assim, as assembléias metamórficas analisadas sugerem que as fácies sedimentares mais prováveis para as rochas do Complexo Granjeiro são: i) magnetita ou hematita meta-BIF: fácies óxido; ii) grunerita meta-BIF: fácies carbonato e/ou silicato; granada meta-BIF: fácies silicato ou carbonato com contribuição de sedimentos clásticos aluminosos (James, 1954; Klein, 1973). O precipitado inicial seriam géis hidratados de composição ferro-silicática (greenalita) e sílica, além de precipitados de hidróxidos de ferro e carbonato, em diferentes proporções, enquanto a porção clástica verificada nas granada meta-BIFs pode ser proveniente de intemperismo do continente ou fluxos epi-piroclásticos (Klein, 2005).

Quadro 1- Exemplos de reações de metamorfismo progressivo de BIFs (Klein, 2005).



Além das transformações metamórficas, as formações ferríferas do Complexo Granjeiro também foram submetidas a outros processos de alteração pós-deposicional, como: i) alteração hidrotermal, identificada pela presença de veios de quartzo, barita e magnetita secundária e; ii) enriquecimento supergênico, evidenciado pela transformação de magnetita em martita e goetita (além da geração de hematita nas hematita meta-BIF) e por valores elevados de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 (> 45\%)$  (Clout & Simonson, 2005).

Os dados geoquímicos de elementos maiores e traço corroboram, em grande parte, a interpretação obtida com a análise mineralógica, reforçando a subdivisão em três variedades distintas. Entretanto, as concentrações de elementos terras raras comportam-se de forma distinta, reunindo as BIFs claramente em dois grupos: I) magnetita meta-BIFs e grunerita meta-BIFs de baixa  $\Sigma\text{ETRY}$  e; II) granada meta-BIFs e grunerita meta-BIFs de alta  $\Sigma\text{ETRY}$  (Figura 21). O grupo I apresenta, com poucas exceções, características de formações ferríferas pré-cambrianas precipitadas a partir da água do mar com alguma influência de fluídos hidrotermais (Bolhar *et al.*, 2004; Planavsky *et al.*, 2010), enquanto as BIFs do grupo II sugerem contribuição de outras fontes de ETRY (Alexander *et al.*, 2008). Tais fontes podem ser: i) sin-deposicionais (*e.g.* águas superficiais, fluídos hidrotermais de alta ou baixa temperatura, sedimentos continentais intemperizados e sedimentos epi-piroclásticos) e/ou; ii) pós-deposicionais (*e.g.* diagênese, intemperismo, metamorfismo, alteração hidrotermal e enriquecimento supergênico)(Bau, 1993; Alexander *et al.*, 2008).

A atuação das diversas fontes de ETRY na geração de cada variedade de BIF é discutida nas seções 7.1 e 7.2.

### **7.1. Fontes sin-deposicionais:**

As formações ferríferas podem ser originadas a partir de diversas componentes sin-deposicionais além da água do mar, como fluídos hidrotermais de alta ou baixa temperatura, sedimentos terrígenos e/ou águas superficiais de diferentes composições (Hatton & Davidson, 2004). Cada uma contribui para a composição das rochas de formas diferentes e assim pode-se discutir acerca da participação de cada uma delas nas BIFs do Complexo Granjeiro.

### 7.1.1. Contaminação clástica

Uma das principais contribuintes capazes de modificar a composição das BIFs, em especial o padrão de elementos terras raras leves, é a **contaminação por sedimentos terrígenos**, como os fornecidos por via fluvial ou fluxos epi-piroclásticos (Bau, 1993; Bau & Dulski, 1996; Bolhar *et al.*, 2004; Alexander *et al.*, 2008). A presença desses contribuintes leva ao aumento de elementos e óxidos de elementos imóveis, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e HFSE (Rao & Naqvi, 1995; Pecoits *et al.*, 2009; Basta *et al.*, 2011). Segundo Bau (1993), menos de 1% de contaminantes clásticos é suficiente para alterar o padrão de elementos terras raras nas formações ferríferas, já que a abundância desses elementos nos detritos pode ser maior em até duas ordens de magnitude em relação à água do mar.

Com exceção das granada meta-BIFs, as formações ferríferas do Complexo Granjeiro apresentam quantidades consideravelmente baixas desses elementos, sugerindo pouca contribuição de sedimentação clástica na sua composição, principalmente para as magnetita e grunerita meta-BIFs do grupo I (baixa  $\Sigma\text{ETRY}$ ), que mantêm as características de precipitados a partir da água do mar.

Apesar de as grunerita meta-BIFs do grupo II (alta  $\Sigma\text{ETRY}$ ) possuírem características geoquímicas que podem ser causadas por contaminação clástica (baixo  $\text{Y}/\text{Ho}$ , baixo  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$ , alta  $\Sigma\text{ETRY}$  e enriquecimento em ETRM) (Bau, 1993), estas não apresentam concentrações de elementos imóveis ( $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ , HFSE) distintas das BIFs do grupo I (Figura 29).

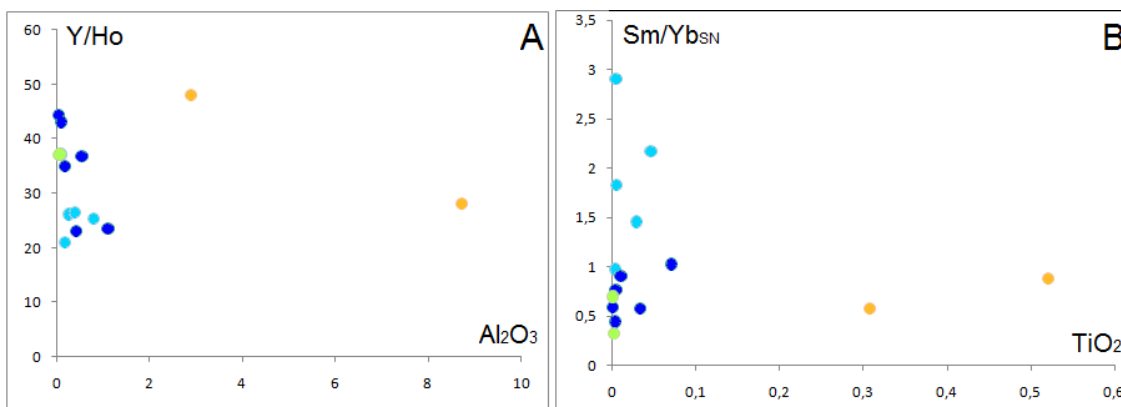


Figura 29: Gráficos de elementos imóveis x parâmetros geoquímicos de ETR. A)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  x  $\text{Y}/\text{Ho}$ ; B)  $\text{TiO}_2$  x  $\text{Sm}/\text{Yb}_{\text{SN}}$ . A legenda segue a da figura 21.

Além disso, nota-se no diagrama  $Eu/Sm_{CN}$  x  $Sm/Yb_{CN}$  (Figura 30) que, apesar das granada meta-BIFs apresentarem concentrações muito mais elevadas de elementos de origem terrígena, seu padrão de elementos terras raras não é tão discrepante das rochas menos contaminadas. As grunerita meta-BIFs do grupo II, entretanto, mesmo com baixos valores de elementos terrígenos, tem valores de  $Sm/Yb_{CN}$  muito mais elevados, além de não apresentarem características de precipitados oceânicos. Sendo assim, mais de uma fonte de elementos terras raras deve ter atuado na geração desses padrões.

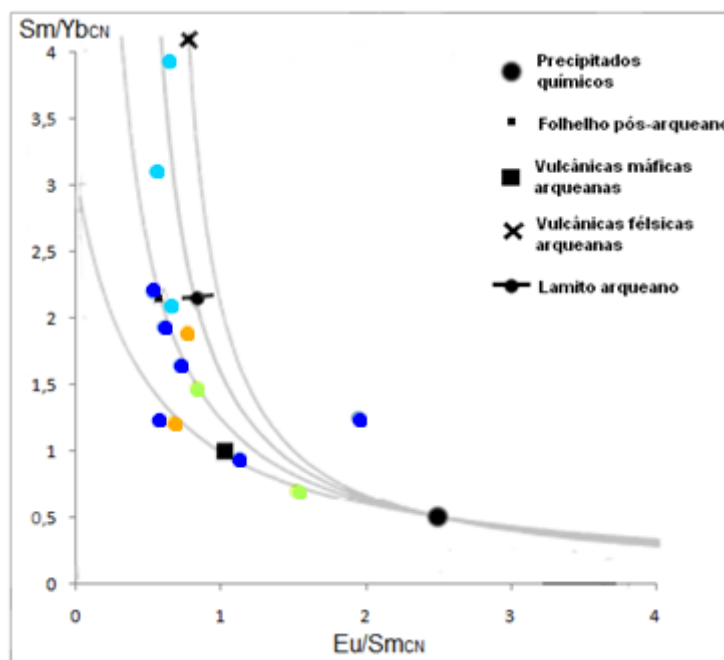


Figura 30: Curvas de mistura entre precipitados químicos e contaminantes terrígenos diversos (Bau, 1993). A legenda segue a da figura 21.

Por fim, a grande concentração de óxidos de elementos imóveis e HFSE nas granada meta-BIFs, de procedência félsica (*e.g.* Zr, Hf, Th) e máfica (*e.g.* Cr, V, Sc), sugere que estes podem apresentar uma componente terrígena acentuada, assim como outras BIFs ao redor do mundo (Rao & Naqvi, 1995; Pecoits *et al.*, 2009; Basta *et al.*, 2011). Já as magnetita meta-BIFs são as que apresentam as menores concentrações de elementos de provável origem terrígena sendo, portanto, as mais quimicamente puras.



### 7.1.2. Fluídos hidrotermais

Outras fontes que podem atuar nas formações ferríferas como fornecedoras de elementos terras raras, além de Fe, Si e outros elementos, são os fluídos hidrotermais de fundo oceânico, que podem ser de alta ou baixa temperatura (Bau & Moller, 1992; Bolhar *et al.*, 2004; Alexander *et al.*, 2008). Os fluídos hidrotermais de alta temperatura (HTF) (>250°C) são caracterizados por anomalias positivas de Eu e enriquecimento em ETRL e ETRM (Michard, 1989; Alexander *et al.*, 2008). Os fluídos de baixa temperatura (LTF) (<250°C), por sua vez, não apresentam anomalias de Eu e tem ETRM/ETRP em torno de 1. Segundo Bau & Moller (1992) e Alexander *et al.*, (2008), os fluídos HTF ocorrem associados a centros de espalhamento do assoalho oceânico (*black smokers*) enquanto os fluídos LTF se tornam mais relevantes quanto mais distantes das fumarolas.

As BIFs do Complexo Granjeiro apresentam um amplo espectro de valores de  $Eu/Eu^*_{SN}$  e  $Eu/Sm_{CN}$ , razões utilizadas para verificar a influência de fluídos hidrotermais nas formações ferríferas. As magnetita meta-BIFs são as que apresentam os maiores valores, com média de  $Eu/Eu^*_{SN}=1,84$  e  $Eu/Sm=1,170$ , sugerindo a presença de uma componente hidrotermal de alta temperatura na formação dessas rochas. Já as grunerita meta-BIFs do grupo I apresentam valores médios menores ( $Eu/Eu^*_{SN}\sim 1$ ;  $Eu/Sm < 1$ ), indicando que a maioria dessas rochas sofreu pouca influência de fluídos de alta temperatura em sua geração. As exceções são as amostras MIFTJ-108A e MIFTJ-1C (Grupo I), que apresentam  $Eu/Eu_{SN}$  e  $Eu/Sm_{CN} > 1$ . As características observadas no grupo I, caso não tenham sido modificadas por alterações pós-deposicionais, podem sugerir a influência de fluídos hidrotermais de baixa temperatura na maioria das rochas, indicando uma deposição mais distal das fumarolas (Figura 31).

As grunerita meta-BIFs do grupo II, por sua vez, apresentam valores de  $Eu/Eu^*_{SN}$  muito variados, inclusive negativos, o que é comumente associado à geração de fases secundárias durante eventos metassomáticos (Bau, 1993). Além disso, valores de  $Eu/Sm_{CN}$  muito baixos e razões  $Sm/Yb$  muito elevadas não são condizentes nem com fluídos de alta nem de baixa temperatura (Figura 29), sugerindo, assim, que essas possíveis fontes também não são capazes de explicar o seu padrão de elementos terras raras. Por fim, as granada meta-BIFs apresentam valores positivos de  $Eu/Eu_{SN}$ , porém negativos de  $Eu/Sm_{CN}$ ,

mostrando que a contribuição terrígena não foi capaz de eliminar totalmente as evidências de influência hidrotermal.

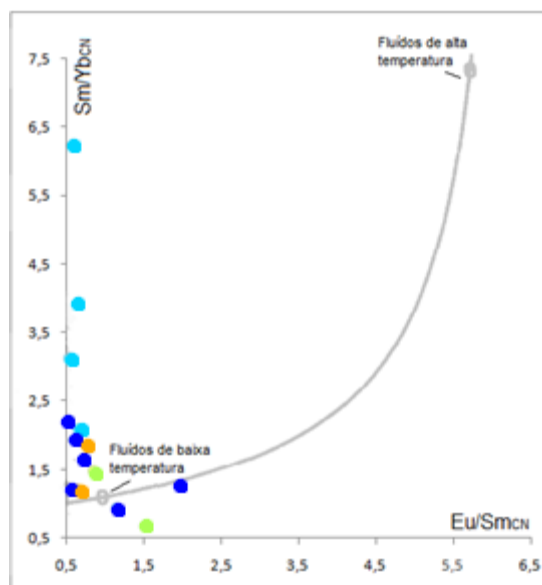


Figura 31: Curva de mistura entre fluidos hidrotermais de alta e baixa e alta temperatura no fundo oceânico. A legenda segue a da Figura 21.

A proporção de fluido hidrotermal necessária para a formação das BIFs do Complexo Granjeiro pode ser deduzida através de gráficos de mistura entre fluido de alta temperatura e água do mar, sugeridos por Alexander *et al.* (2008) (Figura 32). Com base nos gráficos  $Eu/Sm \times Y/Ho$  e  $Eu/Sm \times Sm/Yb$  pode-se concluir que menos de 0,1% de fluido de alta temperatura foi necessário para gerar o padrão observado nas amostras com maiores valores de  $Eu/Sm$ , como sugerido também para as BIFs de Isua e Kuruman (Alexander *et al.*, 2008)). Já o gráfico  $Sm/Yb \times Y/Ho$  sugere valores mais elevados de participação de fluidos hidrotermais, principalmente para as BIFs do grupo II, contrariando os indícios fornecidos pelo cálculo de anomalias de  $Eu$ . Essa inconsistência entre os dados corrobora o fato de que os fluidos hidrotermais por si só não explicam os padrões de elementos terras raras observados, principalmente para as BIFs do grupo II.

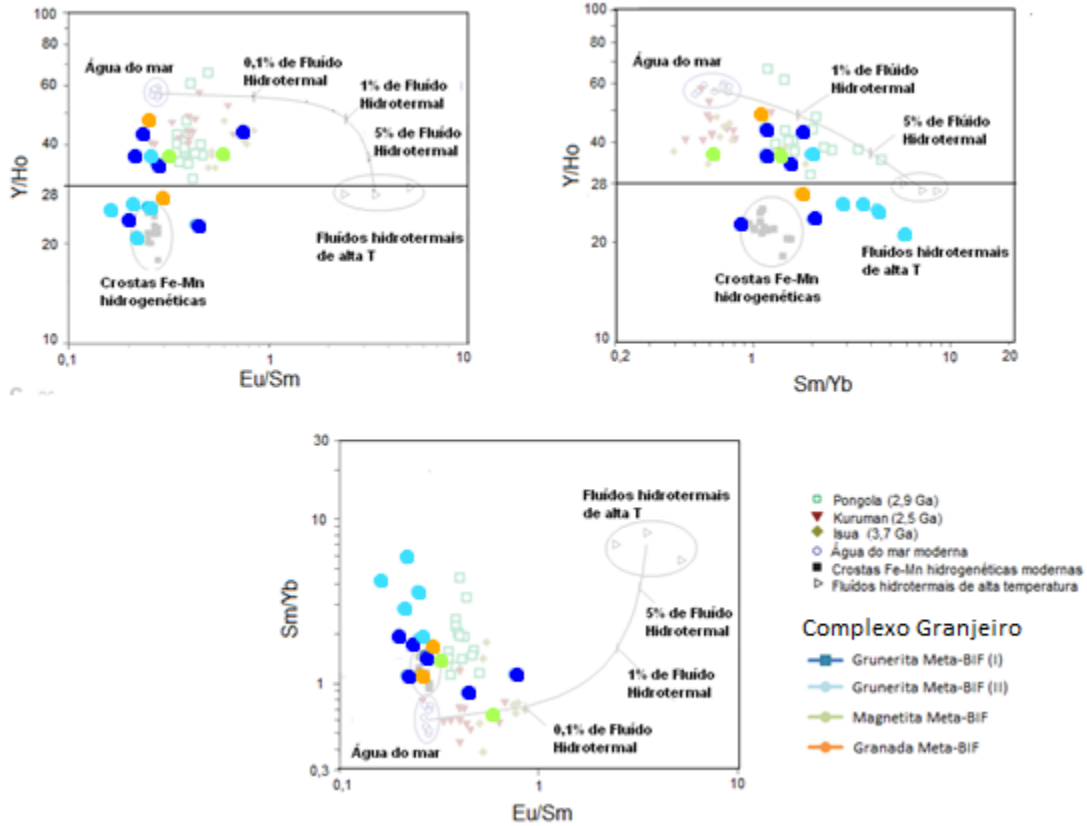


Figura 32: Curvas de mistura entre fluídos hidrotermais de alta temperatura e água do mar (Alexander *et al.*, 2008).

### 7.1.4 Águas superficiais

Além dos fluídos hidrotermais que percolam nas rochas do assoalho oceânico e das águas profundas dos oceanos, as formações ferríferas também podem ter sua composição influenciada, quando depositadas em ambientes mais próximos de áreas continentais, por águas superficiais riverinas ou estuarinas (Elderfield *et al.*, 1990; Alexander *et al.*, 2008). Segundo Alexander *et al.* (2008), os elementos terras raras carregados pelos rios são removidos nos estuários, alterando a composição da água do mar nessas regiões, já que a água dos rios e estuários pode ser enriquecida em ETRM em relação a ETRL e ETRP, apresentando valores mais altos de  $Sm/Yb_{SN}$  (Elderfield *et al.*, 1990).

As grunerita meta-BIFs do grupo II são caracterizadas por apresentarem valores mais elevados de elementos terras raras em relação ao grupo I, além de característico

enriquecimento em ETRL e ETRM em relação à ETRP, que leva aos altos valores de Sm/Yb observados. As formações ferríferas do Supergrupo Pongola (Alexander *et al.*, 2008) apresentam características muito semelhantes as BIFs do Complexo Granjeiro, com a divisão em dois grupos baseadas na concentração de  $\Sigma$ ETRY e nas razões Pr/Yb e Sm/Yb. Em seu estudo, Alexander *et al.* (2008) conclui que a diferença entre os grupos se deve a diferentes posições estratigráficas, relacionadas a eventos de progressão e regressão marinha, onde as BIFs mais rasas apresentam as características do grupo II e foram contaminadas por águas superficiais ricas em ETRM.

Nas formações ferríferas do Maciço São José do Campestre, bloco crustal de idade Arqueana (3450-2700 Ma; Dantas *et al.*, 2004, 2013) pertencente também ao Domínio Rio Grande do Norte, na Província Borborema, dois grupos distintos de BIFs com características semelhantes às do Complexo Granjeiro também são observados e atribuídos à deposição em diferentes profundidades na bacia (Figueiredo, 2012), embora também possam ser relacionados à diferentes períodos de deposição (Silva Filho, 2012).

Esta hipótese, apesar de condizente com as BIFs do Complexo Granjeiro, ainda deve ser testada a luz dos processos pós-deposicionais, já que as BIFs ricas em grunerita com alta  $\Sigma$ ETRY (grupo II) apresentam padrões ETRY pouco homogêneos e sem características de precipitados químicos oceânicos.

## 7.2 Processos Pós-deposicionais

Na seção anterior, os padrões de elementos terras raras das diferentes variedades de BIF do Complexo Granjeiro foram discutidos em termos de suas prováveis fontes. Entretanto, em uma região tão intensamente deformada e metamorfizada como a Província Borborema, diversos processos pós-deposicionais podem ter atuado mobilizando esses elementos e gerando as características observadas. Entre esses estão: diagênese, metamorfismo, alteração hidrotermal, intemperismo e enriquecimento supergênico.

Bau (1993) discute a atuação de diversos processos sin e pós-deposicionais na alteração dos padrões de elementos terras raras em BIFs e conclui que, dentre todos, **diagênese** e **metamorfismo** apresentam o menor potencial para mobilização desses elementos. As baixas condições de temperatura associadas às transformações diagenéticas

não parecem ser capazes de fracionar os ETR, inclusive o Eu, enquanto as baixas razões fluido/rocha do metamorfismo são apontadas como a razão pelo qual a mobilização não ocorre em ambientes metamórficos, mesmo de alto grau. Além disso, caso fosse possível, a mobilização devido a esses processos levaria a uma padronização das razões, além de uma depleção conjunta em ETRL e Eu, enquanto nas formações ferríferas do Complexo Granjeiro, o inverso pode ser observado: o grupo de BIFs com maior enriquecimento em ETRL apresenta os menores valores de  $Eu/Eu^*$  e  $Eu/Sm$ , além de uma ampla gama de valores.

Ao contrário da diagênese e do metamorfismo, a **alteração hidrotermal**, o **intemperismo** e o **enriquecimento supergênico** apresentam alto potencial para mobilização de elementos terras raras em formações ferríferas (Bau, 1993). Entretanto, efeitos dessas alterações são variáveis, dependendo do pH do fluido, da sua composição e capacidade de complexar ligantes, dos minerais primários que se decompõem e dos minerais secundários gerados, sendo assim, de difícil identificação (Bau & Moller, 1992; Bau, 1993). Assim, cada caso deve ser analisado com cautela e é necessário levar em conta os aspectos geológicos, petrográficos e geoquímicos na identificação de indícios de alteração secundária.

Tanto nas proximidades de Lavras da Mangabeira quanto de Curral Novo do Piauí, alteração hidrotermal é verificada na forma de veios de quartzo, magnetita, barita, epidoto e injeções potássicas, além de evidências microscópicas, como substituição de grunerita por actinolita, magnetita secundária subédrica e fosfatos hidrotermais. Segundo Costa (2010), o minério de ferro hospedado nas BIFs do Complexo Granjeiro nas proximidades de Curral Novo do Piauí foi afetado em diferentes graus de intensidade por fluídos hidrotermais provenientes do magmatismo granítico que intrude a sequência, levando a um enriquecimento em ETRL, Fe, Ca, P, entre outros elementos, sugerindo um modelo metalogenético do tipo IOCG.

Além de alteração hidrotermal, as formações ferríferas podem ter sido submetidas a processos de enriquecimento supergênico, evidenciados pela substituição de magnetita e grunerita por martita e goetita em diversas lentes de BIF e por concentrações elevadas de  $Fe_2O_3$  nas rochas analisadas. Segundo Clout & Simonson (2005), BIFs comumente apresentam entre 30 e 45% de Fe e valores mais elevados são gerados pela atuação de

eventos subsequentes, hipogênicos, supergênicos ou compostos. Algumas lentes de formações ferríferas do Complexo Granjeiro podem apresentar até 61% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , logo, podem ter sido submetidas a processos de enriquecimento posterior, modificando suas características geoquímicas.

Lobato *et al.* (2005), sugerem que as variáveis concentrações de elementos terras raras nas BIFs da Formação Carajás, semelhantes as observadas no Complexo Granjeiro, refletem diferentes estágios de alteração hidrotermal e geração de minério enriquecido, com aumento nos ETR e diminuição de anomalia de Eu através da atuação de um fluido com baixo pH (Michard, 1989). Além disso, a similaridade entre os padrões de elementos terras raras entre as BIFs e máficas mais alteradas, observadas tanto no trabalho de Lobato *et al.* (2005) quanto neste, sugere que a passagem de fluido no contato entre as rochas pode ter gerado uma interação entre ambas, alterando seu padrão.

Por fim, Rosière & Rios (2004) demonstram o papel relevante de estruturas como falhas profundas e dobras na condução de fluidos hidrotermais para a geração de depósitos de ferro a partir de formação ferríferas. Assim, o lineamento Patos grande estrutura que limita o Domínio Rio Grande do Norte e encontra-se próximo da área, além de outras zonas de cisalhamento secundárias, podem ter atuado como condutos para fluidos hidrotermais que modificaram a composição de elementos terras raras de algumas das rochas analisadas.

Apesar de ter-se procurado coletar as amostras menos alteradas, não foi possível garantir que todas as rochas tenham mantido suas características originais. Assim, processos hidrotermais e supergênicos poderiam ser a causa dos valores incomuns nos índices de elementos terras raras das grunerita meta-BIFs do grupo II, enquanto as rochas do grupo I e as magnetita meta-BIFs seriam melhor representantes da água do mar a partir da qual foram depositadas.

### **7.3 Condições de oxidação da coluna d'água**

As formações ferríferas do Complexo Granjeiro apresentam, de acordo com o diagrama de Bau & Dulski (1996), anomalias negativas de Ce significantes para quase todas as amostras (exceto MIFTJ-117C), formando um *trend* bem definido, com aumento da anomalia negativa de Ce na direção das rochas do grupo II (alta  $\Sigma\text{ETRY}$ ) (Figura 33). As anomalias negativas de Ce, em associação com o enriquecimento em ETRL e o aumento

total de ETR estão em acordo com dados obtidos por Kato *et al.* (2006), que sugerem uma oxidação dos oceanos bastante anterior ao Grande Evento de Oxidação. Entretanto, como sugerido por Planavsky *et al.* (2010) e pelos indícios existentes nas rochas da região, as anomalias negativas de Ce podem ser reflexo dos processos de alteração hidrotermal e enriquecimento supergênico que atuaram sobre as BIFs após sua deposição. *Trends* semelhantes são descritos por Chetty & Gutzmer (2012), que sugerem como causa a dissolução e re-precipitação de fosfatos como apatita e monazita por fluídos hidrotermais.

Em relação aos *trends* temporais descritos por Planavsky *et al.* (2010), observa-se que as rochas classificadas como magnetita meta-BIF e grunerita meta-BIF (I) apresentam, com exceção das anomalias de Ce, características típicas de formações ferríferas precipitadas no Arqueano, como empobrecimento em ETRL e altas razões Y/Ho. Já as grunerita meta-BIFs (II) apresentam características distintas, como empobrecimento em ETRP e Y/Ho subcondríticos. Planavsky *et al.* (2010) observa esse tipo de padrão em formações ferríferas paleoproterozóicas com menos de 1,9 Ga e sugere que estas sejam geradas por ferro precipitado na zona de transição entre colunas d'água anóxica e óxica. Entretanto, a ausência de anomalias positivas de La, características de sedimentos precipitados a partir da água do mar, e a presença de anomalias negativas de Eu, comumente geradas por alterações pós-deposicionais, sugerem que esse padrão pode ter sido gerado por processos hidrotermais e/ou supergênicos. Devido a alta concentração de elementos imóveis (>2% de Sc) (Bau, 1993), não é possível utilizar as granada meta-BIF como *proxy* para as condições ambientais da água do mar.

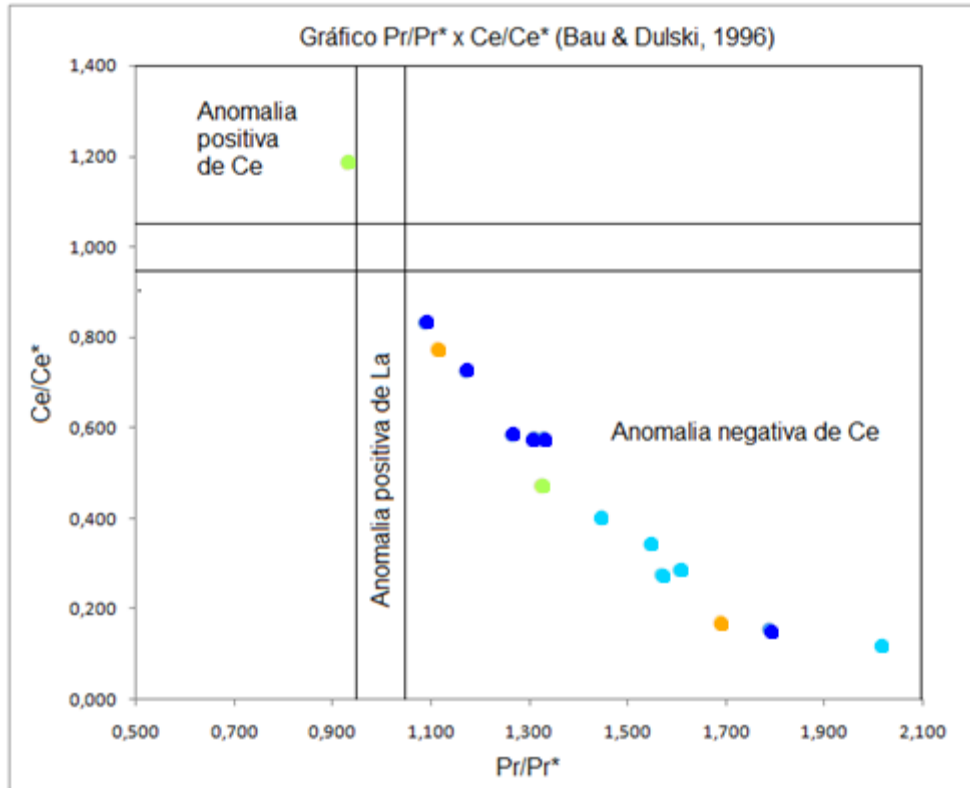


Figura 33: Gráfico  $Pr/Pr^* \times Ce/Ce^*$  para determinação de anomalias de Ce (Bau & Dulski, 1996). A legenda segue a da Figura 21.

Assim, assumindo que as anomalias negativas de Ce mais intensas foram geradas por processos pós-deposicionais e levando-se em conta somente as amostras consideradas mais representativas da coluna d'água, sugere-se um ambiente subóxico a levemente óxico para a deposição das BIFs do Complexo Granjeiro, assim como sugerido por Frei *et al.* (2008) para BIFs da transição Arqueano-Paleoproterozóico.

#### 7.4. Ambiente deposicional

As formações ferríferas do Complexo Granjeiro encontram-se intensamente metamorfizadas, deformadas e paralelizadas a unidades de diversos períodos, mascarando assim muitos aspectos das BIFs que poderiam relacioná-las ao seu ambiente deposicional, como estruturas sedimentares e estratigrafia. Entretanto, algumas considerações podem ser feitas.



As BIFs associam-se tanto a rochas metaígneas (metabásicas e metaultramáficas) quanto a rochas metassedimentares (mármore e quartzitos). A baixa ocorrência de rochas de origem clástica e a pureza química verificada nas formações ferríferas (com exceção das granada meta-BIFs) sugere pouca influência de sedimentação terrígena no momento em que as BIFs foram depositadas (Bau, 1993). Nas granada meta-BIFs, que apresentam uma maior componente clástica, elementos de afinidade tanto félsica quanto máfica sugerem contribuição de fontes bimodais, que podem ser provenientes do intemperismo do continente ou de sedimentos piroclásticos (Rao & Naqvi, 1995; Pecoits *et al.*, 2009; Basta *et al.*, 2011).

A presença de anomalias de Eu nas magnetita e grunerita meta-BIFs do grupo I sugere uma componente hidrotermal de alta temperatura envolvida na geração dessas rochas, que seria a fonte do ferro precipitado (Michard, 1989; Bau & Moller, 1992). Entretanto, a baixa magnitude dessas anomalias, assim como sua ausência em algumas amostras, pode sugerir deposição relativamente distante das fumarolas, com maior influência de fluídos hidrotermais de baixa temperatura (Bolhar *et al.*, 2004; Alexander *et al.*, 2008). Gráficos sugerem que 0,1% de fluído hidrotermal de alta temperatura são suficientes para gerar os valores observados nas BIFs do Complexo Granjeiro (Alexander *et al.*, 2008). Entretanto, deve-se levar em conta que essas anomalias podem ter sido suprimidas, em parte, por alterações posteriores (Bau, 1993).

Em relação às condições de oxigenação do ambiente, pequenas anomalias negativas de Ce nas rochas mais preservadas sugerem um ambiente levemente oxidado (Frei *et al.*, 2008). Entretanto, para que o ferro seja transportado para longas distâncias, como sugerem as baixas anomalias de Eu, as águas profundas necessitam ser predominantemente anóxicas, sugerindo, assim, uma coluna d'água estratificada em relação ao oxigênio. A presença de grafita nos mármore, cujos protólitos carbonáticos devem ter se depositado em águas mais rasas na bacia, pode ser indicativa de presença de matéria orgânica pretérita (*e.g.* Ohmoto *et al.*, 2014) e, em caso positivo, poderiam ter relação com a oxigenação das camadas superiores da coluna d'água por bactérias. Entretanto, estudos específicos são necessários.

De acordo com as evidências analisadas sugere-se que as magnetita meta-BIFs e grunerita meta-BIFs (I) tenham sido depositadas relativamente distantes das fumarolas, porém sem acesso de material terrígeno do continente, enquanto as granada meta-BIF

podem ter sido depositadas mais próximas ao continente ou serem correspondentes de períodos de intensa atividade vulcânica piroclástica nas proximidades. Já as grunerita meta-BIFs (II), por apresentarem indícios de maior alteração metassomática, provavelmente mesclam características híbridas sin e pós deposicionais, sendo mais prudente não utilizá-las para a definição do ambiente. Um estudo detalhado dos processos de alteração e geração de minério é necessário para a determinação de quais características tem origem sedimentar e quais tem origem hidrotermal.

Sugere-se, assim, um ambiente intermediário entre a fonte hidrotermal do ferro e o continente, com ocorrência de processos responsáveis por inibir a sedimentação terrígena na bacia durante grande parte da deposição (bacia “*faminta*”, e.g. Morris & Horwitz, 1983; Klein & Baukes, 1989). Klein & Beukes (1989) afirmam que a inibição da sedimentação clástica pode ser causada por períodos de transgressão marinha, enquanto Morris & Horwitz (1983) sugerem que o bloqueio pode ser realizado fisicamente por bancos carbonáticos depositados entre o continente e o mar profundo.

## **7.5. Ambiente tectônico**

Conforme apresentado na seção 6.2, as rochas metabásicas e metaultramáficas do Complexo Granjeiro podem ser classificadas como basaltos toleíticos gerados em diferentes estágios de evolução, derivados de um magma primário provavelmente komatiítico. Basaltos toleíticos são característicos de diversos ambientes tectônicos, tanto na borda quanto no interior das placas, dentre eles: i) centros de espalhamento do assoalho oceânico (MORB); ii) ilha oceânica (OIB); iii) arco de ilha (IAT); iv) bacia de *backarc* (BAB) e; v) rifte intracontinental, ambientes que também podem estar relacionados à geração de formações ferríferas (Wilson, 1989; Rollinson, 1993).

A fim de auxiliar na determinação do ambiente tectônico em que essas rochas foram geradas, procurou-se utilizar os gráficos discriminantes de ambientes tectônicos mais apropriados para as rochas arqueanas deformadas do Complexo Granjeiro (Figura 34). Assim, pode-se sugerir que os metabasaltos da área apresentam características geoquímicas condizentes com ambientes de margem de placa tectônica (Figura 34A), ou seja, foram

gerados em limites convergentes ou divergentes (Pearce & Gale, 1977). O gráfico Zr x Zr/Y (Pearce & Norry, 1979) corrobora essa conclusão, com as rochas plotando distantes do limite de ambiente intraplaca, nos campos IAT (oceânico) e MORB (Figura 34B). Nos gráficos Y/Cr (Shermais, 1982) e Ti/V (Pearce, 1982) também plotam na interseção entre os campos característicos de arco de ilha e assoalho oceânico, tornando complicada sua distinção (Figura 34C,D).

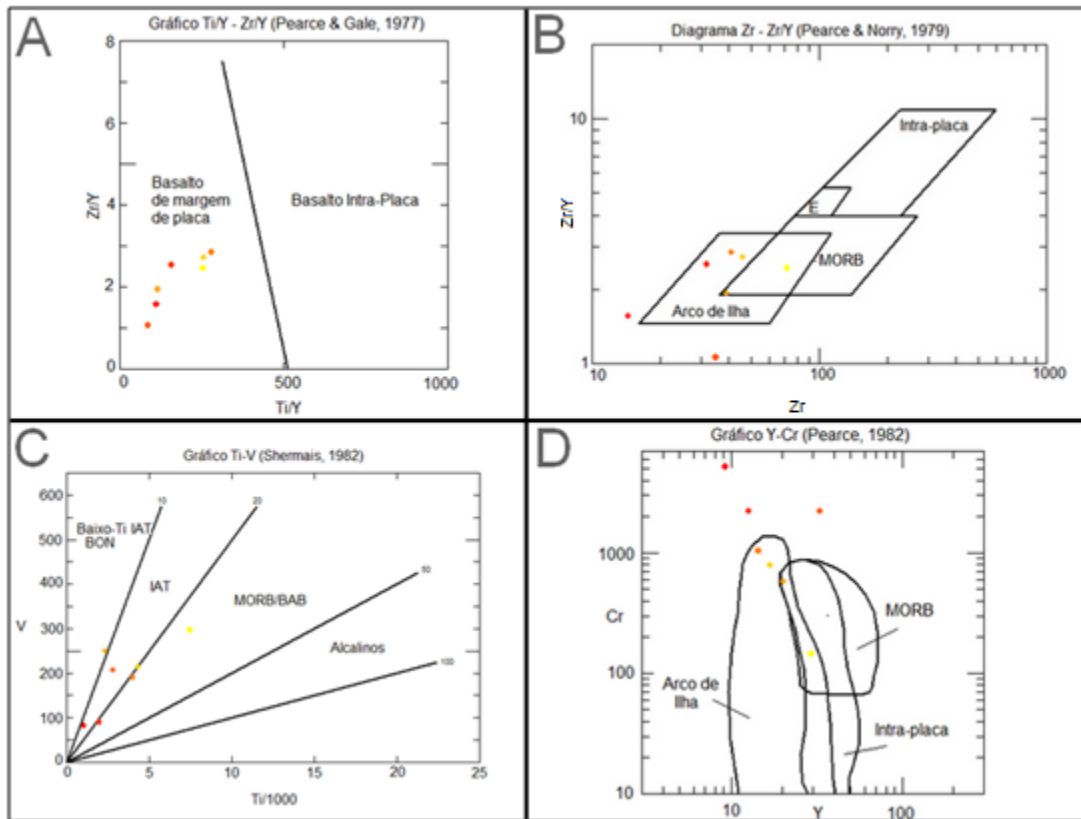


Figura 34: Gráficos de discriminação de ambientes tectônicos para basaltos. A) Ti/Y-Zr/Y (Pearce & Gale, 1977); B) Zr-Zr/Y (Pearce & Norry, 1979); C) Ti-V (Shermais, 1982); D) Y-Cr (Pearce, 1982).

No padrão de elementos traço normalizados ao MORB (Figura 26B), as metavulcânicas são empobrecidas a semelhantes ao MORB em relação aos elementos imóveis incompatíveis, mostrando padrão paralelo ao E-MORB de Ce a Yb. Os elementos móveis e/ou compatíveis, por sua vez, são mais enriquecidos em relação ao N-MORB e, por vezes, ao E-MORB, descrevendo um padrão “*spiked*”, principalmente em relação à Rb, Ba e K. Essas feições são características dos padrões de elementos traço de toleítos de arco de ilha ou bacias de *backarc*, enriquecidos nesses elementos devido ao aporte de fluídos provenientes da placa litosférica oceânica sendo subductada (Wilson, 1989)

As rochas com mais MgO são as mais empobrecidas em relação ao MORB, apresentando características próximas do manto primitivo e dos condritos, sugerindo que sejam as mais representativas do manto primordial, o que é corroborado pelos diagramas de Harker, que mostra a evolução das rochas durante o processo de diferenciação magmática.

Por fim, o padrão de elementos terras raras das rochas metavulcânicas também apresenta características semelhantes tanto ao E-MORB quanto aos IAT e BAB, com um padrão quase plano, com leve enriquecimento em elementos terras raras leves, e valores entre 10 a 30 vezes os condritos (Wilson, 1989) (Figura 35 A, B).

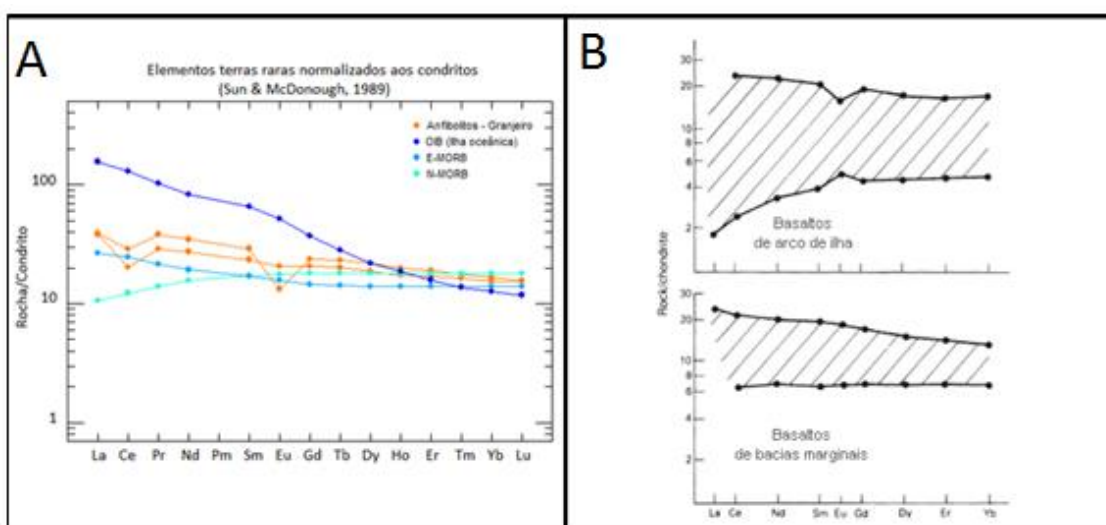


Figura 35: Padrões de elementos traços e terras raras das metavulcânicas comparadas aos padrões E-MORB, N-MORB, OIB e Condritos (Sun & McDonough, 1989). A) Elementos traço normalizados ao manto primitivo (Sun & McDonough, 1989); B) Elementos traço normalizados ao MORB (Pearce, 1983); C) Elementos terras raras normalizados aos condritos (Sun & McDonough, 1989); D) Padrão de elementos terras raras de basaltos de arco de ilha e de bacias marginais (back arc), segundo Wilson (1989).

De acordo com os dados analisados, observa-se que as rochas metavulcânicas do Complexo Granjeiro apresentam afinidade tanto com os basaltos de fundo oceânico (MORB, em especial E-MORB) quando com basaltos típicos de ambientes de arco (IAT). Segundo Wilson (1989), basaltos gerados em bacias de *backarc* costumam apresentar características geoquímicas transicionais entre essas duas variedades. Isso ocorre devido à influência de fluídos ricos em elementos móveis provenientes da placa litosférica subductada, que interagem com o magma gerado nos centros de espalhamento do assoalho

oceânico, gerando este tipo de basalto.

O ambiente de bacia de *backarc* é condizente com os dados apresentados para as formações ferríferas do Complexo Granjeiro, que envolvem a influência (mesmo que distante) de fluídos hidrotermais de alta temperatura provenientes de centros de expansão do assoalho oceânico. A subsidência na bacia pode ter causado transgressões marinhas que inibiram a deposição de sedimentos clásticos, possibilitando a precipitação das formações ferríferas neste período (Klein & Beukes, 1989). Além disso, barreiras carbonáticas, representadas hoje pelos mármore, poderiam existir nas proximidades do arco, impedindo assim a chegada de sedimentos de origem terrígena (Morris & Horwitz, 1983).

A alta concentração de MgO, Ni e Cr nas rochas metaultramáficas sugerem que estas foram geradas nos estágios iniciais do magmatismo na bacia, a partir de altas taxas de fusão parcial de uma fonte mantélica, alterada posteriormente por fluídos gerados na subducção (Wilson, 1989). A relação da deposição das formações ferríferas com eventos magmáticos e tectônicos, está em acordo com a proposta de Isley & Abbot (1999) e Bekker *et al.* (2010), de que as formações ferríferas, além de refletirem variações no estado de oxigenação da atmosfera, também são intimamente relacionadas a períodos de eventos magmáticos globais, apresentando correlação significativa com atividades de plumas mantélicas, ocorrências de komatiitos e basaltos de fundo oceânico.



## 8. CONCLUSÕES

Apesar da intensa deformação a que as rochas do Complexo Granjeiro foram submetidas, a análise dos dados obtidos nos permite realizar, com a devida cautela, as seguintes considerações:

- As BIFs do Complexo Granjeiro ocorrem associadas tanto a rochas metaígneas quanto metassedimentares e podem ser divididas, em termos de mineralogia e geoquímica de elementos maiores, em três fácies distintas, classificadas de acordo com o mineral metamórfico dominante: i) magnetita meta-BIF; ii) grunerita meta-BIF e; iii) granada meta-BIF. As três fácies podem ser representantes metamórficas das prováveis fácies sedimentares: i) fácies óxido; ii) fácies silicato e/ou carbonato; iii) fácies silicato e/ou carbonato com componente argilosa.

- Com base na geoquímica de elementos terras raras, as grunerita meta-BIFs podem ser subdivididas em dois grupos, de acordo com a concentração de elementos terras raras e ítrio: i) grupo I, com baixa  $\Sigma$ ETRY, semelhantes a magnetita meta-BIF e; ii) grupo II, com alta  $\Sigma$ ETRY, semelhantes a granada meta-BIF.

- Magnetita meta-BIF e grunerita meta-BIF (I) apresentam características mineralógicas e geoquímicas típicas de sedimentos químicos precipitados a partir da água do mar, com alguma contribuição de fluídos hidrotermais de alta temperatura, refletida na presença de anomalias positivas de Eu em algumas amostras, e pouca ou nenhuma contribuição de sedimentos terrígenos, devido à baixa concentração de elementos imóveis como Al e Zr, por exemplo. Suas características geoquímicas são típicas de formações ferríferas precipitadas no Arqueano e pequenas anomalias de Ce, caso não sejam de origem metassomática, sugerem um ambiente levemente oxidado para sua deposição, que deve ter ocorrido em uma posição intermediária entre o continente e a fonte de ferro hidrotermal.

- As granada meta-BIFs apresentam características mineralógicas e geoquímicas de sedimentos químicos contaminados por detritos de origem clástica e, portanto, podem ter se

depositado em áreas mais próximas ao continente ou em períodos de maior atividade piroclástica. Devido às evidências de contaminação terrígena, não podem ser utilizadas para a determinação do paleoambiente com base em elementos terras raras.

- As grunerita meta-BIFs do grupo II, apesar da semelhança mineralógica e geoquímica (elementos maiores) com as rochas do grupo I, não apresentam características de sedimentos químicos precipitados a partir da água do mar, e seu padrão de elementos terras possivelmente é reflexo tanto da atuação de fontes sin-deposicionais quanto pós deposicionais. Sugere-se que o padrão de elementos terras raras dessas rochas tenha se alterado por alteração hidrotermal e interação com as rochas adjacentes, além de processos de enriquecimento supergênico, impedindo assim maiores definições acerca de seu ambiente de deposição.

- Sugere-se como ambiente sedimentar para as formações ferríferas uma posição intermediária entre o continente e as fontes hidrotermais de fundo oceânico em uma bacia inibidora de sedimentação clástica (“bacia faminta”), possivelmente gerada em um ambiente de *backarc* com desenvolvimento de um centro de espalhamento do assoalho oceânico (Figura 36). A coluna d’água seria estratificada, com as águas profundas anóxicas permitindo que o ferro viajasse a grandes distâncias, sendo depositado nas porções mais rasas, onde haveria oxigênio suficiente para sua precipitação.

- Posterior à deposição na bacia, as rochas da sequência metavulcanossedimentar do Complexo Granjeiro foram submetidas à intensa deformação e metamorfismo de fácies anfíbolito, que levou à paralelização e interdigitação com unidades geradas em outros eventos geológicos. Além disso, alterações hidrotermais e supergênicas também são observadas nessas rochas, podendo ter sido geradas por fluídos que aproveitaram as grandes zonas de cisalhamento da região (e.g. Lineamento Patos) e pela colocação de granitos neoproterozóicos. Essas alterações modificaram o padrão de elementos terras raras de algumas BIFs, em especial, as do grupo II.



- Os dados obtidos corroboram a hipótese de que as formações ferríferas são geradas devido à concomitância de múltiplos fatores, entre eles, variações no estado de oxidação da atmosfera e da coluna d'água, eventos de magmatismo intenso e tectonismo associado.

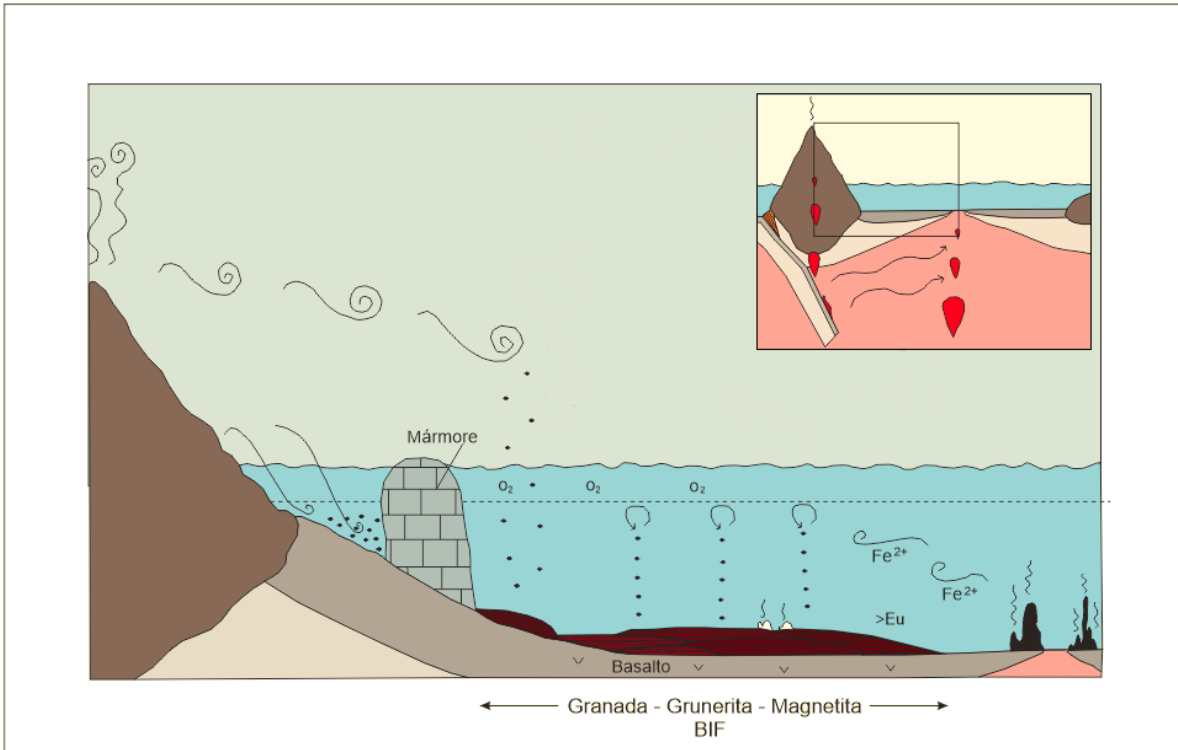


Figura 36: Proposta de modelo deposicional e tectônico das formações ferríferas do Complexo Granjeiro.



## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, B.; BAU, M.; ANDERSSON, P.; DULSKI, P. Continentally derived lutes in shallow Archean seawater: Rare earth element and Nd isotope evidence in iron formation from the 2.9Ga Pongola Supergroup, South Africa. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 2, p. 378-394, 2008.

ALMEIDA, F.F.M., HASUI, Y. & BRITO NEVES, B.B. 1976. The upper Precambrian of South America. **Boletim IG/USP**, v.7, p.45-80, 1976.

ANBAR, A. D. and HOLLAND, H. D. The photochemistry of manganese and the origin of banded Fe formations. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, p. 2595–2603, 1992.

ANGELIM, L.A.A., VASCONCELOS, A.M., GOMES, J.R.C., WANDERLEY, A.A., FORGIARINI, L.L., MEDEIROS, M. de F.. Folha SB.24–Jaguaribe. In: SCHOBENHAUS, C., GONÇALVES, J.H., SANTOS, J.O.S., ABRAM, M.B., LEÃO NETO, R., MATOS, G..M.M., VIDOTTI, R.M., RAMOS, M.A.B., JESUS, J.D.A.de (Eds). **Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo**. Sistema de Informações Geográficas – SIG. Programa Geologia do Brasil. CPRM, 2004.

APPEL, P.W.U. On the early Archaean Isua iron-formation, west Greenland. **Precambrian Research**, v. 11, p. 73-87, 1980.

BASTA, F.F., MAURICE, A.E., FONTBOTÉ, L., FAVARGER, P. Petrology and geochemistry of the banded iron formation (BIF) of Wadi Karim and Um Anab, Eastern Desert, Egypt: Implications for the origin of Neoproterozoic BIF. **Precambrian Research**, v. 187, p. 277-292, 2011.

BAU, M.; DULSKI, P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. **Precambrian Research**, v. 79, n. 1-2, p. 37-55, 1996.

BAU, M. Effects of syn-depositional and postdepositional processes on the rare earth element distribution in Precambrian iron-formations. **Eur. J. Mineral.** V. 5, p. 257–267, 1993.

BAU, M.; MÖLLER, P. Rare earth element systematics of the chemically precipitated component in Early Precambrian iron-formations and the evolution of the terrestrial atmosphere–hydrosphere–lithosphere system. **Geochim.Cosmochim.**, v. 57, n. 10, p. 2239-2249, 1993

BEKKER, A., SLACK, J.F., PLANAVSKY, N., KRAPEZ, B., HOFMANN, A., KONHAUSER, K.O., ROUXEL, O.J. Iron formation: The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes. **Economic Geology**, v. 105, p. 467-508, 2010.

BOLHAR, R.; KAMBER, B. S.; MOORBATH, S.; FEDO, C. M.; WHITEHOUSE, M. J. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. **Earth Planet. Sci. Lett.** v. 222, n. 1, p. 43-60, 2004.

BOWINS, R.J. & CROCKET, J.H. Monazite, xenotime and REE minerals in Archean banded iron-formation from the Sherman and Adam Mines, Ontario, Canada. **Can. Mineral.**, v. 49, p. 749-763, 2011.

BRATERMAN, P. S., CAIRNSMITH, A. G., & SLOPER, R. W. Photooxidation of hydrated Fe-2+ - significance for banded Fe formations. **Nature**, v. 303, p. 163–164, 1983.

BRITO NEVES, B.B., SANTOS, E.J., VAN SCHMUS, W.R. Tectonic history of the Borborema Province, NW Brazil. In: CORDANI, U.G., MILANI, E.J., THOMAZ FILHO A., CAMPOS, D.A. (Eds). **Tectonic evolution of South America**, p. 151-182, 2000.

CHETTY, D. & GUTZMER, J. REE redistribution during hydrothermal alteration of ores of the Kalahari Manganese Deposits. **Geology Reviews**, v. 47, p. 126-135, 2012.

CLOUD, P.E. Significance of Gunflint (Precambrian) microflora —photosynthetic oxygen may have had important local effects before becoming a major atmospheric gas. **Science**, v. 148, p. 27-35, 1965.

CLOUT, J.M.F.; SIMONSON, B.M. Precambrian Iron Formations and Iron Formation-Hosted Iron Ore Deposits. **Economic Geology**, 100th anniversary volume, p. 643-679, 2005.

COSTA, A.F. Caracterização petrográfica e litogeoquímica das rochas encaixantes e do minério de ferro da região de Curral Novo, Piauí. **Trabalho de conclusão de curso**, UFBA, Salvador, 2010.

DANTAS, E.L.; SOUZA, Z.S.; WERNICK, E.W.; HACKSPACHER, P.C. MARTIN, H.; XIAODONG, DENG.; LI, J. Crustal growth in the 3.4-2,7 Ga São José de Campestre Massif, Borborema Province, NE Brazil. *Precambrian Research*, v. 227. p. 120-156, 2013.

DANTAS, E.L.; VAN SCHMUS, W.R.; HACKSPACHER, P.C.; FETTER, A.H.; BRITO NEVES, B.B.; CORDANI, U.; NUTMAN, A.P.; WILLIAM, I.S. The 3.4–3.5 Ga São José do Campestre massif, NE Brazil: remnants of the oldest crust in South America. *Precambrian Research*, v.130, p. 113–137, 2004.

DANTAS *et al.* Archean accretion in the São José do Campestre Massif, Borborema Province, Northeast Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 28, p. 221-228, 1998.

EDWARDS, K. J., ROGERS, D. R., WIRSEN, C. O. & McCOLLOM, T. M. Isolation and characterization of novel psychrophilic, neutrophilic, Fe-oxidizing, chemolitho autotrophic alpha- and, gamma-Proteobacteria from the deep sea. **Appl. Environ. Microbiol.**, v. 69, p. 2906–2913, 2003.

ELDERFIELD, H.; UPSTILL-GODDARD, R.C.; SHOLKOVITZ, E.R. The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 971-991, 1990.

FABRE, S., NÉDÉLEC, A., POITRASSON, F., STRAUSS, H., THOMAZO, C., NOGUEIRA, A. Iron and sulphur isotopes from the Carajás mining province (Pará, Brazil): Implications for the oxidation of the ocean and the atmosphere across the Archaean-Proterozoic transition. **Chemical Geology**, v. 121, 217-243, 2011.

FETTER, A.H., VANSCHMUS, W.R., SANTOS, T.J.S., ARTHAUD, M., NOGUEIRA NETO, J.A. U-Pb and Sm-Nd geochronological constraints on the crustal evolution and basement architecture of Ceará State, NW Borborema Province, NE Brazil: implications for the existence of the paleoproterozoic supercontinent Atlantica. **Revista Brasileira de Geociências**, v.30, p.102-106, 2000.

FIGUEIREDO, B.S. Geoquímica e gênese das formações ferríferas e metacarbonatos da porção sul do maciço São José do Campestre, Província Borborema. Dissertação de mestrado. **Universidade de Brasília**, Brasília-DF, 2012.

FLOYD, P.A. & WINCHESTER, J.A. Magma-type and tectonic setting discrimination using immobile elements. v. 27, p. 211-218, 1975.

FOUSTOKOULOS, D. I. & BEKKER, A. Hydrothermal Fe(II) oxidation during phase separation: relevance to the origin of Algoma-type BIFs. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, p. 280, 2008.

FREI, R.; DAHL, P. S.; DUKE, E. F.; FREI, K. M.; HANSEN, T. R.; FRANDSSON, M. M.; JENSEN, L. A. Trace element and isotopic characterization of Neoproterozoic and Paleoproterozoic iron formations in the Black Hills (South Dakota, USA): assessment of chemical change during 2.9–1.9 Ga deposition bracketing the 2.4–2.2 Ga first rise of atmospheric oxygen. **Precambrian Res.**, v. 162, n. 3-4, p. 441-474, 2008.

GARRELS, R. M. & PERRY, E. A. J. Cycling of carbon, sulfur, and oxygen through geologic time. **In The Sea**, New York, 1974.

GOLE, M.J.; KLEIN, C. High-grade metamorphic Archean banded iron-formations, Western Australia: assemblages with coexisting pyroxene +/- fayalite. **American Mineralogist**, v. 66, p. 87-99, 1981.

GOODWIN, A.M. Archean iron-formations and tectonic basins of the Canadian Shield. **Economic Geology**, v. 68, p. 915-933, 1973.

GROSS, G.A. Tectonic systems and the deposition of iron-formation. **Precambrian Research**, v. 20, p. 171-187, 1983.

GROSS, G.A. A classification of iron-formation based on depositional environments. **Canadian Mineralogist**, v. 18, p. 215-222, 1980.

GROSS, G.A. The depositional environments of principal types of Precambrian iron-formations. In: Genesis of Precambrian Iron and Manganese Deposits. **UNESCO Earth Sci. Ser.**, v. 9, p. 15-21, 1973.

GROSS, G.A. Geology of iron deposits in Canada, vol. 1 - General geology and evaluation of iron deposits. **Economic Geology**, v. 22, p. 181, 1965.

HATTON, O., DAVIDSON, G. Soldiers Cap Group iron-formations, Mt. Isa Inlier, Australia, as windows into the hydrothermal evolution of a base-metal-bearing Proterozoic rift basin. **Aust. J. Earth Sci.** v. 51, p. 85–106, 2004.

HAUGAARD, R., FREI, R., STENDAL, H., KONHAUSER, K. Petrology and geochemistry of the ~2.9 Ga Itilliarsuk banded iron formation and associated supracrustal rocks, West Gondwana: Source characteristics and depositional environment. **Precambrian research**, v. 229, p.150-176, 2013.

HOEFS, J. Stable Isotope Geochemistry. **Springer-Verlag**. 2009.

HOLLAND, H.D. The oxygenation of the atmosphere and oceans. **Phil.Trans. R. Soc.**, v. 361, 2006.

IRVINE, T.N. & BARAGAR, W.R.A. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks; **Canadian J. Earth Sciences**, v. 8, p. 523–548, 1971

ISLEY, A.E., ABBOTT, D.H. Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron formation. **Journal of Geophysical Research**, v. 104, p. 15461-15477, 1999.

JAMES, H.L., Sedimentary facies of iron-formation. **Economic Geology**, v. 49, p. 235-293, 1954.

JAMES, H.L. Data of geochemistry of iron-rich sedimentary rocks. **U.S. Geological Survey**. 6ed. 1966.

JAMES, H.L. & TRENDALL, A.F. Banded Iron-Formation: Distribution in time and paleoenvironmental significance. In: Holland, H.D. & Schidlowski, M. (Ed). **Mineral Deposits and the Evolution of the Biosphere**, p. 199–218. Springer Verlag, N.Y. 1982.

JARDIM DE SÁ, E.F. A Faixa Seridó (Província Borborema, NE do Brasil) e o seu significado geodinâmico na Cadeia Brasileira/Pan-Africana. Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, Brasília, **Tese de Doutorado**, 804 p., 1994.

JARDIM DE SÁ, E.F., MACEDO, M.H.F., FUCK, R.A., KAWASHITA, K. Terrenos proterozóicos na Província Borborema e a margem norte do Cráton São Francisco. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 22, p. 472-480, 1992.

JENSEN, L.S.; PYKE, D.R. Komatiites in the Ontario portion of the Abitibi belt. In: ARNDT, N.T.; NISBET, E.G. (Eds.). Komatiites. London. **George Allen and Unwin**, p. 147-157, 1982.

KATO, Y., YAMAGUCHI, K.E., OHMOTO, H. Rare earth elements in Precambrian banded iron formations: secular changes of Ce e Eu anomalies and evolution of atmospheric oxygen. In: KESLER, S.E. & OHMOTO, H. eds. Evolution of the atmosphere, hydrosphere, and biosphere on early earth: constraints from ore deposits. **Geological Society of America**, Memoir 198, p. 269-289, 2006.

KATO, Y.; KANO, T.; KUNUGIZA, K. Negative Ce anomaly in the Indian Banded Iron Formations: Evidence for the emergence of oxygenated deep-sea at 2.9-2.7 Ga. **Resource Geology**, v. 52, p. 101-110, 2002.

KIMBERLEY, M.M. Nomenclature for iron formations. **Ore Geology Reviews**, v. 5, p. 1-12, 1989.



KLEIN, C. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin. **American Mineralogist**, v. 90, p. 1473-1499, 2005.

KLEIN, C.; BEUKES, N.J. Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation deposition in the Early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. **Economic Geology**, v. 84, p. 1733-1774, 1989.

KLEIN, C.; FINK, R.P. Petrology of the Sokoman Iron Formation in the Howells River Area, at the Western Edge of the Labrador Trough. **Economic Geology**, v. 71, p. 453-487, 1976.

KRAPEZ, B., BARLEY, M. E., PICKARD, A. L. Hydrothermal and resedimented origins of the precursor sediments to banded iron formation: sedimentological evidence from the Early Palaeoproterozoic Brockman Supersequence of Western Australia. **Sedimentology**, v. 50, p. 979-1011, 2003.

KRETZ, R. Symbols for rock-forming minerals. **American Mineralogist**, v. 68, p. 277-279, 1983.

LASCELLES, D.F. Black smokers and density currents: A uniformitarian model for the genesis of banded iron-formations. **Ore Geology Reviews**, v. 32, p. 381-411, 2007.

LOBATO, L.M.; ROSIERE, C.A.; FIGUEIREDO E SILVA, R.C.; ZUCCHETTI, M.; BAARS, F.J.; RIOS, F.J.; PIMENTEL, M.; MENDES, G.E.; MONTEIRO, A.M. A mineralização hidrotermal de ferro da Província Mineral de Carajás - controle estrutural e contexto na evolução metalogenética da província In: Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia. **ADIMB**, 2005.

MEDEIROS, V.C., AMARAL, C.A., ROCHA, D.E.G.A, SANTOS, R.B. Programa Geologia do Brasil – PGB. Sousa. Folha SB.24-Z-A. Estados da Paraíba, Rio Grande do Norte e Ceará. Mapa Geológico em escala 1:250.000. **CPRM**, 2005.

MICHARD, A. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, p. 745–750, 1989.

MIDDLEMOST, E. A. K. Naming materials in magma/igneous rock system. **Earth Sci. Rev.**,v.37, p. 215–224, 1994.

MORRIS, R.C. & HORWITZ, R.C. The origin of the iron-formation-rich Hamersley Group of Western Australia – deposition on a platform. **Precambrian Research**, v. 21, p. 273-297, 1983.

NEVES, S.P., VAUCHEZ, A., FERARD, G. Tectono-thermal evolution, magma emplacement, and shear zone development in the Caruaru Area (Borborema Province, NE Brazil). **Precambrian Research**, v. 99, p. 1-32, 2000.

NEVES, S.P., BRUGUIER, O.,VAUCHEZ, A., BOSCH, D., SILVA, J.M.R., MARIANO, G. Timing of crustal formation, deposition of supracrustal sequences, and Transamazonian and Brasiliano metamorphism in the East Pernambuco belt (Borborema Province, NE Brazil): implications for western Gondwana assembly. **Precambrian Research**, v. 149, p.197-216, 2006.

OHTA, T. & ARAI, H. Statistical empirical index of chemical weathering in igneous rocks: A new tool for evaluating the degree of weathering. **Chemical Geology**, v. 240, p. 280-297, 2007.

OHMOTO, Y.; KAKEGAWA, T.; ISHIDA, A.; NAGASE, T.; ROSING, M.T. Evidence for biogenic graphite in early Archaean Isua metasedimentary rocks. **Nature Geoscience**, v.7, p. 25-28, 2014.

PEARCE, J. A. Role of sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margins. In: HAWKESWORTH C.J. & NORRY, M.J (eds) *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*, Shiva, **Nantwich**,p. 230–249, 1983.

PEARCE, J. A. Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. In: THORPE, R. (eds). *Orogenic andesites and related rocks*. Chichester, England: **John Wiley and Sons**, pp. 528-548, 1982

PEARCE, J. A. & GALE, G. H. Identification of ore-deposition environment from trace-element geochemistry of associated igneous host rocks. **Geological Society**, London, Special Publications v. 7, p. 14-24, 1977.

PEARCE, J.A., NORRY, M.J. Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y, and Nb variations in volcanic rocks. **Contrib. Mineral. Petrol.**v. 69, p. 33–47, 1979

PECOITS, E., GINGRAS, M.K., BARLEY, M.E., KAPPLER, A., POSTH, N.R., KONHAUSER, K.O. Petrography and geochemistry of the Dales Gorge banded iron formation: Paragenetic sequence, source and implications for palaeo-ocean chemistry. **Precambrian Research**, v. 172, p. 163-187, 2009.

PLANAVSKY, N., ROUXEL, O.J., BEKKER., A., HOFFMANN, A., LITTLE, C.T.S., LYONS, T.W. Iron isotope composition of some Archean and Proterozoic iron formations. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 80, p. 158-169, 2012.

PLANAVSKY, N., BEKKER, A., ROUXEL., O.L., KAMBER, B., HOFMANN, A., KNUDSEN, A., LYONS, T.W. Rare earth element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: New perspectives on the significance and mechanisms of deposition. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, p.6387-6405, 2010.

RAO, T.G., NAQVI, S.M. Geochemistry, depositional environment and tectonic setting of the BIF's of the Late Archaean Chitradurga Schist Belt, India. **Chemical Geology**, v. 121, p. 217-243, 1995.

ROLLINSSON, H. R. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Singapore: **Long Man**, 352p, 1993.

ROSIERE, C.A. & RIOS, F.J. The origin of hematite in high-grade iron ores based on infrared microscopy and fluid inclusions studies: The example of the Conceição mine, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. **Economic Geology**, v. 99, p. 611-624, 2004.

RUDNICK, R.L., MCLENNAN, S.M., TAYLOR, S.R. Large ion lithophile elements in rocks from high-pressure granulite facies terrains. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 49, p. 1645–1655, 1985.

SAMPAIO, G.M.S. Determinação de elementos-traço em amostras de formações ferríferas por ICP-MS e produção de um material de referência para controle de qualidade. **Dissertação de mestrado**, Unicamp, Campinas, 2012.

SANTOS, E.J. Ensaio preliminar sobre terrenos e tectônica acrescionária na Província Borborema. **Anais do 39º Congresso Brasileiro de Geologia**, Salvador, v. 6, p. 47-50, 1996.

SANTOS, E.J. 2000. Contexto Tectônico Regional. In: MEDEIROS, V.C. (Org.). Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Folha Aracaju/NE – SC.24-X (escala 1:500.000). **CPRM**, Brasília, p-3-7, 2000

SGE. Folha SB.24-Y-C-VI Simões, escala 1:100.000. **Serviço Geográfico do Exército**, 1969.

SHERVAIS, J. W. Ti-V plots and the petrogenesis of modern and ophiolitic lavas. **Earth Planet.Sci. Lett.**, v. 59, p.101–118, 1982.

SILVA, L.C., ARMSTRONG, R., PIMENTEL, M.M., SCANDOLARA, G.R., WILDNER, W., ANGELIM, L.A.A., VASCONCELOS, A.M., RIZZOTO, G., QUADROS, M.L.E.S., SANDER, A., ROSA, A.L.Z. Reavaliação da evolução geológica em terrenos pré-cambrianos brasileiros com base em novos dados U-Pb SHRIMP, parte III: Províncias Borborema, Mantiqueira Meridional e Rio Negro-Juruema. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 32(4), p.529-544, 2002.

SILVA FILHO, C.V.R. Isótopos de Nd aplicados a datação direta de formações ferríferas paleoarqueanas do Maciço São José do Campestre, Rio Grande do Norte-RN. Dissertação de mestrado. **Universidade de Brasília**, Brasília-DF, 2012.

SUDENE.Folha SB.24-Y-B-VI Cedro, escala 1:100.000. **SUDENE**, 1971a.

SUDENE. Folha SB.24-ZA-IV Cajazeiras, escala 1:100.000. **SUDENE**, 1971b.

SUDENE. Folha SB.24-Z-C-I Milagres, escala 1:100.000. **SUDENE**, 1971c.

SUDENE. Folha SB.24-Y-D-III Crato, escala 1:100.000. **SUDENE**, 1971d.

SUN, S.S. & MCDONOUGH, W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts; implications for mantle composition and processes. In: SAUDERS, A.D. & NORRY, M.J. (eds) Magmatism in the ocean basins. **Geological Society of London**, v. 42, p. 313-345, 1989.

TAYLOR, S.R., McLENNAN, S.M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. **Blackwell Scientific**, Oxford, 312 pp, 1985.

TRENDALL, A.F. Precambrian iron-formations of Australia.**Economic Geology**, v. 68, p. 1023–1034, 1973.

VANSCHMUS, W.R., BRITO NEVES, B.B., HACKSPACKER, P.C., BABINSKI, M. U/Pb and Sm/Nd geochronologic studies of the eastern Borborema Province, Northeastern Brazil: initial conclusions. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 8, p.267-288, 1995.

VASCONCELOS, A.M., PRADO, F.S., GOMES, F.E.M.G. Folha Iguatu SB 24-Y-B.Escala1:250000. **CPRM**, 1997.

VEIZER, J. Geologic evolution of the Archean-Early Proterozoic Earth. In: Shopf. J.W. (Ed). Earth's earliest biosphere, its origin and evolution, p. 240-259. **Princeton University Press**, Princeton, 1983.

WILSON, M. Igneous Petrogenesis, **Springer**, 1989.

WINCHESTER, J. A. & FLOYD, P. A. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. **Chem. Geol.**v. 20, p.325–344, 1977.

YOUNG, G.M. Iron-formations and glaciogenic rocks of the Rapitan Group, north-west Territories, Canada. **Precambrian Res.**, v. 3, p. 137-158, 1976.