

**A Formação Ferrífera São João Marcos:
um exemplo de formação ferrífera tipo Algoma
Neoproterozoico no Estado do Rio de Janeiro, Brasil**
*The São João Marcos Iron Formation: an example of Neoproterozoic
Algoma-type iron formation in Rio de Janeiro State, Brazil*

Ariane Felix Coelho Azevedo¹ , Rodrigo Peternel Machado Nunes¹ , Julio Cezar Mendes² 

¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Avenida São Francisco Xavier, 524, Maracanã,
CEP: 20550-900, Rio de Janeiro, RJ, BR (felix_ariane@yahoo.com.br; rpeternel@gmail.com)

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, BR (julio@geologia.ufrj.br)

Recebido em 13 de janeiro de 2022; aceito em 6 de setembro de 2022.

Resumo

A Formação Ferrífera São João Marcos (FFSJM), localizada próximo ao município de Rio Claro, no Estado do Rio de Janeiro, teve seus aspectos genéticos aqui estudados por meio de mapeamento geológico, petrografia e geoquímica. Na área mapeada, a FFSJM, de idade neoproterozoica, ocorre intimamente associada a rochas metamáficas e metaultramáficas, que ocorrem sobre embasamento arqueano a paleoproterozoico e estão sobrepostas por outras litologias, quartzitos puros a impuros, silimanita quartzito e (silimanita)-granada-biotita gnaiss, em ordem, da base para o topo, estruturadas em uma grande sinformal revirada. A petrografia da formação ferrífera indica composição modal, em sua maioria, de quartzo e magnetita titanífera, com pequenas quantidades de outros minerais (e.g. ferrosilita, muscovita, granada, zircão, turmalina, feldspatos e anfibólios); as rochas metamáficas são compostas basicamente por plagioclásio e hornblenda em proporções diversas, e as metaultramáficas, essencialmente por anfibólios e piroxênios. A litoquímica de elementos maiores, traço e terras raras da FFSJM demonstra forte correlação negativa entre SiO₂ e Fe₂O_{3t}, e fortes semelhanças entre os padrões clássicos da literatura, principalmente com o tipo Algoma Neoproterozoico, além de características de precipitados químicos. Para as rochas máficas e ultramáficas, a geoquímica aponta para geração em contexto intracontinental. Essas informações de campo e petrografia, associadas com a geoquímica de rocha total e mineral, sugerem formação ferrífera gerada em ambiente extensional no Neoproterozoico, possivelmente acompanhando a quebra do supercontinente Rodínia. Trata-se do primeiro exemplo de formação ferrífera do tipo Algoma Neoproterozoico no Estado do Rio de Janeiro.

Palavras-chave: Formação Ferrífera; Algoma; Neoproterozoico; Petrografia; Geoquímica.

Abstract

The São João Marcos Iron Formation (SJMIF), located near the municipality of Rio Claro in the state of Rio de Janeiro, was here studied regarding its genetic aspects. The methodology involved geological mapping, petrography, and geochemistry. This iron formation has been dated to the Neoproterozoic in previous works and occurs intimately associated to metamafic and metaultramafic rocks. In the mapping area, the host metamafic and metaultramafic rocks occur over an Archean to Paleoproterozoic basement and, over them, sillimanite quartzite and (sillimanite)-garnet-biotite gneiss occur from the base to the top. Mapping reveals that these lithologies are disposed as an overturned synform. Petrography of the iron formation reveals a modal composition of mainly titanomagnetite and quartz with a few percentages of other minerals (e.g. ferrosilite, muscovite, garnet, zircon, tourmaline, feldspar and amphiboles); the metamafic and metaultramafic rocks are composed basically of plagioclase and hornblende in diverse proportions, and finally, the metaultramafic ones are mainly composed of amphiboles and pyroxenes. Geochemistry of major, trace and rare earth elements points out strong similarities between the SJMIF and classical Neoproterozoic Algoma-type iron formations, besides characteristics of chemical precipitates. For mafic and ultramafic rocks, geochemistry points to a generation in an intracontinental context. These pieces of field, petrography and geochemistry (whole rock and mineral) information suggest an iron formation generated in an extensional environment, possibly accompanying the break-up of the Rodinia supercontinent during the Neoproterozoic. It is the first example of Neoproterozoic Algoma-type iron formation in Rio de Janeiro.

Keywords: Iron Formation; Algoma; Neoproterozoic; Petrography; Geochemistry.

INTRODUÇÃO

Formações ferríferas foram inicialmente definidas por James (1954) como rochas sedimentares de origem química contendo 15% ou mais de ferro de origem sedimentar, nas quais minerais deste elemento químico podem ocorrer interbandados com *chert*, quartzitos ou calcários. Essas rochas apresentam uma grande distribuição espacial e temporal, ocorrendo em diversos lugares do mundo (Figura 1), com idades variando desde 3,8 Ga (ocorrência mais antiga registrada) até desaparecerem em aproximadamente 1,8 Ga e reaparecerem entre 0,8 e 0,6 Ga (Klein e Beukes, 1989; Klein, 2005). O Pré-Cambriano, mais especificamente o Paleoproterozoico, compreende a maior parte das ocorrências globais.

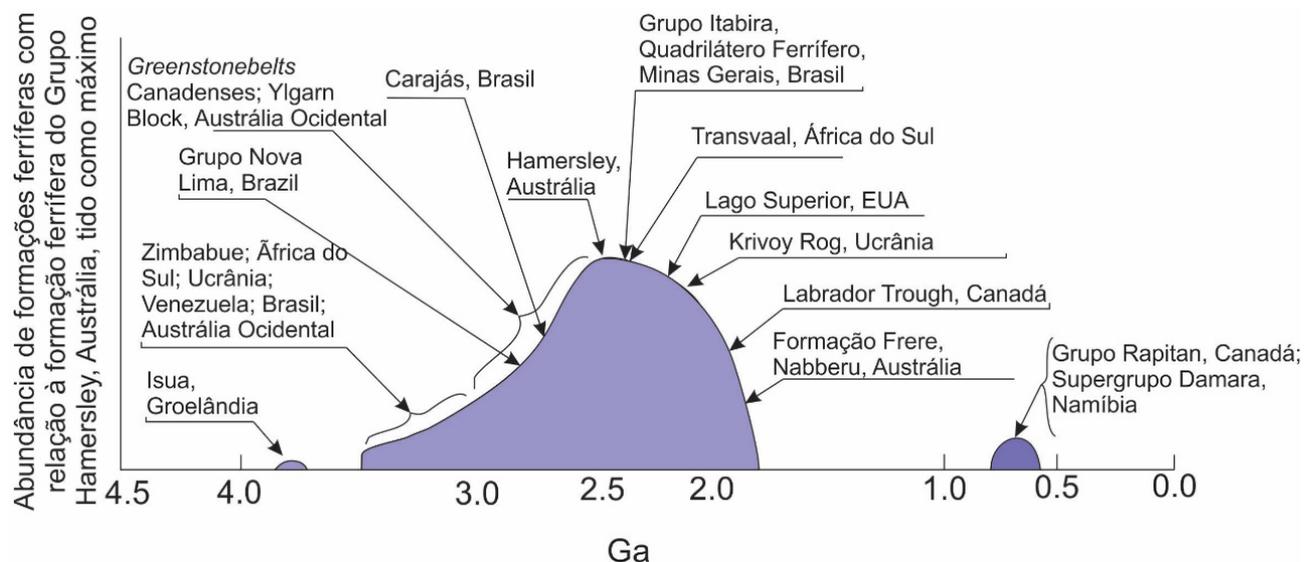
Formações ferríferas ocorrem ainda com variedade de texturas e em diversos ambientes tectônicos (Gross, 1965, 1980, 1983). O tipo Algoma (Gross, 1965, 1980, 1983) é muito comum, com idades do Arqueano ao Paleoproterozoico, mas também ocorrem alguns exemplos com idades modernas, sendo caracterizado pela deposição em porções oceânicas profundas, relativamente próximo de arcos de ilhas (Gross, 1983). Por esse motivo, o tipo Algoma ocorre, por exemplo, associado com rochas vulcânicas submarinas em sequências do tipo *greenstone belt*, dentre outros ambientes geotectônicos.

O tipo Superior (Gross, 1965, 1983), em contrapartida, desenvolve-se em margens passivas, sem mostrar relação direta com rochas vulcânicas, gradando lateralmente ou ocorrendo intercalado com calcários de plataforma. Os exemplos conhecidos são também os mais abundantes em número e volume, e têm idades predominantemente proterozoicas.

Um terceiro tipo, baseado no ambiente de deposição, corresponde ao Rapitan (Young, 1976), referente a formações ferríferas associadas a depósitos de origem glacial, possivelmente relacionadas ao grande evento glacial neoproterozoico denominado *Snowball Earth*.

Estudos mais recentes têm descoberto no registro neoproterozoico formações ferríferas não relacionadas à glaciação, posicionando-se estratigraficamente abaixo desses depósitos ou sendo pós-deposicionais. Formações ferríferas neoproterozoicas não relacionadas a eventos de glaciação podem estar relacionadas a rochas vulcânicas, apontando deposição em um ambiente de *back arc* (Basta et al., 2011; Stern et al., 2013) ou em bacias do tipo *rift*, formadas durante a quebra do supercontinente Rodínia (Van Schmus et al., 2003; Eyles e Januszczak, 2004; Sial et al., 2015), sendo assim classificadas em uma nova categoria denominada Algoma Neoproterozoico. Existem outras formações ferríferas que não são tipo Algoma também do Neoproterozoico, como é o caso da Formação Ferrífera de Urucum, em Mato Grosso do Sul, uma das mais novas, que se estende até o Cambriano, formada por atividade diagenética complexa em ambiente oceânico, intermediada por atividade microbiana (Biondi e Lopez, 2017; Biondi et al., 2020).

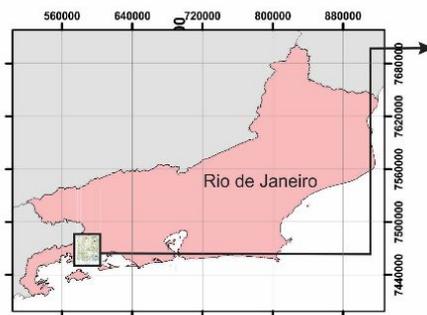
A FFSJM, assim definida neste trabalho, de idade neoproterozoica (Hoffmann, 2016), mostra íntima associação a rochas metamáficas. Ela foi assim nomeada em homenagem ao antigo município homônimo, cuja sede está preservada em Rio Claro, Estado do Rio de Janeiro. A Figura 2 mostra a localização da área de pesquisa na folha topográfica Mangaratiba (SF-23-Z-A-V-4) (IBGE, 1973), que serviu como base cartográfica para o mapeamento.



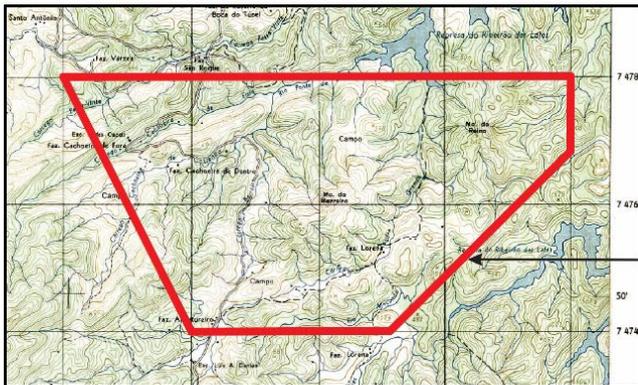
Fonte: modificado de Klein e Beukes (1989).

Figura 1. Diagrama altamente esquemático de distribuição temporal das principais formações ferríferas do mundo *versus* sua abundância relativa ao Grupo Hamersley (Austrália).

Mapa de localização da área mapeada (polígono vermelho)



DATUM: Córrego Alegre
Zona 23 S



Folha Topográfica Mangaratiba

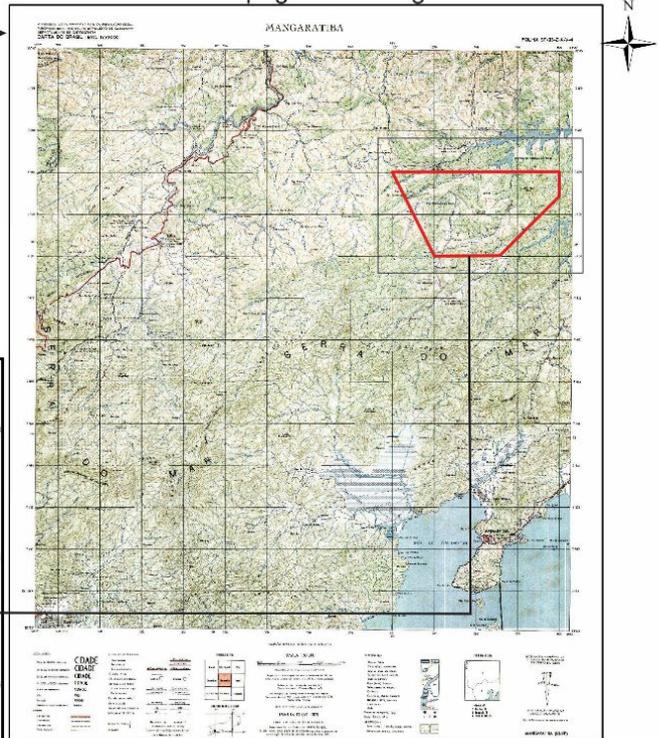
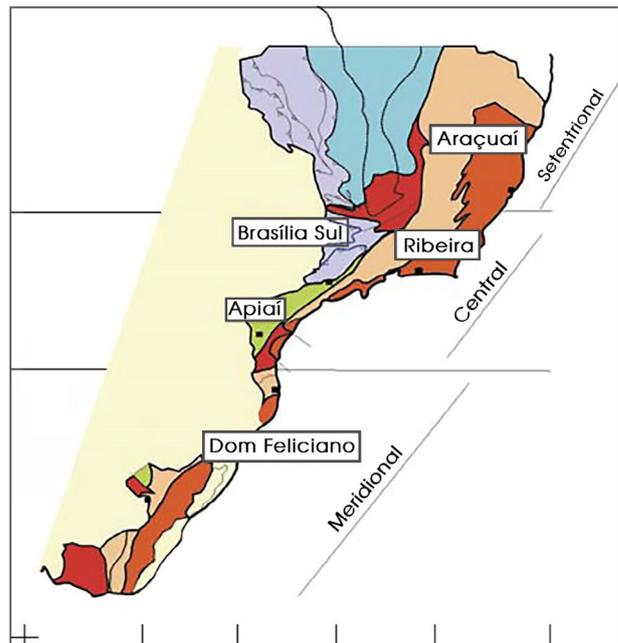


Figura 2. Área de pesquisa (polígono vermelho) locada na Folha Topográfica Mangaratiba (SF-23-Z-A-V-4) (IBGE, 1973), no sudoeste do Estado do Rio de Janeiro. Datum: Córrego Alegre. Projeção UTM. Zona 23S.

O estudo detalhado da FFSJM proposto neste trabalho visa reconstruir aspectos relacionados a sua gênese, o que, além de pioneiro, é de suma importância para a melhor compreensão da evolução das faixas móveis neoproterozoicas Ribeira e Brasília, contexto no qual a referida formação ferrífera está inserida.

GEOLOGIA REGIONAL

A área de estudo encontra-se inserida dentro do contexto geotectônico da Faixa Ribeira, na Província Mantiqueira, um sistema orogênico Neoproterozoico-Cambriano que se estende do sul da Bahia ao Uruguai, cujo desenvolvimento (da orogênese até o seu colapso) ocorreu em um período compreendido entre 880 e 480 Ma (Heilbron et al., 2004). Esse sistema é geograficamente dividido em: um segmento setentrional, constituído pelo Cinturão Araçuaí; um segmento central, que engloba a Faixa Ribeira e sua zona de interferência com a Faixa Brasília, além dos terrenos Apiaí, São Roque e Embu; e um segmento meridional, composto pelas faixas São Gabriel e Dom Feliciano (Heilbron et al., 2004) (Figura 3).



Fonte: Heilbron et al. (2004).

Figura 3. Subdivisão da Província Mantiqueira em três segmentos e seus principais orógenos.

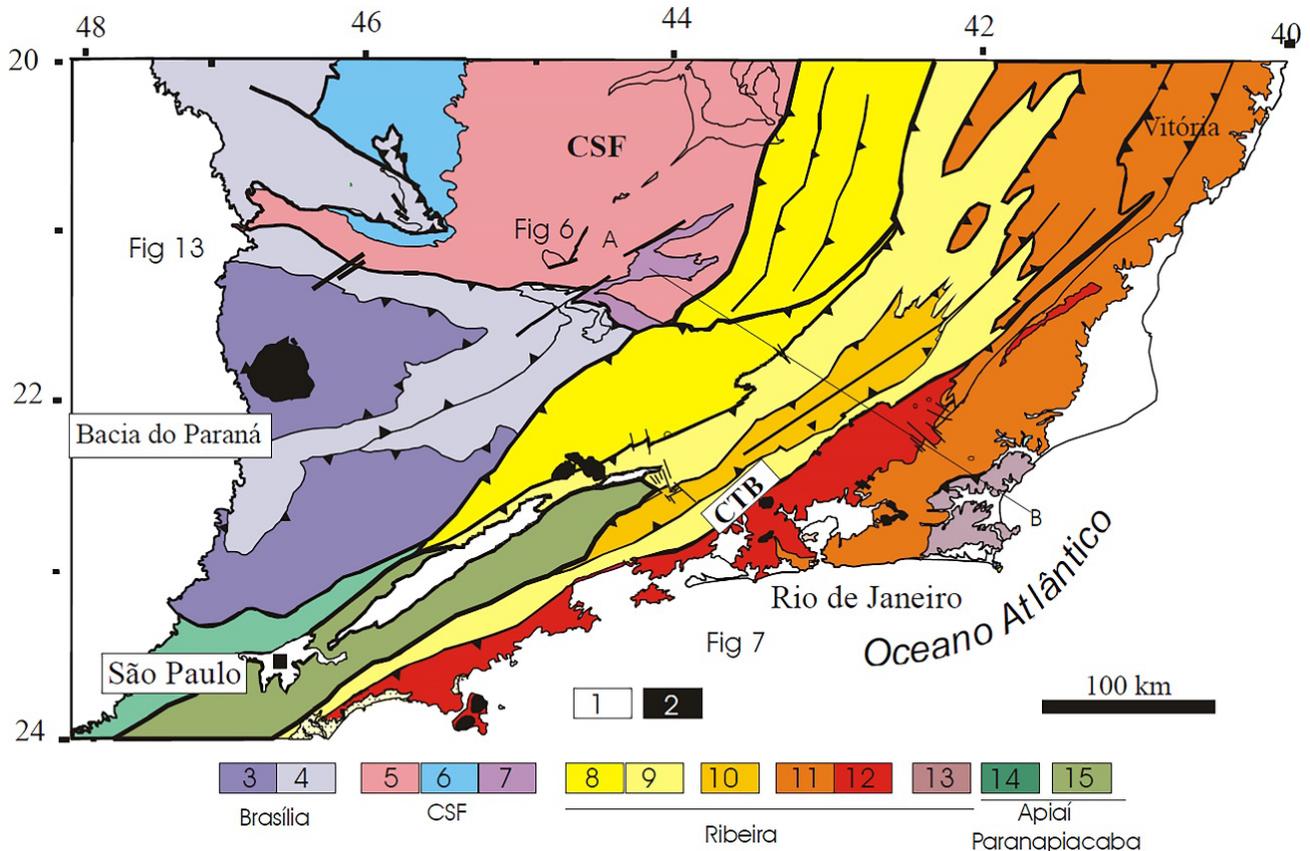
O segmento central da Faixa Ribeira é subdividido em quatro terrenos tectono-estratigráficos, a saber: Ocidental; Paraíba do Sul/Embu; Oriental; e Cabo Frio (Heilbron, 2004) (Figura 4). Assim, a área de estudo estaria contida no Domínio Juiz de Fora do terreno Oriental.

Trabalhos anteriores de mapeamento (ex. Riofinex, 1977; Chaves, 1987; Dios, 1995; Heilbron et al., 2007; Dutra, 2013; Hoffmann, 2016; Pereira et al., 2016) já documentaram a ocorrência da FFSJM sob a denominação de “magnetita quartzito”, “quartzito ferruginoso” ou “quartzito com magnetita”, sem informações de cunho genético. Esses trabalhos colocaram esses magnetita-quartzitos como parte integrante do contexto geológico da Faixa Ribeira, na Província Mantiqueira, dentro de unidades que receberam diversas denominações: Unidade Valadão (Riofinex, 1977; Chaves, 1987; Dutra, 2013; Pereira et al., 2016), Unidade

Migmatítica Macundu (Dios, 1995), Megassequência Andrelândia (Heilbron et al., 2007), e Unidade (Sillimanita)-granada-biotita gnaiss (Hoffmann, 2016). É importante ressaltar que, de acordo com trabalhos mais recentes, como Trouw et al. (2000) e Hoffmann (2016), a área estaria inserida na Faixa Brasília, dentro do contexto de sua complexa zona de interferência com a Faixa Ribeira.

MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento deste trabalho contou primeiramente com uma etapa inicial pré-campo, na qual foram realizados levantamentos bibliográficos detalhados sobre o contexto geológico e geotectônico regional da área. Feito isso, sucedeu-se uma etapa de campo, em que foi feita a caracterização



Fonte: adaptado de Heilbron et al. (2007).

Figura 4. Mapa tectônico do segmento central do Sistema Mantiqueira, mostrando principalmente a Faixa Ribeira e sul da Faixa Brasília. (1) *Rifts* Cenozoicos; (2) Rochas alcalinas do Cretáceo e Terciário; Orógeno Brasília (3-4): (3) Nappes Inferiores; (4) Nappes Superiores; (5) Embasamento do Cráton São Francisco e domínio autóctone; (6) Supergrupo São Francisco; (7) Metassedimentos do Domínio Autóctone; Orógeno Ribeira (8-13): (8) Domínio Andrelândia e (9) Domínio Juiz de Fora do Terreno Ocidental; (10) *Klippe* Paraíba do Sul; (11) Terreno Oriental; (12) Granitoides do Arco Magmático Rio Negro; (13) Terreno Cabo Frio; Orógeno Apiaí/Paranapiacaba (14-15): (14) Terrenos São Roque e Açungui; (15) Terreno Embu. Localização da área de estudo indicada pelo polígono em vermelho. O polígono azul corresponde à folha topográfica Mangaratiba.

da área por meio de mapeamento geológico-estrutural do polígono proposto, em escala de detalhe (1:10.000 a 1:5.000), bem como de coleta de amostras das unidades mapeadas, em especial da FFSJM e das rochas metamáficas e metaultramáficas que ocorrem a ela associadas.

Concomitante às expedições de campo, ocorreu uma etapa de laboratório, que consistiu na preparação das amostras, para confecção de seções delgadas e polidas, e na realização de análises químicas de rocha total (ICP-MS) e química mineral (microsonda eletrônica). A confecção das seções delgadas e polidas, bem como a preparação das amostras selecionadas para análise química de rocha total, foi realizada no Laboratório Geológico de Processamento de Amostras da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (LGPA-UERJ). As análises geoquímicas de rocha total foram conduzidas no *Australian Laboratory Services* (ALS). A preparação e a realização da química mineral foram conduzidas no Laboratório de Microsonda Eletrônica do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (Labsonda-DEGEO-UFRJ). Posteriormente, fez-se a descrição petrográfica detalhada dessas lâminas delgadas e polidas, em microscópio de luz transmitida e refletida no Laboratório de Petrografia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Por fim, uma etapa pós-campo, consistindo em: plotagem dos dados químicos em gráficos, com o auxílio das ferramentas Excel e GCDKit; produção do mapa geológico e de perfis, com o auxílio do ArcGis e Corel Draw; e interpretação e integração dos resultados obtidos nas etapas anteriores em forma de modelo.

RESULTADOS

Caracterização das unidades mapeadas

Das unidades mapeadas, faz-se menção, da base para o topo, à Unidade Metacharnoenderbit/Ortopiroxênio (hornblenda)-biotita gnaiss (embasamento da sequência metavulcanossedimentar a seguir); Unidade metamáfica-metaultramáfica; Unidade quartzítica-formação ferrífera e Unidade (Sillimanita)-granada-biotita gnaiss. O foco a partir daqui será dado àquelas que foram mais relevantes à classificação da FFSJM como tipo Algoma Neoproterozoico.

Unidade metamáfica-metaultramáfica

Esta unidade é composta por rochas extremamente intemperizadas, formadas, em sua quase totalidade, por argilominerais, porém exibindo traços da foliação e textura metamórfica ainda preservados. Na região central da área de mapeamento, na qual ocorre intercalada com quartzitos e com a formação ferrífera, são reconhecidos dois tipos de possíveis rochas metamáficas e um de rocha metaultramáfica

em afloramento, todos compostos por material friável com pouco ou nenhum quartzo visível (Figura 5).

Não foram encontradas rochas metamáficas e metaultramáficas frescas em contato direto com os quartzitos e com a formação ferrífera, mas apenas intercaladas em paragneisses da Unidade (Sillimanita)-granada-biotita gnaiss ou na forma de blocos em áreas de relevo muito arrasado e solo argiloso. Parte-se, aqui, do princípio de que essas rochas são possíveis correspondentes daquelas associadas aos quartzitos e à formação ferrífera.

As rochas metaultramáficas (THM-28-C e AFC-38-A) mostram marcante presença de anfibólios (principalmente hornblenda) substituindo piroxênios, com orientação paralela à foliação principal observada na rocha. Minerais fêlsicos (quartzo e plagioclásio) não ultrapassam 10% da composição modal.

Já a composição mineralógica e a trama das rochas metamáficas revelam que são anfibólitos, compostos por anfibólios (principalmente hornblenda), com orientação preferencial paralela à foliação principal, e plagioclásio, em diferentes proporções, podendo ou não conter clino e/ou ortopiroxênio residuais. Destacam-se, aqui, algumas texturas importantes, como: coroa de granada ao redor do plagioclásio no contato do plagioclásio com hornblenda, piroxênios e minerais opacos; simplectito entre plagioclásio e hornblenda; e simplectito entre plagioclásio e ortopiroxênio, principalmente próximo ao contato com as coroas de granada (Figuras 6A e 6B). Cummingtonita-grunerita ocorre localmente substituindo hornblenda, próximo a contatos com ortopiroxênio (Figuras 6C e 6D). Biotita, quando presente, ocorre como cristais lamelares e hipidioblásticos, substituindo os cristais de hornblenda, piroxênio e granada (Figura 7), e, por vezes,

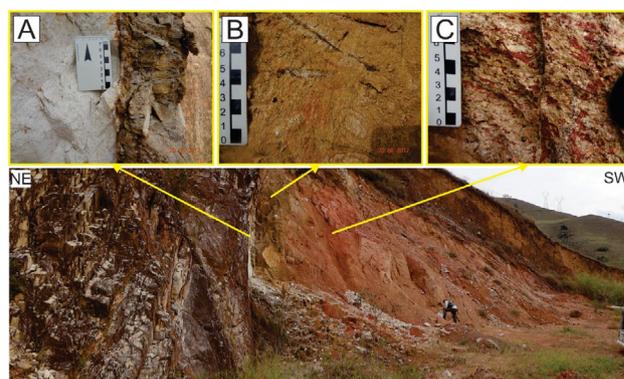
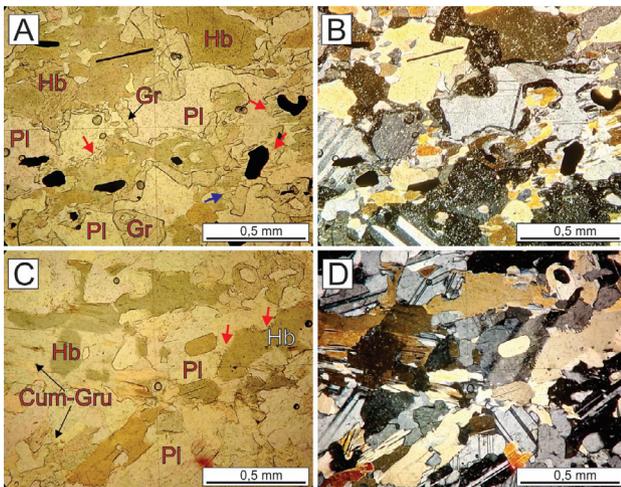
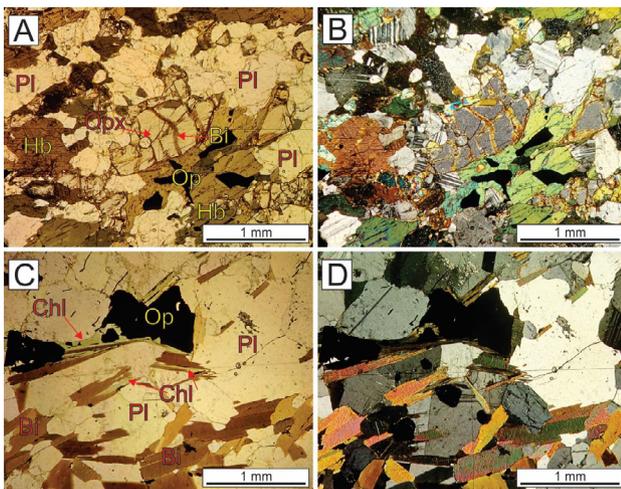


Figura 5. Afloramento de rochas metamáficas e metaultramáficas intemperizadas (ponto AFC-15). (A) rocha composta essencialmente por caulinita, de coloração branca (possivelmente um meta-anortosito) de ocorrência restrita a este ponto; (B) possível rocha metamáfica (anfíbólito) alterado, com contato transicional para o possível meta-anortosito; (C) possível rocha metaultramáfica alterada, com contatos bruscos com o possível anfíbólito.



Hb: hornblenda; Gr: granada; Pl: plagioclásio; Cum-Gru: cummingtonita-grunerita.
Figura 6. Fotomicrografias das lâminas (A e B) THM-341 e (C e D) THM-289 (anfíbolitos) sob luz transmitida. (A e B) Fotomicrografias da lâmina THM-341 mostrando simplectitos entre piroxênio (provavelmente ortopiroxênio) e plagioclásio (setas vermelhas) e entre hornblenda e plagioclásio (setas azuis) próximo ao contato com coroa de granada; (C e D) são fotomicrografias da lâmina THM-289 sob luz transmitida mostrando substituição de hornblenda por cummingtonita-grunerita, e simplectito entre hornblenda e plagioclásio (setas vermelhas). Nicóis (A, C) paralelos e (B, D) cruzados, aumento 100x.



Hb: hornblenda; Pl: plagioclásio; Op: Opaco; Chl: Clorita; Bi: Biotita.
Figura 7. (A e B) Lâmina AFC-73-B sob luz transmitida, mostrando ao centro cristal de ortopiroxênio substituído por biotita muito fina ao longo de fraturas, nicóis paralelos e cruzados, respectivamente, aumento 50 x; (C e D) Lâmina THM-207-B sob luz transmitida, mostrando cristais de clorita substituindo biotita e opaco; nicóis paralelos e cruzados, respectivamente, aumento 50x.

orientados preferencialmente segundo a foliação principal observada. Localmente, clorita substitui biotita e opacos (Figura 7). Nas figuras, a escala da fotomicrografia não favoreceu melhor visualização dessa foliação.

Unidade quartzítica-formação ferrífera

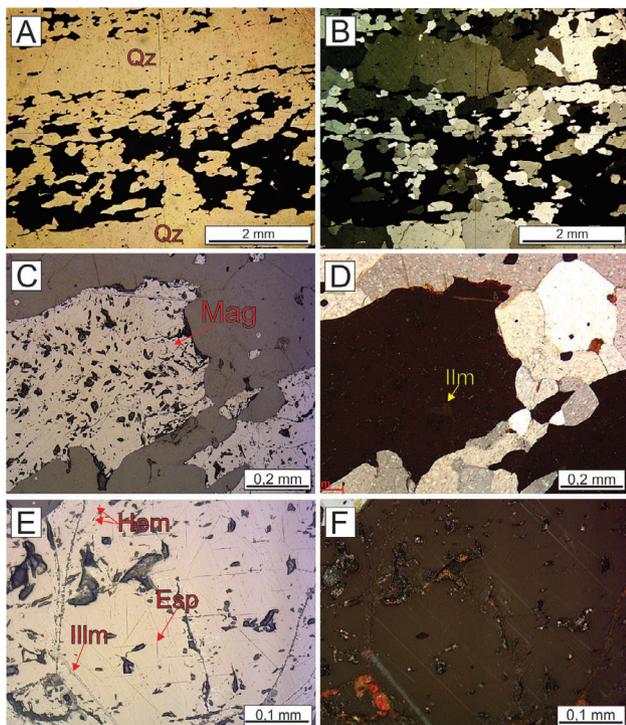
Esta unidade inclui a FFSJM, além de pacotes de quartzitos puros a impuros e sillimanita quartzito associados.

A FFSJM corresponde a uma rocha de granulação de fina a grossa, composta majoritariamente por quartzo (45 – 78%) e minerais opacos (14 – 40%), podendo conter pequenas porcentagens de outros minerais, como ortopiroxênio, feldspato, granada, anfibólios, biotita, muscovita, apatita, turmalina e zircão. Sua ocorrência está restrita à porção central do polígono mapeado, mais especificamente entre o Córrego Ponte de Zinco e o Ribeirão dos Pires. Apresenta-se com texturas distintas, de forma a ser classificada em três grupos: Formação Ferrífera Bandada (FFB), a qual é caracterizada por bandamento, em que se alternam camadas ricas em quartzo e camadas ricas em opacos; Formação Ferrífera Homogênea (FFH), na qual não há bandamento definido, com distribuição dos opacos e quartzo mais ou menos uniforme; e Formação Ferrífera Milonítica (FFM), a qual pode ter sido originalmente bandada ou homogênea, porém essas características foram obliteradas por estiramento intenso dos minerais.

A análise dos minerais opacos em microscópio de luz refletida revela que estes incluem, em sua maioria, magnetita titanífera, podendo apresentar lamelas de exsolução de espinélio e de ilmenita (Figuras 8 e 9). Cristais de ilmenita também ocorrem como inclusões xenomórficas a hipidiomórficas não orientadas na magnetita (Figuras 8C e 8D). Espinélio granular ocorre no contato entre a magnetita hospedeira e as lamelas de exsolução de ilmenita (Figura 9). Composições estimadas por espectroscopia de dispersão de raios X apontam composição próxima à da hercinita para as lamelas de espinélio e composição mais variada para os espinélios granulares. Martitização incipiente a intensa ocorre ao longo dos planos de partição, fraturas e contatos com demais grãos, de forma que em alguns cristais nota-se a completa substituição da magnetita por hematita. Intemperismo para hidróxidos de ferro, principalmente goethita, é comum.

A análise em microsonda eletrônica do piroxênio que ocorre ao redor da magnetita em algumas amostras, sobretudo em amostras miloníticas, revela que se trata de ferrossilita, com X_{Fs} entre 73,94 – 99,64%. Já a análise em microsonda da granada revela composição próxima à da almandina (ver tabelas nos materiais complementares). Podem ser identificadas duas gerações de granada:

- como cristais isolados, com a foliação contornando-os, e minerais opacos, formando sombra de pressão ao seu redor (Figuras 10A e 10B);
- desenvolvida ao redor ou sobre a magnetita (Figura 10C).



Qz: quartzo; Mag: magnetita; Ilm: ilmenita; Esp: espinélio; Hem: hematita.

Figura 8. Fotomicrografias de lâmina delgada de Formação Ferrífera Bandada (THM-324-B). (A e B) Bandamento em escala microscópica, com variação granulométrica do quartzo e dos opacos, sob luz transmitida e nicóis paralelos e cruzados, respectivamente, aumento 25x; (C e D) cristal de magnetita (coloração rosada) com inclusão de ilmenita, sob luz refletida e nicóis paralelos e cruzados, respectivamente, aumento 100x; (E e F) detalhe de cristal de magnetita com lamelas de exsolução de espinélio e ilmenita, e martitização ao longo dos seus planos de partição, principalmente próximo à borda e fraturas, sob luz refletida e nicóis paralelos e cruzados, respectivamente, aumento 200x.

As Figuras 11A e 11B mostram a visão geral de uma lâmina da FFSJM contendo ortopiroxênio (ferrosilita). Já os anfíbios identificados incluem cristais da série tremolita-actinolita, observados no contato entre opacos e ortopiroxênio (lâmina AFC-01-A) (Figuras 11C e 11D), e da série cummingtonita-grunerita, desenvolvidos ao redor dos minerais opacos e substituindo cristais de ortopiroxênio (lâmina THM-269-C) (Figuras 11E e 11F).

É observável também desenvolvimento de muscovita e/ou biotita, lamelares e bem cristalizadas, ao redor da magnetita (Figura 12).

Os quartzitos impuros são compostos por quartzo, com pequenas quantidades de outros minerais, incluindo feldspato, muscovita, biotita, minerais opacos, turmalina e zircão, podendo gradar para camadas de quartzito puro. Têm textura que varia de média a comumente grossa (textura tipo

“sal grosso”). Já o sillimanita quartzito corresponde a um quartzito de aparência “xistosa” em afloramento, no qual a foliação principal (Sn) é bastante marcada pelo paralelismo de cristais de sillimanita, contendo também quantidades variáveis de feldspato (muitas vezes intemperizados para caulinita), micas e minerais opacos. É uma rocha de mais difícil preservação, ocorrendo como camadas centimétricas a decimétricas alteradas, intercaladas nos quartzitos supracitados.

Geoquímica de rocha total

Litoquímica da Formação Ferrífera São João Marcos

Foram analisadas cinco amostras da FFSJM e uma de quartzito, das quais três são bandadas (FFB – AFC-06, AFC-105 e THM-324-B), duas são homogêneas (FFH – AFC-22-B e THM-278-A) e uma é de sillimanita quartzito (AFC-24-A).

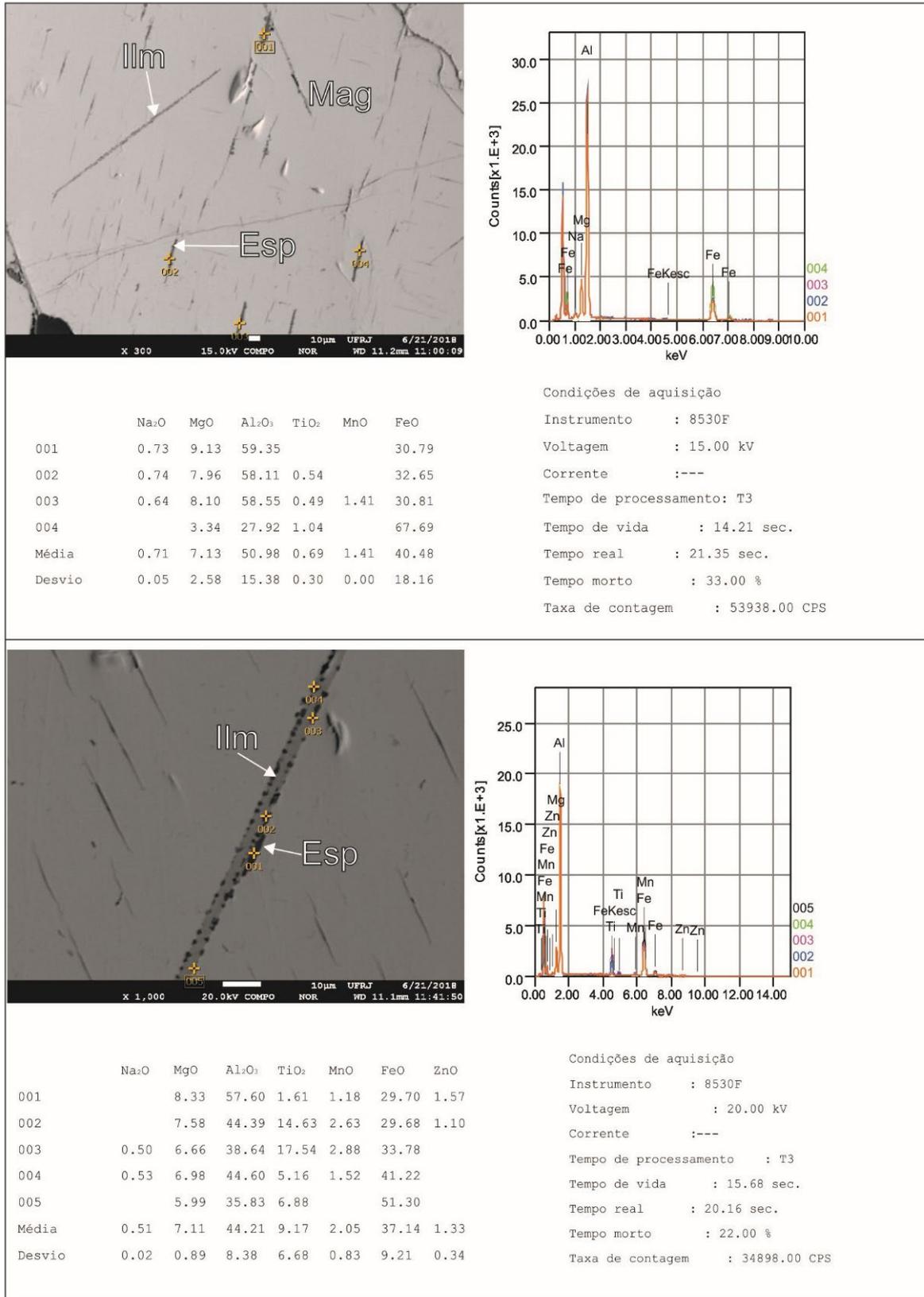
Em termos de elementos maiores, as amostras da FFSJM mostram predominância dos óxidos SiO_2 e Fe_2O_{3t} , cuja soma varia de 97,85 – 99,94%. SiO_2 e Fe_2O_{3t} configuram de 55,35 – 75,59% e de 24,09 – 44,34% do percentual total de óxidos, respectivamente, mostrando forte correlação negativa ($R = -0,996$) (Figura 13).

MgO e CaO mostram teores variando de menos que 0,01 – 0,39%, enquanto os álcalis (Na_2O e K_2O) variam de menos que 0,01 – 0,19%. MnO apresenta teores que variam de abaixo de 0,01 – 1,04%; Al_2O_3 exibe teores dentro do intervalo que vai de 0,06 – 0,80%. Por fim, TiO_2 mostra percentuais variando de 0,01 – 0,21%.

A Figura 14 ilustra o padrão de distribuição dos elementos maiores para essas amostras, incluindo uma amostra que não se enquadra na classificação de formação ferrífera (sillimanita quartzito — AFC-24-A), plotada para termos de comparação nas discussões. Nessa figura, incluíram-se ainda os padrões das formações ferríferas tipo Algoma, Superior e Rapitan, cujos valores foram retirados de Gross e McLeod (1980) (Algoma e Superior) e Klein e Beukes (1989) (Rapitan), respectivamente.

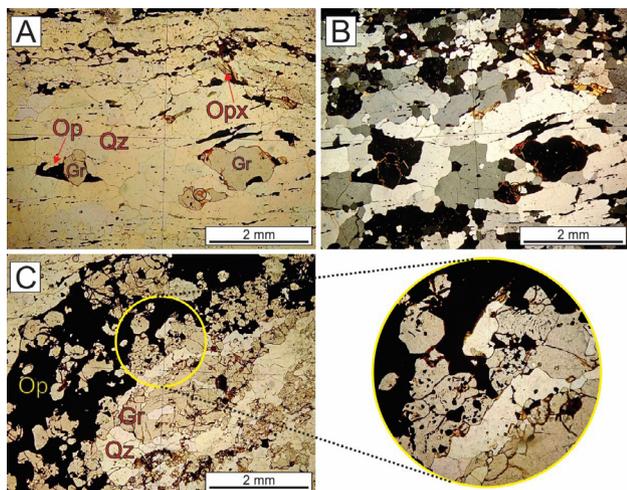
As amostras da FFSJM mostram baixas concentrações de elementos-traço, que geralmente são enriquecidos em crosta continental (Zr, Th, Hf e Sc), não ultrapassando 13 ppm, com exceção de uma amostra (AFC-22-B — sillimanita quartzito), a qual apresenta 42 ppm de Zr. A baixa concentração (< 20 ppm) desses elementos-traço e Al_2O_3 (< 1%) é indicadora de mínimo aporte detrítico em formações ferríferas, conforme Konhauser et al. (2017). Todas as amostras da FFSJM mostram baixas concentrações de Al_2O_3 , as quais não ultrapassam 0,80%.

Nos gráficos propostos por Viehmann et al. (2016) (Figura 15), que tomam por base o fracionamento das razões Ti/Zr , Zr/Th e Ti/Th existente em formações ferríferas “puras”



*Composições estimadas através de Espectroscopia de Dispersão de Raios X (EDS), e imagens feitas em Microscópio Eletrônico de Varredura.

Figura 9. Estimativas de composição de lamelas exsolvidas de espinélio e espinélio granular na borda de ilmenita*.



Opx: ortopiroxênio; Op: Opaco; Qz: quartzo; Gr: granada.

Figura 10. Fotomicrografias sob luz transmitida da lâmina AFC-94-D (FFM) e THM-267-C (FFH-FFB). (A e B) Lâmina AFC-94-D (formação ferrífera milonítica) mostrando granada deformada concentrada em nível paralelo à foliação da rocha, com a foliação definida pela magnetita estirada contornando-a; (C) Granadas desenvolvidas sobre banda de opacos maciços da lâmina THM-267-C (FFH com porções bandadas), com detalhe à direita.

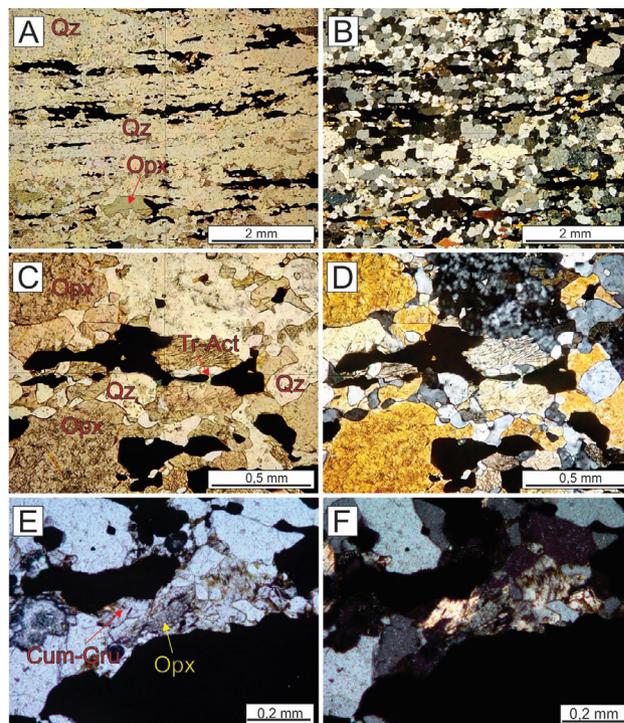
com relação a material detrítico, observa-se que todas as amostras da FFSJM se situam no limiar entre as categorias “Formação Ferrífera Pura” e “Formação Ferrífera Impura”. O sillimanita quartzito foi plotado para ajudar em comparações posteriores.

Outra maneira de analisar e comparar os padrões de distribuição de elementos-traço como um todo é por meio de gráficos multielementares normalizados por um padrão. A Figura 16 ilustra esses padrões, normalizados pelo *Upper Continental Crust* (UCC), para as amostras da FFSJM analisadas neste trabalho (Taylor e McLennan, 1995).

Essa figura mostra que maioria das amostras é bastante empobrecida em elementos-traço com relação ao UCC, à exceção do Co, o qual mostrou-se enriquecido em algumas amostras (Amostra/UCC > 1). Outros elementos que não constam no gráfico (Cr, Ag, Cd, Sb, Bi, Mo e Li) mostraram concentrações abaixo do limite de detecção para a maioria das amostras.

O diagrama Cu+Co+Ni *versus* Σ ETR, proposto por Dymek e Klein (1988), é útil na diferenciação de depósitos hidrotermais de minerais metálicos de mar profundo dos hidrognênicos (formados por processos diagenéticos) (Figura 17).

Com relação aos elementos terras raras (ETR), estes foram normalizados pelo UCC de Taylor e McLennan (1995). As amostras analisadas da FFSJM mostram valores de Σ ETR entre 1,91 e 17,17 ppm, muito abaixo do valor para o UCC (146,37 ppm). A análise do gráfico na Figura 18 permite observar um padrão aproximadamente



Qz: quartzo; Opx: ortopiroxênio; Tr-Act: tremolita-actinolita; Cum-Gru: cummingtonita-grunerita.

Figura 11. Fotomicrografias da lâmina AFC-01 (FFM). (A e B) Fotomicrografias da lâmina AFC-01 (formação ferrífera milonítica) mostrando ortopiroxênio (composição próxima da ferrosilita) orientado paralelamente à foliação da rocha e concentrado em níveis; (C e D) Detalhe desta mesma lâmina mostrando anfibólio da série tremolita-actinolita (possivelmente mais próximo da actinolita) desenvolvido no contato entre opaco e ortopiroxênio; (E e F) Ortopiroxênio desenvolvido ao redor de mineral opaco sendo substituído por anfibólio da série cummingtonita-grunerita.

plano, sem enriquecimento de elementos terras raras leves (ETRL) ou pesados (ETRP), com exceção de duas amostras (AFC-06 e AFC-105), as quais exibem sutil enriquecimento em ETRP com relação aos ETRL. Porém, de maneira geral, todas as amostras são empobrecidas em ETR com relação ao padrão.

As anomalias de Eu e Ce observadas no gráfico acima foram quantificadas segundo as expressões (Equações 1 e 2), sugeridas por Bau e Dulski (1996):

$$(Eu/Eu^*)_N = Eu_N / [0,5(Sm_N) + 0,5(Gd_N)] \quad (1)$$

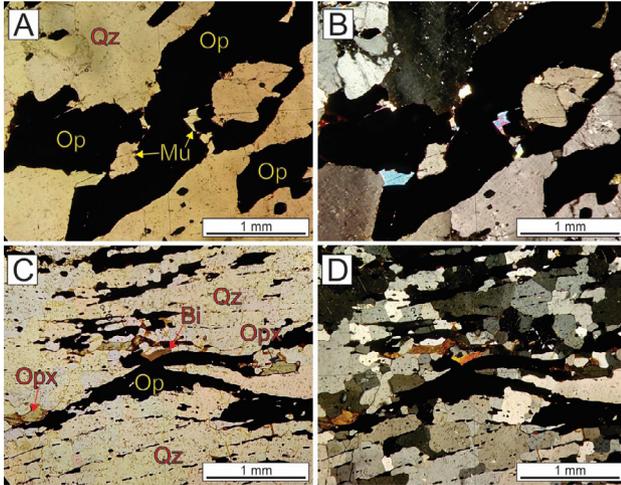
$$(Ce/Ce^*)_N = Ce_N / [0,5(La_N) + 0,5(Pr_N)] \quad (2)$$

Em que:

Eu* e Ce* = concentrações hipotéticas que o Ce e Eu trivalentes deveriam ter;

N = os valores são normalizados (neste trabalho, pelo UCC).

Três das amostras da FFSJM estudadas apresentaram anomalias de Eu levemente positivas, isto é, $(Eu/Eu^*)_N > 1$ — AFC-06 [$(Eu/Eu^*)_N = 1,20$]; THM-278-A [$(Eu/Eu^*)_N = 1,81$] e THM-324-B [$(Eu/Eu^*)_N = 1,14$]; e duas mostraram anomalias de Eu levemente negativas — $Eu/Eu^* < 1$,



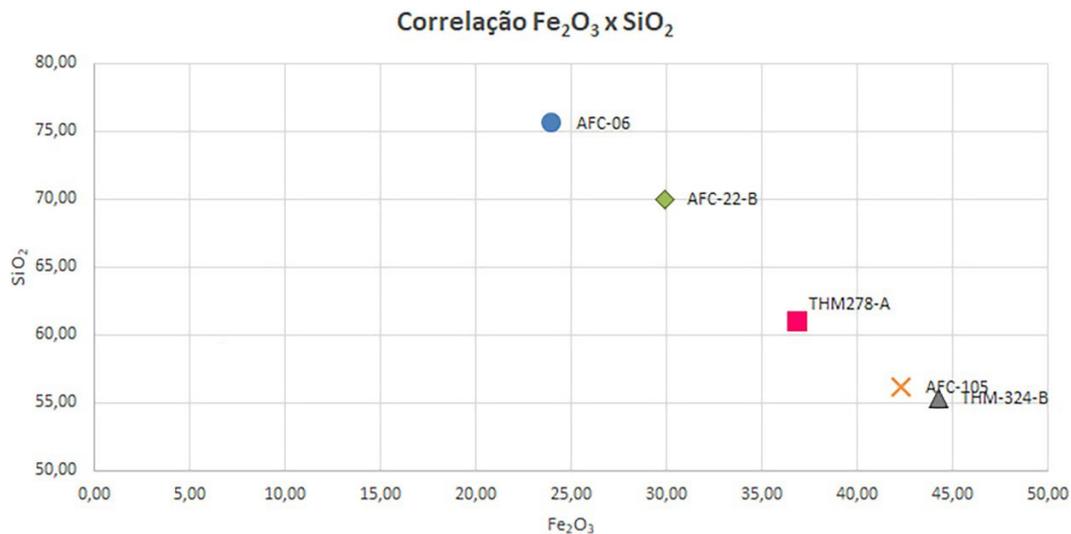
Qz: quartzo; Op: opaco; Mu: muscovita; Bi: biotita; Opx: ortopiroxênio.
Figura 12. Fotomicrografias sob luz transmitida das lâminas AFC-15-A (FFH) e THM-94-D (FFM). (A e B) Fotomicrografias das lâminas AFC-15-A (FFH) sob luz transmitida, mostrando muscovita desenvolvida ao longo das bordas e contatos de magnetita, nicóis paralelos e cruzados, respectivamente, aumento 50x; (C e D) Fotomicrografias da lâmina THM-94-D (formação ferrífera milonítica) mostrando biotita lamelar desenvolvida na borda de magnetita, nicóis paralelos e cruzados, respectivamente, aumento 50x.

AFC-22-B (0,50) e AFC-105 (0,82). A amostra AFC-24-A (sillimanita quartzito) apresentou anomalia negativa, com $(Eu/Eu^*)_N = 0,63$.

Quanto às anomalias de Ce, duas amostras da formação ferrífera exibiram anomalias levemente positivas — $(Ce/Ce^*)_N > 1$: AFC-22-B [$(Ce/Ce^*)_N = 1,06$] e THM-278-A [$(Ce/Ce^*)_N = 1,07$] —, enquanto as demais apresentaram-se negativas, com $(Ce/Ce^*)_N < 1$ — AFC-06 [$(Ce/Ce^*)_N = 0,73$] e THM-324-B [$(Ce/Ce^*)_N = 0,70$] —, com destaque à amostra que apresentou o valor mais pronunciado, AFC-105 ($Ce/Ce^*_N = 0,17$). A amostra de sillimanita quartzito AFC-24-A apresentou anomalia negativa, sendo $(Ce/Ce^*)_N = 0,94$.

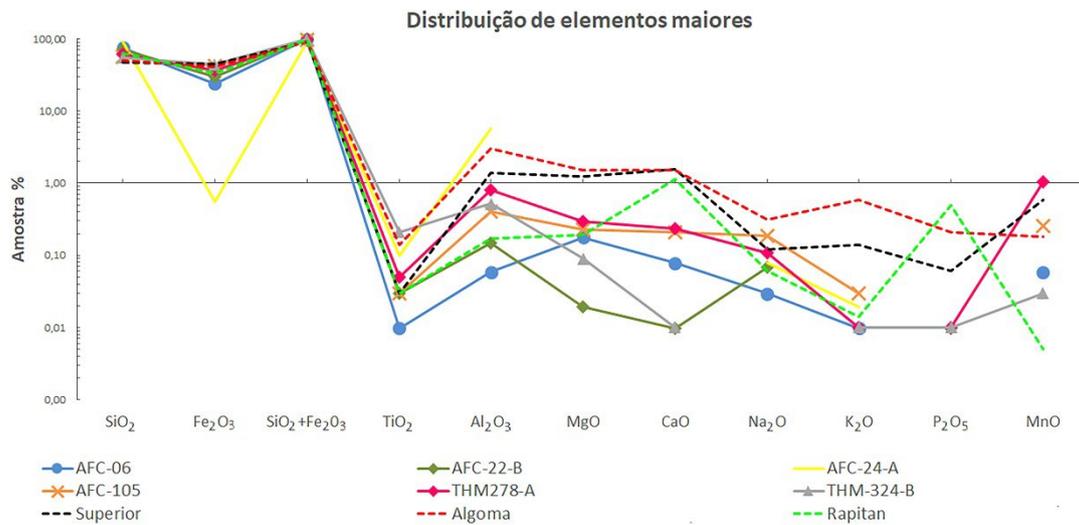
A interpretação das anomalias de Ce pode, no entanto, representar um problema devido ao comportamento do La, o que pode resultar em falsas anomalias de Ce. Para solucionar esse problema, Bau e Dulski (1996) sugerem a comparação da razão $(Pr/Pr^*)_N = Pr_N / (0,5Ce_N + 0,5Nd_N)$ com as anomalias de Ce $(Ce/Ce^*)_N$. Se não houver anomalias de Pr_N , uma anomalia negativa de Ce_N resulta necessariamente em $(Pr/Pr^*)_N > 1$, enquanto uma anomalia positiva de Ce_N resulta em $(Pr/Pr^*)_N < 1$. No caso de se obter $(Ce/Ce^*)_N < 1$ e $(Pr/Pr^*)_N \sim 1$, temos uma anomalia positiva de La. A plotagem no gráfico proposto pelos autores auxilia a visualizar as anomalias de Ce e identificar se elas são verdadeiras ou não (Figura 19).

Com relação às anomalias de Y, as amostras da FFSJM apresentaram razões Y/Ho que variam de 12,50 a valores supercondríticos, chegando a 70. A razão Y/Ho para o UCC é de aproximadamente 27, o que significa que valores abaixo deste configuram anomalias negativas



FFB: AFC-06, AFC-105 e THM-324-B; FFH: THM-278-A e AFC-22-B.

Figura 13. Forte correlação negativa encontrada entre SiO_2 e Fe_2O_{3st} para as amostras da FFSJM.



FFB: AFC-06, AFC-105 e THM-324-B; FFH: THM-278-A e AFC-22-B.

Figura 14. Padrão de distribuição de elementos maiores de amostras da FFSJM e sillimanita quartzito (amostra AFC-24-A). Os padrões de formação ferrífera tipo Algoma, Superior e Rapitan estão plotados para termos de comparação nas discussões. Valores ausentes estão abaixo do limite de detecção.

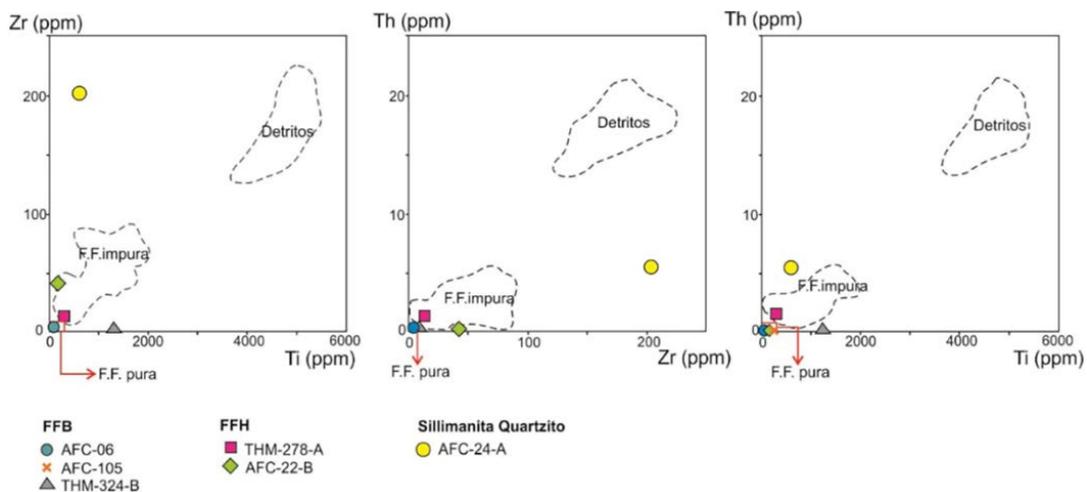


Figura 15. Plotagem das amostras em diagramas binários Ti_xZr , Zr_xTh e Ti_xTh . Delimitação dos campos de Formação Ferrífera Pura, Formação Ferrífera Impura e Detritos baseado nos resultados de Viehmann et al. (2016). A amostra AFC-24-A (sillimanita quartzito), representada por círculo amarelo, foi plotada para comparações futuras. Amostra AFC-105 apresentou concentração de Zr abaixo do limite de detecção.

de Y. Duas amostras apresentaram anomalias negativas de Y — $Y/Ho < 27$: AFC-06 ($Y/Ho = 25$) e AFC-105 ($Y/Ho = 12,50$); duas obtiveram anomalias positivas — $Y/Ho > 27$: THM-278-A ($Y/Ho = 29,09$) e THM-324-B ($Y/Ho = 70$); e uma não apresentou anomalia — $Y/Ho \sim 27$: AFC-22-B ($Y/Ho = 26,67$). A amostra AFC-24-A (sillimanita quartzito) apresentou uma anomalia levemente negativa de Y, com $Y/Ho = 24,35$.

Litoquímica das rochas metamáficas e metaltramáficas associadas à Formação Ferrífera São João Marcos

Analisaram-se 6 amostras de rochas metamáficas (AFC-67-B, AFC-73-B, AFC-88-E e THM-39-B) e metaltramáficas (AFC-38-A e THM-28-C), todas com controle de lâmina petrográfica.

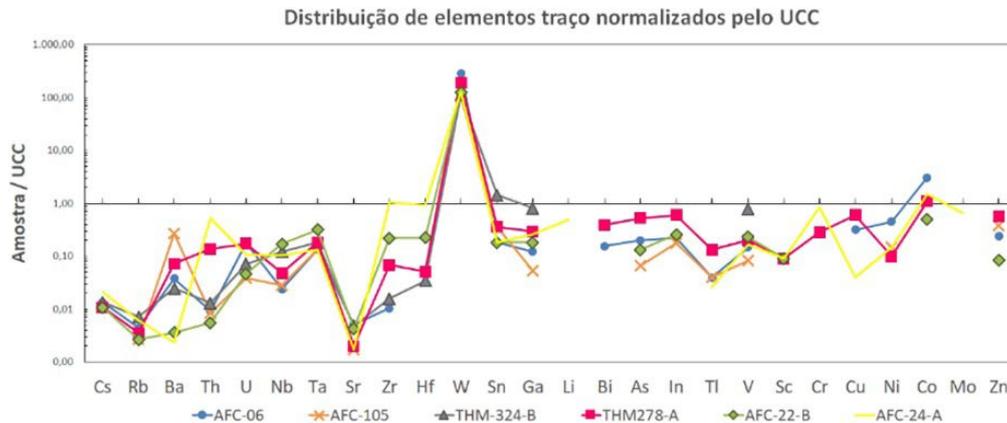


Figura 16. Padrão de distribuição de elementos-traço de amostras da FFSJM e sillimanita quartzito (amostra AFC-24-A), normalizados pelo UCC. Valores ausentes estão abaixo do limite de detecção. No caso da amostra THM-324-B, os elementos As, Li, Ti, Sc, Cu, Ni, Co e Zn não foram analisados. A anomalia pronunciada de W está possivelmente ligada à contaminação pelos instrumentos usados na preparação das amostras.

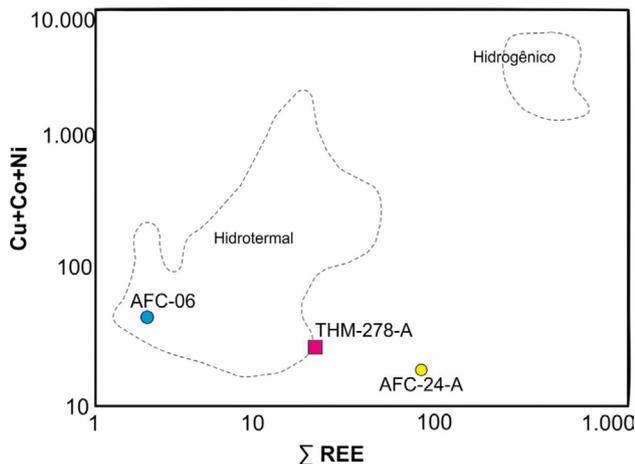


Figura 17. Diagrama discriminatório de ambiente de formação de rochas ferríferas Cu+Co+Ni versus Σ ETR. O gráfico (Dymek e Klein, 1988) diferencia depósitos de origem hidrotermal daqueles hidrogênicos (diagenéticos). Apenas duas amostras de formações ferríferas puderam ser plotadas, uma vez que nas demais os elementos Cu e/ou Co e/ou Ni tiveram concentrações abaixo do limite de detecção. A amostra THM-324-B não foi analisada em termos de concentração de Cu, Co e Ni. Amostra AFC-24-A (sillimanita quartzito) plotada para futuras comparações.

Em termos de elementos maiores, essas rochas apresentaram percentuais de SiO_2 variando de 42,7 a 56,9%, com moderadas quantidades de MgO (5,25 – 11,45%), Fe_2O_3 (13,4 – 17,00%), Al_2O_3 (8,52 – 14,7%) e CaO (8,32 – 14,35%). Com relação aos demais elementos calculados na forma de óxidos, observaram-se concentrações relativamente baixas: TiO_2 (1,17 – 3,64%), Na_2O (0,68 – 3,27%), K_2O (0,1 – 0,77%), MnO (0,19 – 0,28%) e P_2O_5 (0,09 – 0,52%).

A plotagem no diagrama *Total Alkalis vs. Silica* (TAS) (Middlemost, 1994) revela que as amostras analisadas têm composição dentro do campo dos micro-basaltos a andesitos basálticos (Figura 20A). No diagrama AFM [$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$] (Irvine e Baragar, 1971), essas rochas mostram afinidade tholeiítica (Figura 20B). No esquema de classificação (Al- Fe^{3+} + Ti-Mg) proposto por Jensen (1976), duas amostras (ultramáficas) caem no campo dos basaltos komatiíticos (AFC-38-A e THM-28-C), enquanto as demais são classificadas como tholeiitos basálticos com alto Fe (Figura 20C).

Os elementos-traço e terras raras foram analisados em gráficos multielementares normalizados com padrões (CI-Condruto e Manto Primitivo) (McDonough e Sun, 1995) e plotagens em gráficos de discriminação tectônica.

Os padrões de distribuição de elementos-traço incompatíveis, normalizados pelo Manto Primitivo (Figura 21), mostram enriquecimento em todos os elementos (exceto K) com relação ao padrão, exibindo formato levemente arqueado (*humped-like*), tendendo a planar na direção dos Elementos Litófilos de Íon Grande (*Large Ion Lithophile Elements* — LILE), com anomalias variáveis nos Elementos de Alto Campo de Força (*High Field Strength Elements* — HFSE). Destaque é dado para as duas anomalias negativas pronunciadas observadas para K e Sr, e para a anomalia positiva de Ti. Observa-se certo agrupamento, com três amostras (AFC-38-A, THM-28-C e THM-39-B), sendo duas ultramáficas (AFC-38-A, THM-28-C), conformando aproximadamente com o padrão observado para os Basaltos de Ilha Oceânica (*Ocean Island Basalts* — OIB) e as demais se aproximando mais ao padrão observado para os Basaltos de Cadeia Meso-oceânica Enriquecidos (*Enriched Mid-Ocean Basalts* — E-MORB).

A soma dos ETR para essas rochas varia de 52,79 a 316,14 ppm, sendo os valores mais altos (181,08 – 316,14 ppm) associados às rochas ultramáficas (amostras

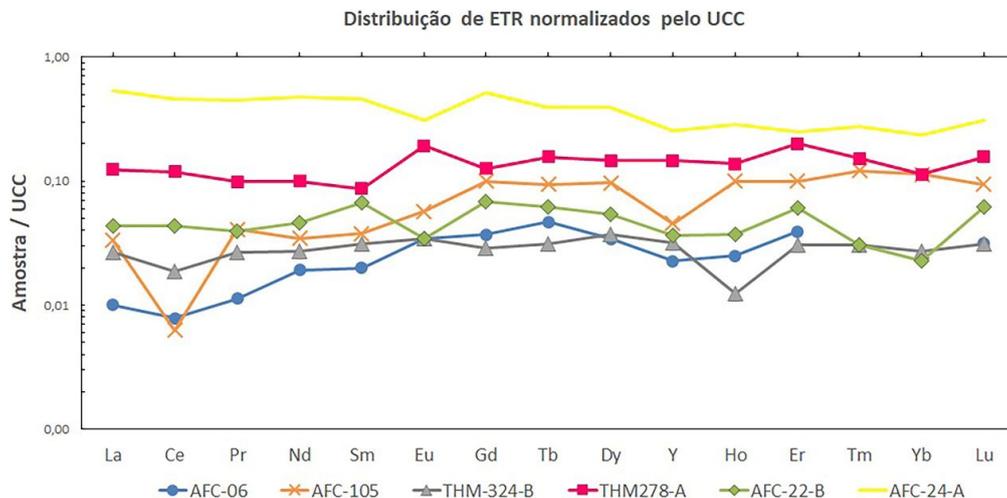


Figura 18. Padrão de distribuição de elementos terras raras + Y das amostras da FFSJM normalizados pelo UCC. Valores ausentes estão abaixo do limite de detecção. Amostra AFC-24-A (sillimanita quartzito) plotada para termos de comparação.

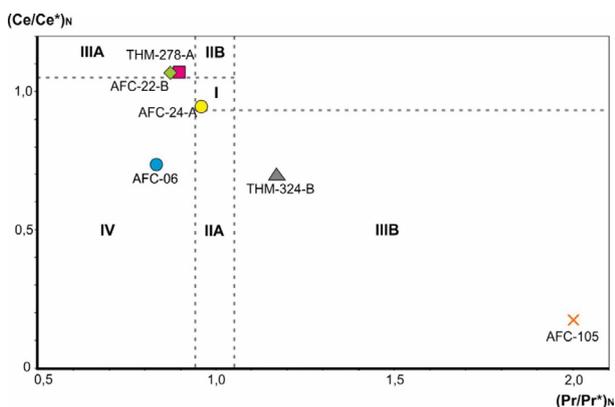


Figura 19. Plotagem das razões $(Ce/Ce^*)_N$ versus $(Pr/Pr^*)_N$ das amostras estudadas, para determinação das anomalias verdadeiras de Ce. Campos propostos por Bau e Dulski (1996) — I: Sem anomalia de Ce ou La; IIA: anomalia positiva de La e sem anomalia de Ce; IIB: anomalia negativa de La, sem anomalia de Ce; IIIA: anomalia positiva de Ce; IIIB: anomalia negativa de Ce; IV: anomalia positiva de Ce “mascarada” por uma anomalia positiva de La.

THM-28-C e AFC-38-A) e a uma amostra de rocha metamáfica, THM-39-B (156,42 ppm). Quando normalizadas pelo Condrito (McDonough e Sun, 1995), é possível observar que todas as amostras são enriquecidas em ETR com relação ao Condrito, e uma divisão.

O primeiro grupo tem padrão leve a moderadamente enriquecido em ETRL com relação aos ETRP (amostras AFC-38-A, THM-28-C e THM-39-B) [$(La/Lu)_N = 3,35-20$; $(La/Eu)_N = 2-4,04$; $(Gd/Lu)_N = 1,84-2,11$], coincidindo aproximadamente com o padrão observado para o OIB [$(La/Lu)_N = 13,22$; $(La/Eu)_N = 3,02$; $(Gd/Lu)_N = 3,14$].

O segundo tem padrão aproximadamente plano a empobrecido em ETRL com relação aos ETRP (amostras AFC-67-B, AFC-73-B e AFC-88-E) [$(La/Lu)_N = 0,35-1,34$; $(La/Eu)_N = 0,59-2,39$; $(Gd/Lu)_N = 1,26-1,57$], assemelhando-se mais aos padrões do *Normal Mid Ocean Ridge Basalts* — N-MORB [$(La/Lu)_N = 0,59$; $(La/Eu)_N = 0,60$; $(Gd/Lu)_N = 1,00$] e do E-MORB [$(La/Lu)_N = 1,91$; $(La/Eu)_N = 1,69$; $(Gd/Lu)_N = 1,04$]. Duas amostras apresentaram anomalias negativas de Ce (AFC-38-A e AFC-73-B), e todas mostraram anomalias de Eu insignificantes. Essa separação está mais bem ilustrada na Figura 22.

Diagramas de discriminação tectônica propostos por vários autores foram utilizados como tentativa de inferir o ambiente de geração dessas rochas a partir da sua assinatura geoquímica. A escolha dos diagramas levou em consideração basear-se principalmente em elementos imóveis, a fim de minimizar os efeitos do metamorfismo e da contaminação crustal.

O diagrama ternário Zr-Ti/100-Y*3 (Pearce e Cann, 1973) (Figura 23A) mostra que duas amostras (THM-28-C e THM-39-B) caem no campo dos *Within Plate Basalts* (WPB), enquanto as demais são plotadas na região de interseção *Mid Ocean Ridge Basalts* (MORB), *Continental Arc Tholeiites* (CAT), *Island Arc Tholeiites* (IAT).

No diagrama Th-Hf/3-Ta (Wood, 1980), duas amostras caem no limite entre os campos *Within Plate Alkalines* (WPA) e *Within Plate Tholeiites* (WPT)/*Enriched Mid-Ocean Ridge Basalts* (E-MORB) (Figura 23B). Esses resultados estão em conformidade com a plotagem no diagrama ZrxTi (Pearce, 1982), no qual três amostras se situam dentro do campo WPB (THM-28-C, THM-39-B, AFC-38-A), duas das quais caíram no mesmo campo do diagrama anterior.

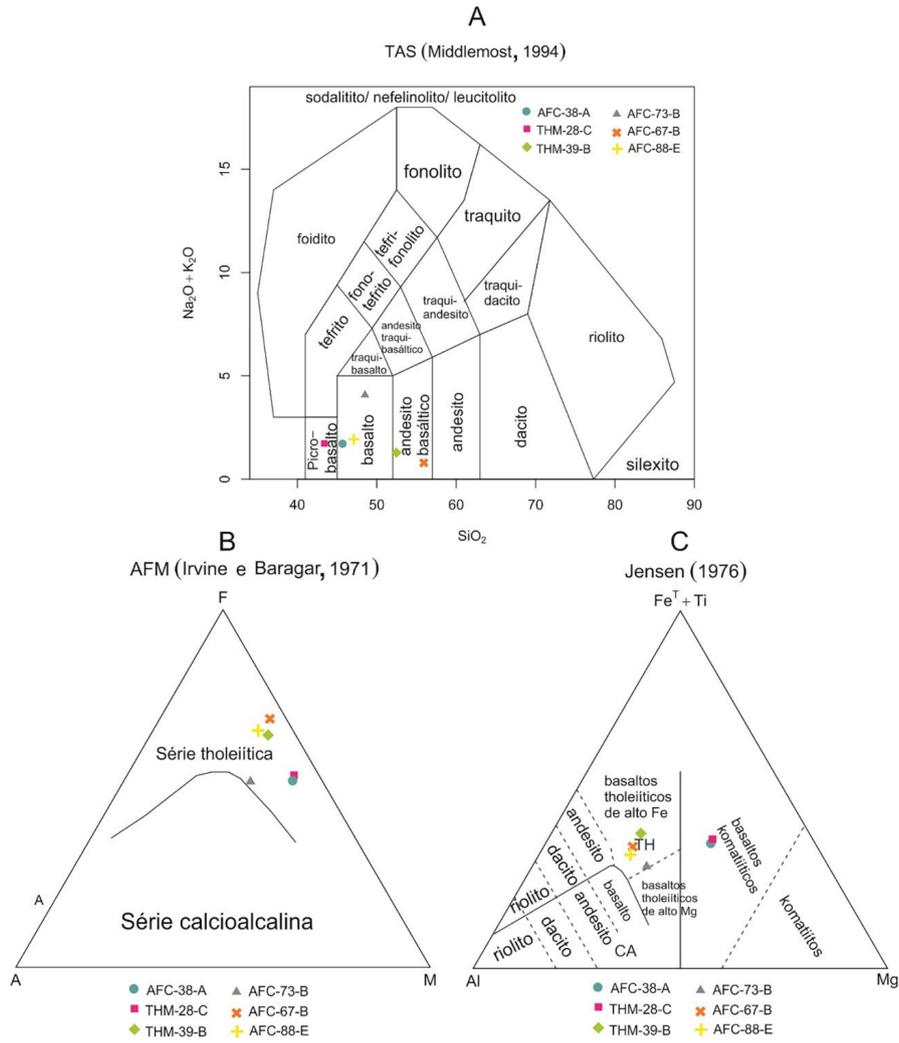


Figura 20. Plotagem nos diagramas de classificação de rochas vulcânicas. Diagramas propostos por (A) TAS (Middlemost, 1994), (B) AFM (Irvine e Baragar, 1971) e (C) Al-Fe^T+Ti-Mg (Jensen, 1976).

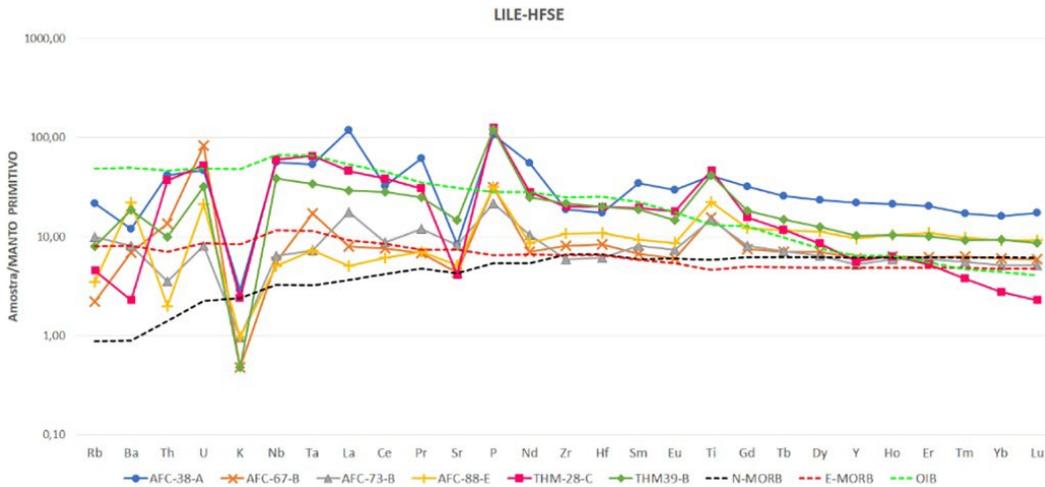


Figura 21. Padrões de distribuição de elementos-traço incompatíveis das amostras metamáficas e metaultramáficas, normalizados pelo Manto Primitivo (*Primitive Mantle*). Normalização pelo Manto Primitivo (McDonough e Sun, 1995). Acréscimo dos padrões para N-MORB, E-MORB e OIB, cujos dados são fornecidos por McDonough e Sun (1995).

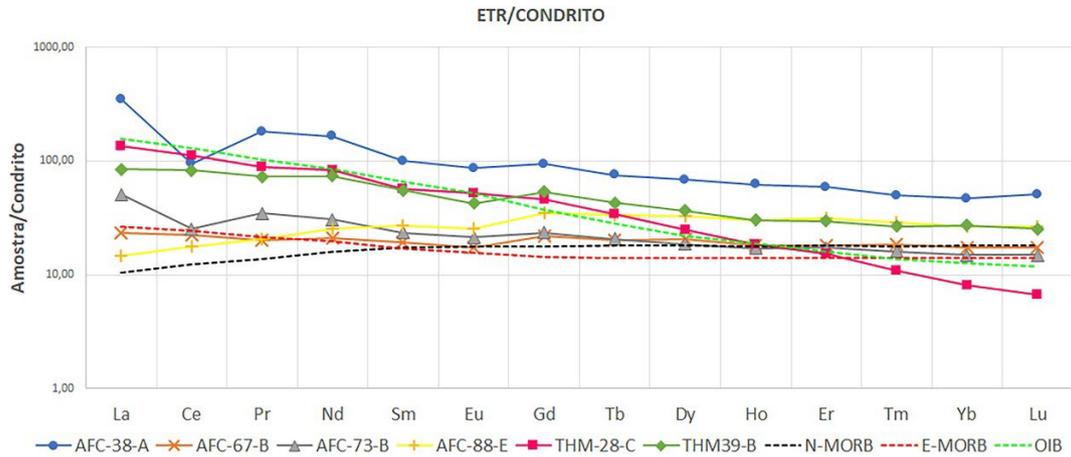


Figura 22. Padrões de distribuição de elementos terras raras das amostras metamáficas e metalultramáficas normalizadas pelo Condrito. Normalização pelo CI-Condrito de McDonough e Sun (1995). Acréscimo dos padrões para N-MORB, E-MORB e OIB, cujos dados são fornecidos por McDonough e Sun (1995).

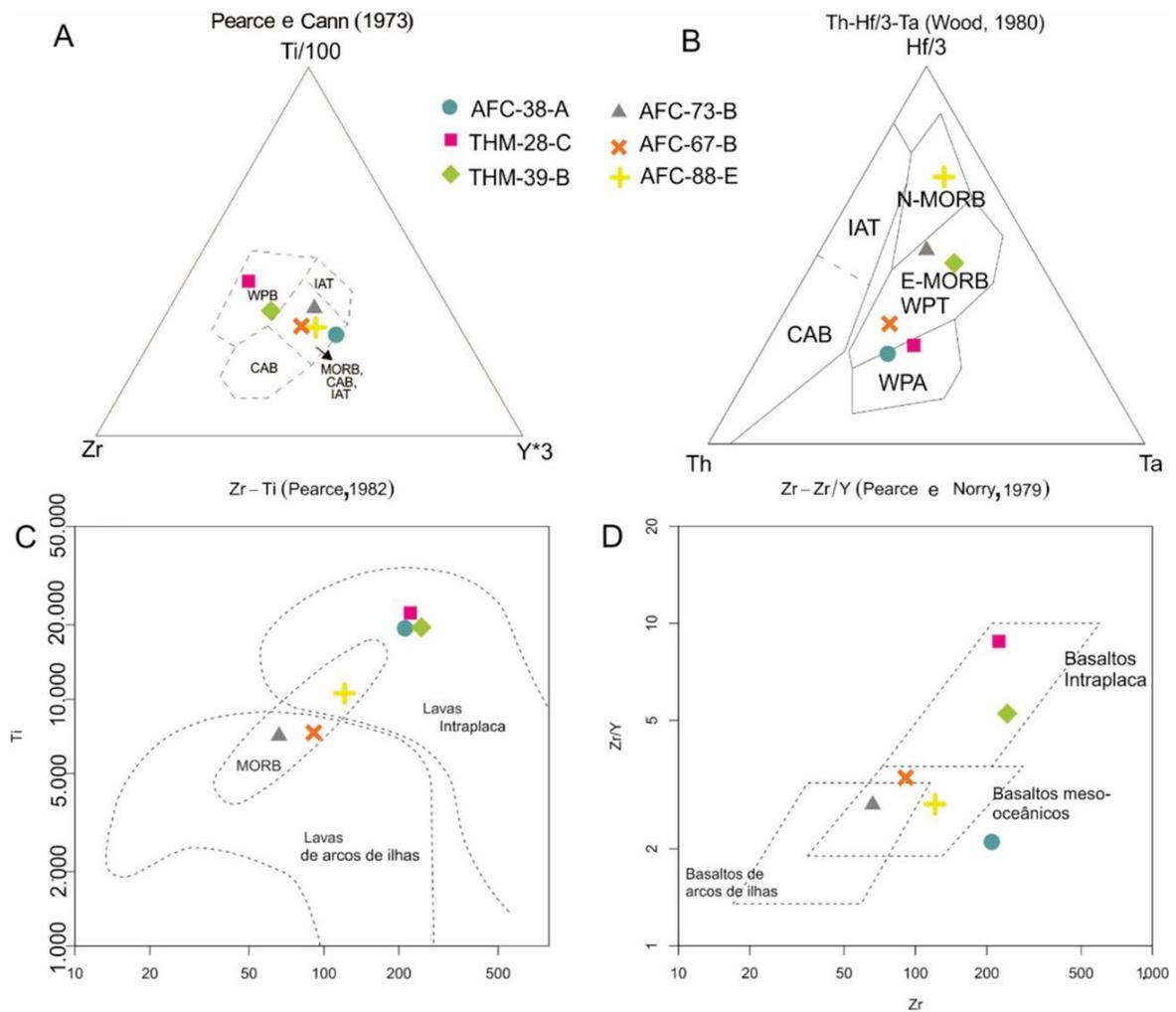


Figura 23. Plotagens em diagramas de discriminação tectônica. Diagramas propostos por (A) Pearce e Cann (1973); (B) Wood (1980); (C) Pearce (1982); (D) Pearce e Norry (1979).

A amostra AFC-88-E foi plotada na região de interseção entre os campos MORB e WPB, e as demais (AFC-73-B e AFC-67-B) foram plotadas na região de interseção entre MORB e *Island Arc Basalts* (IAB) (Figura 23C).

A plotagem no gráfico $Zr-Zr/Y$, proposto por Pearce e Norry (1979) (Figura 23D), mostra que as rochas estudadas se enquadram no campo definido para MORB (AFC-67-B, AFC-73-B e AFC-88-E) e duas (THM-28-C e THM-39-B), dentro da região dos WPB. A amostra AFC-38-A ficou fora de qualquer campo.

Apesar de algumas poucas inconsistências, provavelmente devido aos efeitos do metamorfismo de alto grau e de certa contaminação crustal, esses diagramas supracitados foram úteis para ajudar na interpretação do ambiente tectônico de formação dessas rochas e, por conseguinte, da formação ferrífera a elas associada.

DISCUSSÃO

Mapeamento geológico

O mapeamento geológico-estrutural da área proposta gerou o mapa disponibilizado nos materiais complementares e permitiu que as unidades pudessem ser dispostas em uma ordem cronológica, sendo o embasamento representado pela Unidade Metacharnóenderbita/Ortopiroxênio-(hornblenda)-biotita gnaiss, corroborando o que já foi datado por André (2014), com idades de 2,65 Ga (litotipo Metacharnóenderbita) e 2,13 Ga (litotipo Ortopiroxênio-(hornblenda)-biotita gnaiss). Na região central do mapa, observa-se que as rochas estão dispostas em uma grande sinformal revirada, na qual as rochas do embasamento estão diretamente em contato com a Unidade Metamáfica-metaultramáfica. Dessa forma, a

sequência metavulcanossedimentar sobreposta ao embasamento fica representada, da base para seu topo, pela Unidade Metamáfica-metaultramáfica, pela Unidade quartzítica-formação ferrífera (que contém a FFSJM) e pela Unidade (Sillimanita)-granada-biotita gnaiss. Para a FFSJM, Hoffmann (2016) interpretou a idade de 713 Ma, obtida a partir dos grãos de zircões detríticos mais novos como idade máxima da sedimentação. Para a Unidade (Sillimanita)-granada-biotita gnaiss, esse autor interpretou 703 Ma como limite superior de sedimentação, utilizando-se do mesmo método.

Litoquímica da Formação Ferrífera São João Marcos e Unidade metamáfica-metaultramáfica

A forte correlação negativa encontrada entre SiO_2 e Fe_2O_3 para a FFSJM reflete a sua caracterização petrográfica essencialmente bimodal, representada principalmente por quartzo e óxidos de ferro, característica esta presente em todos os exemplos de formação ferrífera pré-cambrianos.

Essa informação, associada à baixa concentração de elementos-traço litófilos e Al_2O_3 , além das plotagens supracitadas, reflete uma natureza “limpa” do protólito da FFSJM e fornece indícios de que ela tem características de precipitados químicos de origem hidrotermal. Uma pequena percentagem de contaminação crustal é observada em características petrográficas, como a presença de lamelas exsolvidas de espinélio (hercinita) e ilmenita.

ETR e Y são usados frequentemente como indicadores das condições de deposição das formações ferríferas. Por meio da análise do gráfico de distribuição de ETR normalizados por um padrão, em especial no que diz respeito às anomalias de Eu e Ce, é possível sugerir uma possível fonte para o ferro e inferir sobre as condições de oxidação do ambiente (Figura 24).

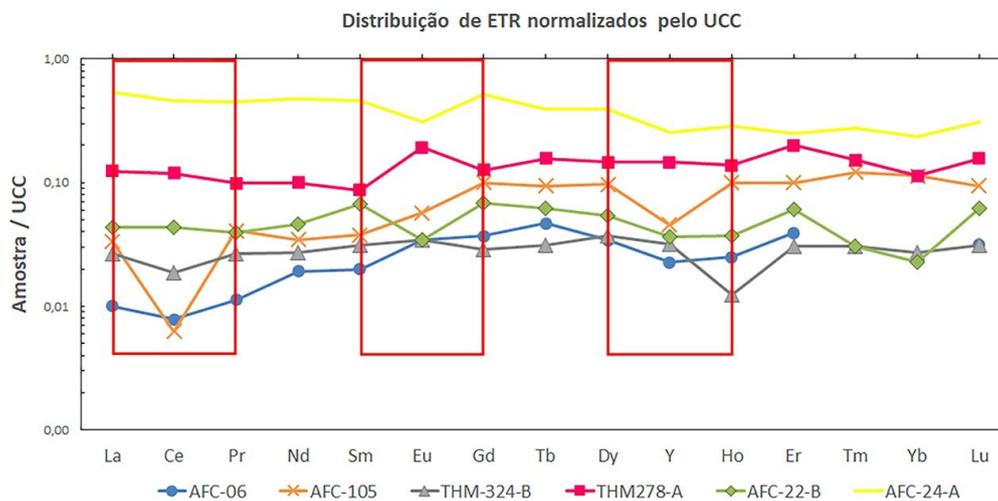


Figura 24. Padrões de distribuição de elementos terras raras de amostras da Formação Ferrífera São João Marcos, com destaque às anomalias discutidas neste trabalho.

As anomalias positivas pouco pronunciadas de Eu refletem a contribuição de fluidos hidrotermais de baixa temperatura para a origem do ferro dessa formação ferrífera. As anomalias levemente negativas de Eu foram provavelmente suavizadas devido a contribuintes terrígenos e/ou refletem um posicionamento da deposição em região em que o fluido hidrotermal perdeu sua temperatura. Como evidência, tem-se a amostra de controle AFC-24-A (sillimanita quartzito), que representa um protólito com alta porcentagem de sedimentos terrígenos intercalado com a formação ferrífera, mostrando anomalia de Eu negativa relativamente pronunciada. A amostra de formação ferrífera AFC-22-B, que ocorre em campo intercalada com sillimanita quartzito, também apresentou anomalia negativa de Eu.

Quanto ao Ce, as amostras da FFSJM analisadas têm anomalias irrelevantes (levemente positivas, mas muito próximas a 1), à exceção de duas amostras com anomalias negativas (AFC-105 e THM-324-B), sendo uma (AFC-105) relativamente pronunciada. É possível que as anomalias pouco pronunciadas reflitam precipitação do ferro em coluna de água relativamente anóxica (ou, pelo menos, abaixo das condições Eh necessárias para haver o desvio significativo do comportamento trivalente do Ce). Com relação às anomalias negativas, uma explicação plausível seriam efeitos de alteração supérgena. Alguns estudos sobre anomalias de Ce em formações ferríferas arqueanas (que, em geral, não apresentam anomalias de Ce consistentes) mostram que esse efeito se deve ao intemperismo (e.g. Braun et al., 1990; Valetton et al., 1997). Conforme mencionado nos resultados, é também preciso conferir se as anomalias de Ce são verdadeiras. Observa-se, portanto, que todas as anomalias de Ce calculadas são verdadeiras, com uma amostra (AFC-06) cuja anomalia de Ce é, na verdade, positiva, pois está “mascarada” por anomalia positiva de La.

O Y também é frequentemente utilizado juntamente com os ETR, porque anomalias de Y (representadas pela razão Y/Ho) também fazem parte da assinatura ETR + Y da água marinha, por Y ser fracionado dos ETR, conforme observado por Bau e Dulski (1996). Segundo Tostevin et al. (2016), qualquer mistura dos precipitados com fases não carbonatadas resultaria em aumento nos ETRL e decréscimo na razão Y/Ho, de forma que razões supercondríticas (aproximadamente > 26) estariam associadas a baixo grau de contaminação. A dissolução de alguns óxidos, em especial os de Mn, em coluna de água anóxica, também contribui para a diminuição da razão Y/Ho na água (Planavsky, 2010).

Outra maneira de interpretar as anomalias de Y é considerando a taxa de precipitação. Bau e Dulski (1996) atribuem as anomalias de Y à taxa de precipitação das formações ferríferas baseado nos padrões ETRY de precipitados ferromanganesíferos modernos, concluindo que aqueles que apresentaram anomalias de Y negativas precipitaram mais lentamente do que aqueles com anomalias positivas de Y. Com base nos resultados, três amostras da FFSJM indicam

maior contaminação ou taxas mais baixas de precipitação (AFC-06, AFC-105 e AFC-24-A) com relação às demais (THM-324-B e THM-278-A).

A integração de todas as etapas deste trabalho, que envolveu mapeamento geológico mostrando associação direta da formação ferrífera estudada a metavulcânicas, petrografia e geoquímica, associada aos dados geocronológicos de Hoffmann (2016), indica que a FFSJM se trata de uma formação ferrífera do tipo Algoma Neoproterozoico. Conforme discutido, a maioria dos exemplos neoproterozoicos é do tipo Rapitan, porém existem casos já mencionados em literatura de formações ferríferas neoproterozoicas não associadas a depósitos glaciais, como o caso, por exemplo, da Formação Ferrífera de Wadi-Karim e Um Anab (Egito), interpretada como depositada em um ambiente de arco vulcânico, de acordo com a assinatura geoquímica das metavulcânicas associadas (Basta et al., 2011). No Brasil, um exemplo é a formação ferrífera bandada correlata à Formação Jucurutu, interpretada como depositada em bacia do tipo *rift* (Sial et al., 2015). Isso demonstra que formações do tipo Algoma Neoproterozoico podem se formar tanto em ambientes compressoriais quanto extensionais.

As formações ferríferas presentes na literatura do tipo Algoma Neoproterozoico (e.g. Sial et al., 2015) tendem a mostrar anomalias de Eu mais fracas (mas, em geral, positivas) do que os exemplos arqueanos e paleoproterozoicos, e levemente mais pronunciadas do que o tipo Rapitan ($Eu/Eu^* = 1,05-1,07$). As anomalias de Ce de formações do tipo Algoma Neoproterozoico também tendem a ser menos pronunciadas do que no tipo Rapitan ($Ce/Ce^* = 0,64-0,71$). Fracionamento dos ETRL com relação aos ETRP também é uma característica mais atenuada no tipo Algoma Neoproterozoico. Portanto, os padrões de distribuição de ETR deste estudo mostram grade semelhança com o tipo Algoma Neoproterozoico (tanto tipo extensional como compressional).

Com relação às rochas metamáficas e metaultramáficas analisadas, observam-se assinaturas geoquímicas de basaltos toleíticos subalcalinos, com padrões de elementos-traço e terras raras que se aproximam de basaltos do tipo N-MORB (AFC-88-E), E-MORB (AFC-73-B e AFC-67-B) e OIB (AFC-38-A, THM-28-C e THM-39-B).

Nos diagramas de discriminação tectônica, essas amostras mostram magmatismo intraplaca [basaltos intraplaca (*Within Plate Basalts* — WPB); toleitos intra-placa (*Within Plate Tholeiites* — WPT); basaltos de ilhas oceânicas (*Ocean Island Basalts* — OIB)] (AFC-38-A, THM-28-C e THM-39-B) e magmatismo de cadeia meso-oceânica — MORB (AFC-73-B e AFC-67-B), corroborando a interpretação para traços e terras raras. Basaltos toleíticos são componentes predominantes em províncias basálticas continentais — *Continental Flood Basalts* (CFB) (Cox et al., 1967). Além disso, rochas metamáficas e metaultramáficas em associação com formações ferríferas tipo Algoma são

comuns com assinaturas de basaltos tipo MORB (enriquecidos ou normais) e OIB.

Dessa maneira, as características geoquímicas das metamáficas e metaultramáficas analisadas neste trabalho apontam para geração da FFSJM em ambiente intraplaca extensional (tipo *rift*), possivelmente tendo evoluído para estágio de oceano restrito, conforme as assinaturas do tipo N-MORB observadas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da integração e interpretação dos dados de campo, petrografia, química e associações com trabalhos anteriores, especialmente o trabalho desenvolvido por Hoffmann (2016), pode-se concluir que:

- A formação ferrífera aqui denominada São João Marcos tem características de precipitados químicos, com certa contribuição de contaminantes terrígenos, sendo pertencente, com base na sua mineralogia, a fácies Óxido de James (1954), com intercalação local de fácies Silicato (James, 1954), demonstrada por regiões em que ocorre ortopiroxênio e granada;
- As diferenças texturais que permitiram a divisão entre formações bandadas e formações homogêneas podem ter relação com diferenças faciológicas do protólito; no entanto, é arriscado afirmar que são texturas primárias preservadas, dado o alto grau de deformação e metamorfismo a que essas rochas foram submetidas. Contudo, é certo que o bandamento observado reflete a alternância composicional de camadas mais ricas em ferro com camadas mais ricas em sílica presente no protólito, por conta da forte correlação negativa entre Fe_2O_3 e SiO_2 , bem como pelo fato de esse bandamento ser afetado pelos eventos de dobramento;
- A FFSJM, devido à sua direta associação com rochas metavulcânicas (metamáficas e ultramáficas) e às suas características geoquímicas, é considerada uma formação ferrífera do tipo Algoma Neoproterozoico, desenvolvida em ambiente intracontinental (tipo *rift*) que pode ter atingido estágio de oceano restrito em coluna de água anóxica, fato este também demonstrado pela assinatura geoquímica das metavulcânicas associadas. A abertura dessa bacia possivelmente acompanhou os estágios finais da quebra do supercontinente Rodínia, que ocorreu até aproximadamente 700 Ma. A datação dessa formação ferrífera apresentada por Hoffmann (2016) (713 Ma) corrobora esta proposição. A origem do ferro está provavelmente associada à alteração das rochas vulcânicas por fluidos hidrotermais de baixa temperatura, demonstrada pelas anomalias positivas pouco pronunciadas de Eu.

Finalmente, a Figura 25 ilustra o modelo proposto para a origem da FFSJM, incluindo a deformação responsável por dobrar as litologias da área e culminar na sua atual estruturação.

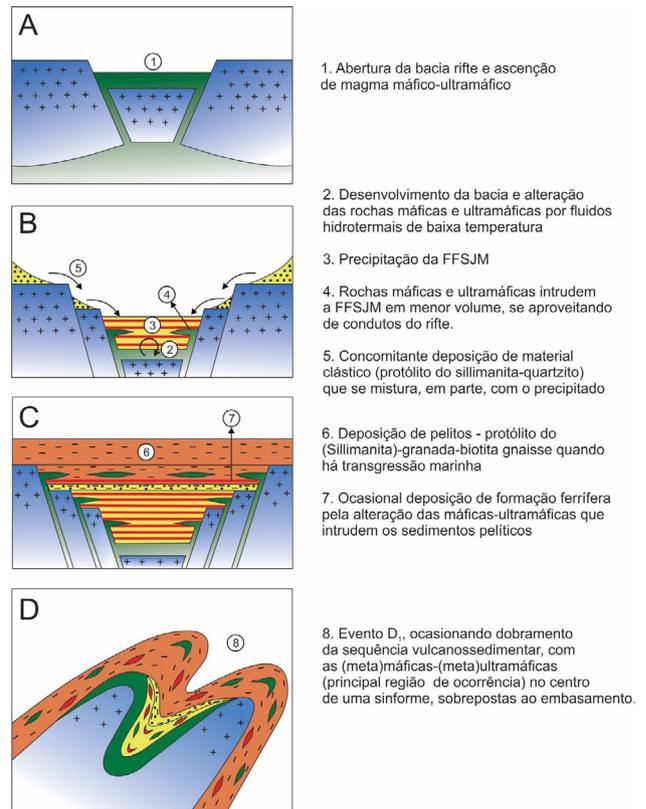


Figura 25. Ilustração do modelo proposto para a origem da FFSJM, considerando a deformação responsável pela sua atual estruturação.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), pela bolsa concedida, ao Laboratório Geológico de Processamento de Amostras da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (LGPA/UERJ), pela preparação das amostras, ao Parque Arqueológico e Ambiental São João Marcos e ao Instituto Cultural Cidade Viva, pela autorização de pesquisa na área do parque e apoio logístico, ao Laboratório de Microsonda Eletrônica (Labsonda/UFRJ), pelas análises em microsonda, e ao Departamento de Recursos Minerais (DRM-RJ), pelo apoio logístico.

REFERÊNCIAS

André, J. L. F. (2014). *Comparação entre o Complexo Juiz de Fora e a unidade granulítica Ponte de Zinco: geocronologia U-Pb em zircão (LA-ICPMS), geoquímica isotópica e composição das fontes geradoras*. Tese (Doutorado). Rio de Janeiro: Faculdade de Geologia, Universidade Estadual do Rio de Janeiro.

- Basta, F. F., Maurice, A. E., Fontboté, L., Favarger, P. (2011). 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*, 187(3-4), 277-292. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2011.03.011>
- Bau, M., Dulski, P. (1996). Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79(1-2), 37-55. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(95\)00087-9](https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)00087-9)
- Biondi, J. C., Lopez, M. (2017). Urucum neoproterozoic-cambrian manganese deposits (MS, Brazil): biogenic participation in the ore genesis, geology, geochemistry, and depositional environment. *Ore Geology Reviews*, 91, 335-386. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.09.018>
- Biondi, J. C., Polgari, M., Gyollai, I., Fintor, K., Kovacs, I., Fekete, J., Mojzsis, S. J. (2020). Biogenesis of the Neoproterozoic kremydilite manganese ores from Urucum (Brazil) – A new manganese ore type. *Precambrian Research*, 340, 105624. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105624>
- Braun, J., Pagel, M., Muller, J., Bilong, P., Michard, A., Guillet, B. (1990). Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 54(3), 781-795. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90373-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90373-S)
- Chaves, M. L. S. (1987). *Geologia das mineralizações sulfetadas da região de Lidice – Rio Claro, Rio de Janeiro*. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: Instituto de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Cox, K. G., McDonald, R., Hornung, G. (1967). Geochemical and petrographic provinces in the Karoo basalts of Southern Africa. *American Mineralogist*, 52(9-10), 1451-1474.
- Dios, F. R. B. (1995). *Geologia, petrologia e metamorfismo dos terrenos de alto grau da porção norte da Folha Mangaratiba, RJ – 1:50.000*. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
- Dutra, A. C. D. (2013). *Metalogenia em terrenos de alto grau: as mineralizações sulfetadas de Rio Claro, RJ*. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
- Dymek, R. F., Klein, C. (1988). Chemistry, petrology and origin of banded iron-formation lithologies from the 3800 MA Isua supracrustal belt, West Greenland. *Precambrian Research*, 39(4), 247-302. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(88\)90022-8](https://doi.org/10.1016/0301-9268(88)90022-8)
- Eyles, N., Januszczyk, N. (2004). ‘Zipper-rift’: a tectonic model for Neoproterozoic glaciations during the breakup of Rodinia after 750 Ma. *Earth-Science Review*, 65(1-2), 1-73. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(03\)00080-1](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(03)00080-1)
- Gross, G. A. (1965). *Geology of iron deposits in Canada: iron deposits in the appalachian and greenville regions of Canada*. Economic Geology Report No. 22. Ottawa: Geological Survey of Canada, Department of Mines and Technical Surveys.
- Gross, G. A. (1980). A classification of iron formations based on depositional environments. *Canadian Mineralogist*, 18(2), 215-222.
- Gross, G. A. (1983). Tectonic systems and the deposition of iron-formation. *Precambrian Research*, 20(2-4), 171-187. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(83\)90072-4](https://doi.org/10.1016/0301-9268(83)90072-4)
- Gross, G. A., McLeod, C. R. (1980). A Preliminary assessment of the chemical composition of iron formations in Canada. *The Canadian Mineralogist*, 18(2), 223-229.
- Heilbron, M., Almeida, J. C., Silva, L. G., Palermo, N., Tupinambá, M., Duarte, B. P., Valladares, C., Ramos, R., Sanson, M., Guedes, E., Gontijo, A., Nogueira, J. R., Valeriano, C., Ribeiro, A., Ragatki, D., Miranda, A., Sanches, L., Melo, C. L., Roig, H., Dios, F. R., Fernandez, G., Neves, A., Guimarães, P., Dourado, F., Lacerda, V. G. (2007). *Geologia da folha Volta Redonda SF.23-Z-A-V (1:100.000)*. Rio de Janeiro/São Paulo: UERJ/CPRM.
- Heilbron, M., Pedrosa-Soares, A. C., Campos Neto, M. C., Silva, L. C., Trouw, R., Janasi, V. (2004). Província Mantiqueira. In: B. Mantesso-Neto, C. D. R. Carneiro, B. B. Brito Neves (Eds.). *Geologia do continente Sul-Americano: uma evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo: Beca, p. 203-234.
- Hoffmann, T. H. S. (2016). *Estudo da Faixa Granulítica entre Rio Claro e Mangaratiba e seu significado no contexto da Zona de Interferência entre as Faixas Brasília e Ribeira*. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (1973). *Folha Topográfica Mangaratiba (SF-23-Z-A-V-4)*. IBGE. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=6417>. Acesso em: 26 ago. 2022.
- Irvine, T. N., Baragar, W. R. A. (1971). A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 8(5), 523-548. <https://doi.org/10.1139/e71-055>

- James, H. L. (1954). Sedimentary facies of iron-formation. *Economic Geology*, 49(3), 235-293. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.49.3.235>
- Jensen, L. S. (1976). *A new cation plot for classifying subalkalic volcanic rocks*. Ontário: Division of Mines, Miscellaneous Paper, 22 p.
- Klein, C. (2005). Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins. *American Mineralogist*, 90(10), 1473-1499. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1871>
- Klein, C., Beukes, N. J. (1989). Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation deposition in the early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Economic Geology*, 84(7), 1733-1774. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.84.7.1733>
- Konhauser, K. O., Planavsky, N. J., Hardisty, D., Robbins, L. J., Warchola, T. J., Haugaard, R., Lalonde, S. V., Partin, C. A., Oonk, P. B. H., Tsikos, H. (2017). Iron formations: a global record of neoproterozoic to palaeoproterozoic environmental history. *Earth-Science Reviews*, 172, 140-177. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.012>
- McDonough, W. F., Sun, S. S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3-4), 223-253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- Middlemost, E. A. K. (1994). Naming materials in the magma/igneous rock system. *Earth-Science Reviews*, 37(3-4), 215-224. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(94\)90029-9](https://doi.org/10.1016/0012-8252(94)90029-9)
- Pearce, J. (1982). Trace Elements Characteristics of lavas from destructive plate boundaries. In: R. S. Thorpe (ed.). *Andesites: orogenic andesites and related rocks*. Nova York: John Wiley and Sons, p. 525-548.
- Pearce, J. A., Cann, J. R. (1973). Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth and Planetary Science Letters*, 19(2), 290-300. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(73\)90129-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(73)90129-5)
- Pearce, J. A., Norry, M. J. (1979). Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y, and Nb variations in volcanic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 69, 33-47. <https://doi.org/10.1007/bf00375192>
- Pereira, R. M., Dutra, A. C., Silva, F., Salomão, M., Geraldés, M. (2016). Depositional environments of supracrustal metasedimentary sequence and possible model for zinc mineralization of Rio Claro area, Rio de Janeiro State (Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, 1(3), 348-359. <https://doi.org/10.12957/jse.2016.26016>
- Planavsky, N., Bekker, A., Rouxel, O. J., Kamber, B., Hofmann, A., Knudsen, A., Lyons, T. W. (2010). 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*, 74(22), 6387-6405. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.07.021>
- Riofinex. (1977). *Projeto Rio Claro: relatório final*. Rio de Janeiro.
- Sial, A. N., Campos, M. S., Gaucher, C., Frei, R., Ferreira, V. P., Nascimento, R. C., Pimentel, M. M., Pereira, N. S., Rodler, A. (2015). Algoma-type Neoproterozoic BIFs and related marbles in the Seridó Belt (NE Brazil): REE, C, O, Cr and Sr isotope evidence. *Journal of South American Earth Sciences*, 61, 33-52. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.04.001>
- Stern, R. J., Mukherjee, S. K., Miller, N. R., Ali, K., Johnson, P. R. (2013). ~750 Ma banded iron formation from the Arabian-Nubian Shield: Implications for understanding neoproterozoic tectonics, volcanism, and climate change. *Precambrian Research*, 239, 79-94. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2013.07.015>
- Taylor, S. R., McLennan, S. M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33(2), 241-265. <https://doi.org/10.1029/95RG00262>
- Tostevin, R., Wood, R. A., Shields, G. A., Poulton, S. W., Guilbaud, R., Bowyer, F., Penny, A. M., He, T., Curtis, A., Hoffmann, K. H., Clarkson, M. O. (2016). Low-oxygen waters limited habitable space for early animals. *Nature Communication*, 7, 12818. <https://doi.org/10.1038/ncomms12818>
- Trouw, R. A. J., Heilbron, M., Ribeiro, A., Paciullo, F., Valeriano, C., Almeida, J. C., Tupinambá, M., Andreis, R. (2000). The central segment of the Ribeira Belt. *XXXI Congresso de Geologia*. Tectonic evolution of South America. Rio de Janeiro: FINEP, p. 287-310.
- Valeton, I., Schumann, A., Vinx, R., Wieneke, M. (1997). Supergene alteration since the upper cretaceous on alkaline igneous and metasomatic rocks of the Poços de Caldas ring complex, Minas Gerais, Brazil. *Applied Geochemistry*, 12(2), 133-154. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(96\)00060-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(96)00060-1)

Van Schmus, W. R., Brito Neves, B. B., Williams, I. S., Hackspacher, P. C., Fetter, A. H., Dantas, E. L., Babinski, M. (2003). The Seridó Group of NE Brazil, a late Neoproterozoic pre- to syn-collisional basin in West Gondwana: insights from SHRIMP U-Pb detrital zircon ages and Sm-Nd crustal residence (TDM) ages. *Precambrian Research*, 127(4), 287-327. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(03\)00197-9](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(03)00197-9)

Viehmann, S., Bau, M., Bühn, B., Dantas, E. L., Andrade, F. R. D., Walde, D. H. G. (2016). Geochemical characterisation of Neoproterozoic marine habitats: evidence from trace elements and Nd isotopes in the Urucum iron and manganese formations, Brazil.

Precambrian Research, 282, 74-96. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.07.006>

Wood, D. A. (1980). The application of a Th-Hf-Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary Volcanic Province. *Earth and Planetary Science Letters*, 50(1), 11-30. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90116-8](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90116-8)

Young, G. M. (1976). Iron-formation and glaciogenic rocks of the Rapitan Group, Northwest Territories, Canada. *Precambrian Research*, 3(2), 137-158. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(76\)90030-9](https://doi.org/10.1016/0301-9268(76)90030-9)