CLASTOS DE FORMAÇÃO FERRÍFERA BANDADA NO CONGLOMERADO DIAMANTÍFERO SOPA EM EXTRAÇÃO (DIAMANTINA, MG)

Márcio Célio Rodrigues da SILVA¹, Mario Luiz de Sá Carneiro CHAVES², Kerley Wanderson ANDRADE³

(1) GEOMIL - Serviços de Mineração Ltda e Doutorando no IGC/UFMG, Av. Antônio Carlos 6627, CEP. 31270-901, Belo Horizonte-MG. Endereço eletrônico: celiogeo@gmail.com.

(2) CPMTC/IGC/UFMG, Av. Antônio Carlos 6627, CEP. 31270-901, Belo Horizonte-MG. Endereço eletrônico: mlschaves@gmail.com.

(3) GEOMIL – Serviços de Mineração Ltda, Av. Prudente de Morais, 621, sl. 412, CEP. 30350-143, Belo Horizonte-MG. Endereço eletrônico: kerley@geomil.com.br.

Introdução Síntese da geologia da região Estudo dos clastos de BIFs e amostras de referência Metodologia Aspectos petrográficos dos clastos Aspectos geoquímicos dos clastos e amostras de referência Elementos maiores, menores e traços Elementos terras raras (ETRs) Fundamentação teórica Assinatura dos ETRs nas BIFs das amostras de referência Anomalias negativas de cério Discussões sobre os clastos de BIFs e amostras de referência Considerações finais Agradecimentos Referências bibliográficas

RESUMO - Na região de Diamantina afloram predominantemente rochas siliciclásticas pertencentes ao Supergrupo Espinhaço, de idade paleo a mesoproterózoica, atualmente admitidas como integrantes de dois grandes ciclos sedimentares distintos, em ambiente de rifte cratônico, informalmente designados Espinhaço I (Estateriano) e Espinhaço III (Esteniano). A sequência rudítica associada à Formação Sopa-Brumadinho, base do Espinhaço III, que vem sendo lavrada intensivamente devido ao seu conteúdo diamantífero, é caracterizada por variados níveis de conglomerados polimíticos, desenvolvidos em ambientes deposicionais de leques aluviais e fandeltaicos lacustres, durante a fase de clímax do rifte. Tais conglomerados foram estudados nas proximidades do vilarejo de Extração, visando vários aspectos de ordem sedimentológica, destacando-se aqui os clastos de formação ferrífera bandada (BIF), abundantes nessa localidade. Análises geoquímicas desse material, coletado nas mais importantes áreas de antigas lavras (Serrinha, Boa Vista, Cafundó e Cavalo Morto), identificaram uma proeminente assinatura geoquímica de ETRs. Estas mostram anomalias negativas simultâneas de európio e cério que não coadunam com os padrões esperados para formações ferríferas arqueanas. A principal fonte de tais clastos provavelmente encontra-se na Sequência Pedro Pereira, cujas BIFs são aqui admitidas como de idade paleoproterozoica, com melhores exposições atuais situadas ao sul da cidade de Gouveia.

Palavras-chave: Conglomerado sopa, formação ferrífera bandada (BIF), extração (Diamantina).

ABSTRACT - At Diamantina region occur siliciclastic predominantly rocks belonging to the Espinhaço Supergroup, of Paleo to Mesoproterozoic age, that are currently admitted as members of two large distinct sedimentary cycles in the cratonic rift domain, informally designated Espinhaço I (Estaterian) and Espinhaço III (Stenian) cycles. In the lower portion of this sequence occur since thin to thick levels of polymictic conglomerates, associated to the Sopa-Brumadinho Formation, that were intensively mined due to their diamondiferous content. Such conglomerates were studied near the village of Extração in order to some sedimentological aspects especially in this paper the clasts of banded iron formation (BIF) are characteristically abundant in that locality. Geochemical analyses of this material from the most important sites of old mines (Serrinha, Boa Vista, Cafundó and Cavalo Morto) mainly identified a prominent geochemical signature of rare earths elements showing simultaneous negative anomalies of europium and cerium, that are typical of proterozoic sources. The main sources of these clasts probably is the Pedro Pereira Sequence, of supposed Paleoproterozoic age, with actual better exposures at south of Gouveia town.

Keywords: Sopa conglomerate, banded iron formation (BIF), extração field (Diamantina).

INTRODUÇÃO

A região de Diamantina, na Serra do Espinhaço (MG), destaca-se no cenário geológico nacional por ter sido o local onde diamantes foram descobertos pela primeira vez no país, em 1714 (Barbosa, 1991). Tal fato fez com que centenas de estudos com objetivos diversos envolvessem os diamantes e seus depósitos ao longo da serra. A principal rocha fonte da mineralização é o "Conglomerado Sopa" (Formação Sopa-Brumadinho), que já representa sua matriz secundária. Rochas diamantíferas primárias nunca foram indubitavelmente identificadas nessa região.

diamantíferos Os conglomerados em Extração, a leste de Diamantina, possuem certas características únicas em relação a toda "Província Serra do Espinhaço", macro-região onde são encontrados: (1) São mais espessos (espessuras de até 85 m foram verificadas); (2) os teores são mais expressivos, representando o dobro ou triplo das demais localidades; (3) os apresentam médias de diamantes pesos superiores, de modo que os maiores exemplares da província foram aí recuperados (Chaves, 1997).

Outra particularidade sedimentológica do arcabouço desses conglomerados é a presença

A Serra do Espinhaço constitui uma cadeia montanhosa estreita de direção geral S-N, que atravessa Minas Gerais desde sua porção central e prolonga-se até o extremo norte da Bahia. O Supergrupo Espinhaço é a unidade geológica que sustenta grande parte do espigão serrano, o qual constitui predominantemente sequências siliciclásticas depositadas no Paleo a Mesoproterozóico (e.g., Dussin & Dussin, 1995; Alkmim et al., 2006). Atualmente, essa megassequência é relacionada a três grandes ciclos sedimentares distintos, em ambiente de rifte intracratônico, designados de modo informal na porção meridional serrana como "Espinhaço I" (Estateriano) e "Espinhaço III" (Esteniano); e o ciclo "Espinhaço II" até o presente só foi observado no Espinhaço baiano. Tal conjunto, deformado durante o ciclo orogênico Brasiliano (650-500 Ma), sofreu metamorfismo de fácies xisto verde baixo que preservou a maioria das estruturas sedimentares originais.

O embasamento do Supergrupo Espinhaço em sua porção meridional, ora enfocada (Figura 1), está representado no núcleo serrano por granitos e gnaisses que constituem o Complexo de Gouveia (Pflug, 1965). Rochas xistosas metavulcano-sedimentares e BIFs, de idades controversas, ocorrem embutidas nesse complexo, as quais foram incluídas no Grupo Costa Sena (cf. concepção de Hoffman 1980, 1983) ou no Supergrupo Rio Paraúna (cf. abundante de clastos de formação ferrífera bandada, ou banded iron formation (BIF), propiciando a indagação se teriam tais clastos alguma relação com a área fonte dos diamantes. trabalho objetiva 0 а caracterização geoquímica desses clastos, particularizando as assinaturas de Elementos Terras Raras (ETRs), suas duas principais fontes bem como presumíveis: as BIFs que ocorrem intercaladas na Sequência Pedro Pereira, aflorante ao sul de Gouveia, ou no Grupo Serra da Serpentina, na leste da serra. A partir borda dessas comparações, procura-se ainda discutir sobre a proveniência dos clastos do Conglomerado Sopa em Extração e alguma possível relação com seu conteúdo diamantífero.

SÍNTESE DA GEOLOGIA DA REGIÃO

Fogaça et al., 1984). Tal sequência - Pedro Pereira - tem sido designada na categoria de grupo, por esses últimos autores, ou formação, conforme Chaves et al. (2012). Na borda leste da Serra do Espinhaço, além das rochas granitóides da infraestrutura, afloram xistos ultramáficos e BIFs, as últimas associadas ao Grupo Serra da Serpentina, cuja idade paleoproterozóica presumível ensejou а correlação ao Supergrupo Minas, aflorante no Quadrilátero Ferrífero (Uhlein & Dardenne, 1984; Dossin et al., 1987; Knauer & Grossi-Sad, 1996). Entretanto, à luz de dados recentes, esta unidade foi reposicionada no Estateriano, com idade máxima de sedimentação das BIFs 1668 Ma, definida por datação U-Pb de SHRIMP em zircões detríticos extraídos de quartzitos e conglomerados sobrepostos aos itabiritos da sequência exposta na Serra do Morro Escuro, em Santa Maria de Itabira - MG (Silveira Braga et al., 2015). Este e outros novos estudos (Rolim & Rosière, 2011) concluíram pela correlação entre as ocorrências de Santa Maria de Itabira e aquelas da região de Conceição do Mato Dentro e Morro do Pilar -MG (Grupo Serra da Serpentina).

A região de Diamantina foi intensamente estudada quanto a sua geologia, em grande parte devido aos depósitos de diamantes associados à Formação Sopa-Brumadinho, na atualidade considerada a porção basal do Ciclo Espinhaço III. Rochas conglomeráticas férteis dessa unidade foram identificadas em diversos campos diamantíferos, como Sopa-Guinda, São João da Chapada, Datas e Extração (Chaves, 1997). Na última área, objeto do presente estudo, além de apresentar as peculiaridades destacadas no item introdutório, esta formação constitui uma sub-bacia de contornos bem limitados (Figura 1), onde fácies fluviais e de leques aluviais se entrelaçam (Alvarenga, 1982; Almeida-Abreu & Munhóz, 1983; Rodrigues da Silva, 2010; Rodrigues da Silva & Chaves 2012), apresentando metamorfismo de baixo grau (fácies xisto verde), que preserva as estruturas sedimentares primárias.



Figura 1. Mapa geológico do campo diamantífero de Extração, Diamantina, e sua contextualização na Serra do Espinhaço (destaque a esquerda) (conforme Rodrigues da Silva, 2010), com a localização das amostras de clastos de Bifs em conglomerados da Formação Sopa-Brumadinho.

Os mais recentes estudos sobre o Campo Diamantífero de Extração (Rodrigues da Silva, 2010; Rodrigues da Silva & Chaves, 2012), mostram que a Formação Sopa-Brumadinho possui na base uma camada pelítica com espessura média de 15 m, em contato com a Formação São João da Chapada marcado por uma discordância erosiva pouco pronunciada. Tais pelitos são cobertos em paraconformidade por psamitos médios a grossos (35-40 m), com intercalações métricas locais de conglomerados.

Em sobreposição aos psamitos, às vezes exibindo feições erosivas na base, ocorrem bancos espessos de conglomerados com estruturas e arranjos texturais variados. Nos níveis inferiores predomina um conglomerado suportado pelos clastos, com matriz pelítica esverdeada e clastos variando de seixos a matacões, que incluem quartzitos, quartzo, rochas metavulcânicas e, localmente bastante numerosos, formações ferríferas (Foto 1). Superpõem-se a essa litologia, em paraconformidade, outros conglomerados com estruturas desde macica até acamadada, de matriz arenosa média a grossa, predominando seixos e blocos de quartzo e quartzito, incluindo ocasionalmente clastos de formações ferríferas. Tal pacote rudítico atinge espessuras totais de 15-30 m nas antigas minas Serrinha e Cavalo Morto, podendo alcançar até 85 m na Mina Boa Vista. Interacamadados ou sobrepondo-se aos conglomerados superiores, ocorrem níveis

psamíticos de espessuras em geral decamétricas, frequentemente arcosianos e/ou

grauvaquianos, associados a pelitos no topo da sequência.



Foto 1. Detalhe do metaconglomerado clasto-suportado, contendo seixo de formação ferrífera bandada (Lavra do Cafundó).

ESTUDO DOS CLASTOS DE BIFS E DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA

Metodologia

estudo. No inicialmente foram confeccionadas seções polidas de um clasto (Lavra do Cafundó) e de uma amostra da Sequência Pedro Pereira (Gouveia), visando possíveis comparações. Em continuidade, coletaram-se 20 amostras de clastos de BIFs em conglomerados de diversas antigas lavras de diamantes no Campo de Extração, além de cinco amostras coletadas in situ das BIFs da Sequência Pedro Pereira, na região de Gouveia, e duas do Grupo Serra da Serpentina, na região de Conceição do Mato Dentro. para comparações. Devido a ainda controversa idade e interpretação estratigráfica da unidade "Pedro Pereira", preferir-se-á no âmbito do presente trabalho identificá-la informalmente na categoria de sequência.

A seleção dos clastos amostrados em campo preferenciou a escolha daqueles nos quais não observavam feições externas se de alterações intemperismo ou metamórficas intensas, como a destruição do bandamento, tendo em vista a possibilidade de modificação supergênica hipogênica ou dos padrões geoquímicos originais presentes durante a sedimentação. Tais amostras foram enviadas laboratórios SGS-GEOSOL, da aos em

Vespasiano (MG), e da ACME-LAB, no Canadá, onde foram submetidas a determinações de elementos maiores, menores, traços e terras raras.

Aspectos petrográficos dos clastos

Em termos macroscópicos, OS clastos apresentam majoritariamente estrutura bandada, com bandas contínuas ou descontínuas, de espessuras entre 3 a 8 mm. Alguns poucos exibem aspecto quase maciço, apresentando enriquecimento relativo de ferro, em detrimento das bandas silicosas muito adelgacadas; em raros casos exibem aspecto de hematita compacta, localmente especularítica. Essas alterações texturais e metamórficas registram os processos hipogênicos a que as rochas foram submetidas nos eventos tectono-metamórficos subsequentes à sedimentação, e por isso tais clastos foram evitados na amostragem.

Para se investigar a possibilidade de que os clastos de BIFs fossem originados a partir da Sequência Pedro Pereira, procedeu-se ao estudo petrográfico de seções polidas, analisadas em microscópio sob luz refletida (Figura 2A-F). Apesar de se tratar de apenas uma amostra de cada termo a ser comparado, as observações foram reveladoras de aspectos mineralógicos de tais rochas. Assim, a amostra de BIF dessa unidade mostrou que a maior parte da magnetita original foi martitizada, restando apenas uma pequena fração reliquiar preservada. Os percentuais de magnetita e hematita observados foram de, respectivamente, 5% e 65%.



Figura 2. Prancha com fotomicrografias em luz refletida (nicóis paralelos) de seções polidas de clastos de BIFs (A-B) e de BIFs in situ da Sequência Pedro Pereira (C-F). A – Porções com domínio de quartzo (esquerda) ou de hematita + magnetita (objetiva 2,5x, ocular 10x). B - Detalhe dos cristais de magnetita pouco martitizados (objetiva 20x, ocular 10x). C - Níveis dominantemente de hematita ou de quartzo (objetiva 2,5x, ocular 10x). D - Detalhe dos cristais de hematita lobular com restos de magnetita (rósea) (objetiva 10x, ocular 10x). E - Cristais de hematita lobular com fantasmas da textura em rede triangular da hematita em martita (objetiva 10x, ocular 10x). F - Detalhe dos cristais de hematita lobular com restos de magnetita (→); observar a hidratação incipiente da hematita para goethita (←) (objetiva 50x, ocular 10x).

No caso do clasto da Formação Sopa-Brumadinho, grande parte da magnetita encontra-se preservada, com percentuais de 38% magnetita e 32% hematita. A constatação de que o somatório de ambas totaliza 70% é fortemente sugestiva de que poderiam se tratar da mesma formação ferrífera, mas que o clasto e a amostra da BIF in situ não se submeteram mesmos processos de transformações aos metamórficas e/ou metassomáticas. Uma hipótese a ser considerada é que o clasto foi mais preservado de tais alterações, protegido no arcabouço do conglomerado, embora não se possa descartar que elas possam corresponder a diferentes gerações de BIFs.

Aspectos geoquímicos dos clastos e amostras de referência

Elementos maiores, menores e traços

Análises geoquímicas foram efetuadas nos clastos de BIFs dos conglomerados de Extração, bem como em BIFs *in situ*, aflorantes nas proximidades de Gouveia (Tabelas 1 e 2; laboratórios ACME-LAB e SGS-GEOSOL). A composição química dessas rochas difere marcadamente da composição de outros sedimentos pela substancial concentração de ferro, ao contrário dos teores muito baixos de Al₂O₃, MgO, TiO₂, Na₂O e K₂O. Em geral, as concentrações destes componentes são insuficientes para estabelecer distinções entre os dois principais tipos de formações ferríferas precambrianas; Algoma, arqueanas, e Lago Superior, proterozóicas (Gole & Klein 1981).

Observa-se a forte variabilidade dos teores de SiO₂ e Fe₂O₃, que oscilaram respectivamente entre ~78% e ~22% (B-02), até ~29% e ~70% (A-16), em princípio atribuída à elevada mobilidade da sílica em processos metamórficos e hidrotermais. Algumas anomalias pontuais pouco expressivas são observadas: MgO 0,12% (B-09); CaO 0,14% (B-11); K2O 0,59% (B-09); P2O5 0,39% (B-01); MnO 0,35% (A-14); provavelmente se relacionam a alguma fase mineral específica contida nas respectivas amostras. Com relação aos elementos menores/traços, destacam-se os conteúdos expressivos de Cu, Pb, Zn, Ni, As e

V na amostra B-01, os quais, associando-se ao alto teor em fósforo, poderia indicar uma BIF

de gênese ou idade particular.

Tabela 1. Análises geoquímicas por fluorescência de raios-X de elementos maiores em amostras de clastos de BIFs dos conglomerados de Extração e de amostras de referência. Localidades, A10 a B11, Serrinha; A11, Ferrugem; A11/A13, Cafundó; A14, Cavalo Morto; A15-A17, Boa Vista. Amostras de referência, PP-01 a PP-56, Sequência Pedro Pereira, Gouveia; SE-01/02, Grupo Serra da Serpentina, Serro (Lab. SGS-GEOSOL, Vespasiano-MG e ACME-LAB, Canadá. Todo Fe contido como Fe₂O₃; valores em % em peso.

	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P_2O_5	MnO	Total
A-10	65,26	0,15	33,19	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	0,02	0,01	<0,01	99,66
A-11	49,47	0,43	49,20	0,02	0,02	< 0,01	0,12	0,01	0,03	<0,01	99,30
A-13	47,19	0,08	52,87	<0,01	<0,01	< 0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	100,23
A-14	54,96	0,38	43,35	0,02	<0,01	< 0,01	0,13	0,03	0,03	0,35	99,25
A-15	39,89	0,56	58,65	<0,01	<0,01	< 0,01	0,06	0,03	0,03	0,01	99,23
A-16	28,95	0,22	70,37	< 0,01	0,02	< 0,01	0,03	0,05	0,05	0,02	99,71
A-17	37,59	0,33	61,54	< 0,01	<0,01	< 0,01	<0,01	0,03	0,03	0,01	99,53
A-18	51,14	0,19	47,94	<0,01	0,04	< 0,01	0,06	0,02	0,04	0,01	99,44
A-19	47,16	0,37	51,55	< 0,01	<0,01	< 0,01	0,13	0,04	0,04	0,03	99,32
A-20	70,85	0,26	28,05	0,01	<0,01	< 0,01	0,09	< 0,01	0,02	0,04	99,32
B-01	29,87	1,15	66,37	0,10	0,06	<0,10	0,32	0,07	0,39	0,11	98,44
B-02	77,60	0,21	21,90	<0,10	0,03	<0,10	0,08	0,04	0,02	0,01	99,89
B-03	69,70	0,27	30,69	<0,10	0,08	<0,10	0,07	<0,01	0,03	0,03	100,87
B-04	59,30	0,24	41,10	<0,10	<0,01	<0,10	0,07	< 0,01	0.02	0,05	100,78
B-05	68,90	1,00	30,30	<0,10	0,03	<0,10	0,34	0,06	0,06	0,16	100,85
B-07	70,80	0,93	28,70	<0,10	0,05	<0,10	0,10	0,17	0,09	0,04	100,88
B-08	71,20	0,66	28,70	<0,10	0,02	<0,10	0,13	0,07	0.08	0,03	100.89
B-09	64,10	1,61	33.61	0,12	0,01	<0,10	0,59	0,13	0,06	0,05	100.28
B-11	55,91	0,21	43,79	<0,10	0,14	<0,10	0,05	<0,01	0,07	0,07	100,24
B-12	64,30	1,28	33,20	<0,1	<0,01	<0,1	0,46	0,11	0,05	0,02	99,42
PP-01	37,20	0,53	61,69	<0,01	0,01	<0,01	0,05	0,02	0,04	0,06	99,60
PP-02	33,60	0,28	65,38	<0,01	<0,01	<0,01	0,08	<0,01	<0,01	0,15	99,49
PP-06	33,33	0,62	64,40	<0,01	0,04	<0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	98,50
PP-53	50,30	1,10	47,71	0,30	0,19	<0,01	0,10	0,10	0,04	0,05	99,89
PP-56	51,00	0,46	45,52	0,38	0,36	<0,01	0,09	0,09	0,11	0,03	98,04
SE-01	58,98	0,33	38,94	<0,01	0,20	<0,01	0,02	0,02	0,17	0,03	98,71
SE-02	58,71	0,33	40,63	0,02	0,02	<0,01	<0,01	0,02	0,04	0,06	99,81

Tabela 2. Análises geoquímicas por ICP-MS de alguns elementos menores e traços selecionados em amostras declastos de BIFs dos conglomerados de Extração e de amostras de referência (Lab. SGS-GEOSOL, Vespasiano-MG eACME-LAB, Canadá). Localidades: as mesmas da Tabela 1 (valores em ppm; nd, não determinado).

	Zr	Ba	Y	M	o Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Tl	V	Rb
A-10	44,7	32	7,6	1,3	2,1	2,6	<1	1,8	1,0	<0,1	0,3	0,3	<0,1	<8	0,8
A-18	22,4	67	7,0	0,5	1,7	10,6	3	0,9	1,4	<0,1	1,4	1,0	0,1	34	1,7
A-19	14,9	249	17,2	0,6	5,1	3,1	2	1,5	1,2	<0,1	0,8	0,4	<0,1	26	4,0
A-20	28,0	94	3,7	0,5	6,1	7,3	3	1,0	0,9	<0,1	0,7	0,5	<0,1	24	3,0
B-01	32,0	224	8,0	<3,0	14,0	44,0	30	20,0	20,3	<3,0	<10	<20	<20	210	nd
B-02	6,0	51	<3,0	<3,0	<3,0	<8,0	7	4,0	<10	<3,0	<10	<20	<20	15	nd
B-03	28,0	115	7,0	<3,0	4,0	9,0	18	6,0	16,0	<3,0	<10	<20	<20	17	nd
B-04	10,0	91	<3,0	<3,0	15,0	<8,0	6	29,0	10,0	<3,0	<10	<20	<20	10	nd
B-05	59,0	600	13,0	<3,0	<3,0	27,0	9	8,0	16,0	<3,0	<10	<20	<20	12	nd
B-07	73,0	440	9,0	<3,0	<3,0	20,0	6	4,0	16,0	<3,0	<10	<20	<20	16	nd
B-08	51,0	290	10,0	<3,0	<3,0	25,0	4	6,0	11,0	<3,0	<10	<20	<20	21	nd
B-09	93,0	353	9,0	<3,0	<3,0	20,0	10	7,0	13,0	<3,0	<10	<20	<20	14	nd
B-11	6,0	54	12,0	<3,0	<3,0	<8,0	7	6,0	10,0	<3,0	<10	<20	<20	<8	nd
B-12	93,0	248	10,0	<3,0	<3,0	25,0	7	5,0	15,0	<3,0	<10	<20	<20	<20	nd
A-11	10,2	29	4,3	0,8	2,2	3,0	<1	1,2	1,3	<0,1	0,3	0,6	<0,1	<8	4,2
A-13	10,1	12	5,9	0,6	3,0	2,9	26	5,1	1,4	<0,1	0,5	0,1	<0,1	45	1,2
A-14	12,3	567	3,9	0,6	5,0	3,8	3	1,7	1,0	<0,1	0,6	0,6	1,1	33	3,5
A-15	13,2	33	22,6	0,5	1,3	3,6	7	0,9	1,7	<0,1	2,4	0,4	<0,1	31	2,3

São Paulo, UNESP, Geociências, v. 34, n. 2, p. 153-168, 2015

A-16	16,7	69	7,6	0,7	3,1	9,0	3	1,8	2,3	<0,1	2,5	0,6	<0,1	54	1,5
A-17	10,0	14	3,4	0,7	1,9	4,4	3	1,0	2,1	<0,1	1,7	0,3	<0,1	60	0,7
PP-01	7,5	39	3,4	0,8	3,3	4,5	7	2,1	0,8	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	17	2,4
PP-02	3,3	57	2,1	1,0	5,8	3,8	24	0,9	0,5	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	16	3,1
PP-06	<3,0	38	7,0	<3,0	185	15,0	7	7,0	<10	<3	<10	<20	<0,1	<20	nd
PP-53	26,0	59	6,0	<3,0	33,0	32,0	6	19,	<10	<3	10	<20	<0,1	<20	nd
PP-56	17,0	88	8,0	<3,0	77,0	33,0	8	15,0	12,0	<3	<10	<20	<0,1	<20	nd
SE-01	7,6	11	9,3	1,2	1,6	1,8	4	5,6	4,1	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	61	0,4
SE-02	5,7	6	6,3	0,7	0,6	1,3	6	7,0	1,1	<0,1	0,2	< 0,1	< 0,1	28	< 0,1

Elementos terras raras (ETRs)

Fundamentação Teórica

Para a caracterização dos ETRs nas amostras de clastos de BIFs e nas amostras de referência, foram utilizados os conceitos de Fryer, 1977; Kato et al. (1998, 2002) e Yamaguchi et al. (2000). Esses autores consideram a origem do ferro presente nas formações ferríferas bandadas como proveniente de solucões hidrotermais submarinas, geradas em fundo oceânico, inicialmente solúveis em condições redutoras de mar profundo (Fe²⁺), e depois elevadas a zonas plataformais oxidantes onde são precipitadas como Fe³⁺. Segundo Kato et al. (1998), a presença e a intensidade das anomalias de ETRs em tais rochas estariam relacionadas ao posicionamento da bacia deposicional em relação à cadeia mesooceânica, a partir da qual emanariam os fluidos hidrotermais ferrosos.

De acordo com Fryer (1977), as assinaturas geoquímicas das **BIFs** arqueanas e paleoproterozóicas mais antigas que 1,9 Ga apresentam notáveis anomalias positivas de európio, enquanto aquelas mais antigas que 2,3 Ga também exibem concentrações anômalas de cério. As anomalias de európio indicam uma fonte hidrotermal oceânica para o ferro, e as anomalias de cério podem trazer importantes informações a respeito das condições de oxiredução do ambiente marinho de sedimentação das formações ferríferas. Kato et al. (2002) observam que, contrariamente ao que ocorre com os outros ETR, o cério é removido da água do mar por oxidação, sob a forma de CeO₂ ou Ce(OH)4, tal como ocorre em águas marinhas atuais, resultando em proeminentes anomalias negativas deste elemento nestas condições redox. Assinalam, entretanto, que anomalias negativas de cério foram identificadas em BIFs do tipo Algoma, arqueanas tardias (2,7-2,9 Ga), o que constitui evidência de que condições

oceânicas oxidantes possam também ter ocorrido em tal período.

Yamaguchi et al. 2000 sumarizam que, basicamente, as BIFs podem ser divididas em dois grupos: (1) aquelas com anomalia positiva de európio e sem anomalia de cério, (2) aquelas com ou sem anomalia negativa de európio e com anomalia negativa de cério; do tipo 1 ocorrem principalmente no Arqueano, enquanto do tipo 2 seriam características do as Proterozóico. Entretanto, para a distinção de formações ferríferas de diferentes origens, não só a presença da anomalia de európio e cério e suas intensidades podem ser utilizadas como critério, pois outros aspectos podem estar registrados, como o somatório das ETRs e seu padrão de distribuição, que considera o enriquecimento relativo dos ETRs leves em detrimento dos ETRs pesados, ou o inverso, e ainda o grau de fracionamento entre ETRs leves e pesadas.

Desta forma, o estudo dos clastos de BIFs de Extração, com base no reconhecimento dos padrões de distribuição dos ETRs, a princípio, possibilita especular sobre as características das áreas fonte destes sedimentos. Na abordagem utilizada neste trabalho, procurou-se investigar existiam populações distintas entre os se clastos, uma vez que, além da possibilidade de que estes sejam provenientes da Sequência Pedro Pereira, não se deve descartar a contribuição de outras unidades, como, por exemplo, ao Grupo Serra da Serpentina, ou mesmo à Formação Barão do Guaicuí - Grupo Costa Sena (conforme Fogaça et al., 1984), ambos provavelmente também expostos por ocasião da abertura da Bacia Espinhaço.

Assinatura dos ETRs nos Clastos de BIFs e Amostras de Referência

As análises dos ETRs das amostras de clastos de BIFs em conglomerados de Extração

e das amostras de BIFs coletadas *in situ* tomadas como referências regionais para comparações são apresentadas nas tabelas 3 e 4.

Para compreensão do comportamento dos ETRs nos clastos de BIFs e amostras de referência, foram construídos os variogramas de distribuição dos ETRs normalizados a condritos (cf. Haskin et al., 1968), bem como calcularamse os somatórios das terras raras (Σ ETR), de

terras raras leves (Σ ETRL), de terras raras pesadas (Σ ETRP), e a razão Σ ETRL / Σ ETRP. Além destes, obteve-se ainda o grau de fracionamento dos ETRs com base na relação La/Lu (_{N/N}), em valores normalizados a NASC - *North American Shale Composite* (conforme Haskin & Haskin, 1966) (Figuras 3 e 4; Tabelas 5, 6, 7 e 8).

 Tabela 3. Análises geoquímicas por ICP-MS dos elementos terras raras em amostras representativas de clastos de BIFs dos conglomerados de Extração (Lab. SGS-GEOSOL, Vespasiano-MG e ACME-LAB, Canadá). Localidades: as mesmas da Tabela 1 (dados em ppm).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
A-10	3,2	4,90	0,61	2,30	0,56	0,10	0,77	0,17	1,35	0,25	0,83	0,13	0,75	0,10
A-11	11,5	1,77	5,90	0,72	0,17	0,72	0,08	0,48	0,09	0,31	0,03	0,29	0,04	11,50
A-13	6,2	0,81	2,20	0,56	0,14	0,60	0,14	0,86	0,17	0,50	0,09	0,47	0,07	6,20
A-14	7,7	0,88	2,90	0,66	0,12	0,59	0,12	0,62	0,13	0,43	0,07	0,37	0,06	7,70
A-15	20,5	1,33	6,30	1,73	0,57	2,62	0,54	3,34	0,68	1,82	0,24	1,25	0,18	20,50
A-16	52,8	7,46	27,50	4,68	1,04	3,40	0,53	2,24	0,35	0,76	0,11	0,51	0,07	52,80
A-17	15,7	2,11	7,30	1,36	0,27	1,04	0,17	0,85	0,15	0,41	0,05	0,24	0,04	15,70
A-18	8,5	1,19	4,30	1,16	0,25	1,23	0,23	1,17	0,22	0,68	0,11	0,63	0,09	8,50
A-19	13,8	3,01	12,90	2,75	0,66	3,44	0,58	3,40	0,62	1,54	0,21	1,14	0,15	13,80
A-20	4,6	0,62	2,40	0,58	0,12	0,55	0,13	0,65	0,15	0,41	0,06	0,36	0,04	4,60
B-01	10,8	21,20	2,70	10,90	2,30	0,39	1,94	0,25	1,35	0,27	0,63	0,07	0,05	0,08
B-02	5,1	8,40	1,19	5,00	1,20	0,24	1,13	0,22	0,97	0,28	0,65	0,10	0,60	0,15
B-03	3,5	7,00	0,93	3,00	0,90	0,12	1,23	0,32	1,77	0,28	0,97	0,12	1,10	0,12
B-04	19,3	23,70	4,05	13,80	2,20	0,44	1,51	0,20	0,95	0,12	0,30	<0,05	0,20	<0,05
B-05	43,0	122,1	8,23	29,20	5,50	0,98	4,68	0,72	3,59	0,70	1,89	0,24	1,40	0,20
B-07	29,5	47,40	8,29	38,90	8,90	1,53	7,41	0,88	3,94	0,64	1,49	0,20	1,20	0,21
B-08	20,2	23,60	6,49	31,20	6,70	1,20	6,95	1,06	4,50	0,64	1,45	0,14	1,20	0,22
B-09	50,1	92,00	11,07	40,10	8,00	1,64	6,28	0,90	4,71	0,70	1,81	0,30	1,80	0,28
B-11	3,8	6,25	1,01	4,20	1,20	0,55	1,59	0,29	1,80	0,41	1,16	0,15	0,95	0,16
B-12	44,0	83,40	10,95	42,30	9,40	1,81	7,97	1,17	6,35	1,01	2,18	0,34	2,10	0,27

Tabela 4. Análises geoquímicas por ICP-MS de elementos terras raras em amostras de BIFs utilizadas como referências regionais (Lab. SGS-GEOSOL, Vespasiano-MG e ACME-LAB, Canadá). Unidades geológicas/Localidades: PP-01 a SE-02, as mesmas da Tabela 1; SS-01 a SS-03, Grupo Serra da Serpentina/Conceição do Mato Dentro (conforme Dossin et al., 1987); GU-01 a GU-03, Grupo Guanhães/proximidades da cidade homônima (conforme Grossi-Sad et al., 1990) (Valores em ppm; nd, não determinado).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
PP-01	12,3	12,6	3,06	12,3	2,12	0,42	1,67	0,26	1,10	0,15	0,31	0,07	0,27	0,06
PP-02	5,6	3,4	0,66	2,4	0,42	0,07	0,45	0,11	0,44	0,10	0,16	0,06	0,21	0,05
PP-06	18,8	17,5	2,80	9,6	1,80	0,22	1,93	0,30	1,58	0,24	0,60	0,08	0,60	0,08
PP-53	13,6	14,7	1,69	5,7	0,90	0,17	0,96	0,15	1,02	0,25	0,84	0,15	0,80	0,13
PP-56	69,7	59,8	4,27	12,9	1,91	0,33	1,39	0,48	0,98	0,15	0,73	0,07	0,40	0,05
SE-01	4,0	6,5	0,96	3,7	0,71	0,33	0,95	0,15	1,01	0,24	0,79	0,12	0,82	0,14
SE-02	4,8	7,3	1,22	4,8	1,02	0,25	0,92	0,14	0,83	0,16	0,53	0,08	0,54	0,08
SS-01	1,3	2,4	nd	1,34	0,19	0,07	0,31	nd	0,29	0,08	0,28	0,07	0,33	0,07
SS-02	2,9	2,2	nd	1,60	0,47	0,14	0,52	nd	0,34	0,08	0,30	0,04	0,21	0,05
SS-03	11,5	31,6	nd	9,28	1,85	0,36	1,67	nd	1,09	0,24	0,81	0,11	0,79	0,15
GU-01	4,3	7,0	nd	3,59	0,68	0,29	0,81	nd	1,12	0,22	0,91	nd	1,06	0,17
GU-02	12,9	27,2	nd	9,19	1,91	0,70	1,84	nd	1,99	0,35	1,06	nd	1,21	0,24
GU-03	7,0	12,2	nd	5,80	2,01	0,42	3,02	nd	5,19	1,10	3,33	nd	4,31	0,66

Os valores de Σ ETRs nos clastos de conglomerados variaram de 13,37 ppm (A-20) a 222,43 ppm (B-05). Outras amostras também apresentaram Σ ETRs mais elevados, como A-

16, B-07, B-08, B-09 e B-12; as demais apresentam conteúdo total inferior a ~70 ppm. Verificou-se nos clastos um notável enriquecimento dos ETRs leves (La - Eu), com

São Paulo, UNESP, Geociências, v. 34, n. 2, p. 153-168, 2015

a relação entre Σ ETRs leves / Σ ETRs pesados variando entre 2,48 (B-11) a 19,36 (B-04), incluindo outras amostras de valor mais elevado (A-11, A-16, B-05 e B-09), com as demais apresentando valores entre 9,47 e 2,61. O grau de fracionamento entre ETRs leves e pesados nas amostras, avaliado a partir da razão La_N/Lu_N e com base em valores normalizados a NASC (conforme Haskin & Haskin, 1966) (Tabela 6) evidenciou um comportamento aleatório, ora exibindo valores superiores a 1, como verificado em doze das 20 amostras (1,26 a 7,39), ora inferiores (0,88 a 0,18), nas oito amostras restantes.

Os variogramas construídos com base em valores normalizados a condritos (Haskin et al.,1968) (Figura 3A) evidenciaram um padrão

geral com significativas anomalias negativas simultâneas de Eu e Ce (A-10, A-11, A-13, A-14, A-16, A-17, A-18, A-19, A-20, B-01, B-02, B-03, B-04, B-07, B-08, B-09 e B-12). Tais anomalias foram calculadas utilizando-se a fórmula proposta por Taylor & McLennan (1985), qual seja, $Eu_N/Eu^* = Eu_N \sqrt{(Sm_N x)}$ Gd_N), e de forma análoga, $Ce_N/Ce^* = Ce_N$ $\sqrt{(La_N \times Pr_N)}$. A amostra B-11 divergiu deste padrão, pois embora apresente anomalia negativa de Ce (0,75), exibiu anomalia positiva de Eu (1.23). As amostras A-15 e B-05 também não se enquadraram no padrão geral, mostrando anomalias positivas de Ce (respectivamente 1,55 e 1,42), conjugadas com anomalias negativas de Eu (0.82 e 0.59).

Tabela 5. Somatórias dos ETRs leves, ETRs pesados e ETRs totais, relação entre ETRs leves e pesados, e as anomalias de európio e cério, nas amostras de clastos de BIFs dos conglomerados de Extração. Localidades: as mesmas da Tabela 1 (Colunas 2 a 4, Valores em ppm).

	ETRL	ETRP	ΣΕΤRΤ	ETRL/ETRP	$Eu_N/Eu^* =$	$Ce_N/Ce^* =$
	(La-Eu)	(Gd -Lu)			Eu _N √(Sm _N x	Ce _N √(La _N x
A-10	11,67	4,35	16,02	2,68	0,47	0,77
A-11	29,66	2,04	31,70	14,54	0,73	0,61
A-13	14,01	2,90	16,91	4,83	0,74	0,74
A-14	16,66	2,39	19,05	6,97	0,59	0,85
A-15	36,73	10,67	47,40	3,44	0,82	1,55
A-16	127,98	7,97	135,95	16,06	0,80	0,72
A-17	35,94	2,95	38,89	12,18	0,70	0,78
A-19	19,80	4,36	24,16	4,54	0,64	0,81
A-20	45,72	11,08	56,80	4,13	0,66	0,49
A-21	11,02	2,35	13,37	4,69	0,65	0,78
B-01	48,29	5,11	53,40	9,47	0,59	0,82
B-02	21,13	4,10	25,23	5,15	0,63	0,74
B-03	15,45	5,91	21,36	2,61	0,35	0,85
B-04	63,49	3,28	66,77	19,36	0,74	0,59
B-05	209,01	13,42	222,43	15,57	0,59	1,42
B-07	134,52	15,97	150,49	8,42	0,58	0,66
B-08	89,39	16,16	105,55	5,53	0,54	0,45
B-09	202,91	16,78	219,69	12,09	0,71	0,85
B-11	17,07	6,52	23,58	2,62	1,23	0,69
B-12	191,86	21,39	213,25	8,97	0,64	0,83

 Tabela 6. Grau de fracionamento entre os ETRs leves e pesados nos clastos de BIFs dos conglomerados de Extração.

 Localidades: as mesmas da tabela 1.

	La (ppm)	La (NASC)	LaN	Lu (ppm)	Lu (NASC)	LuN	GF
A-10	3,20	32	0,100	0,10	0,48	0,208	0,48
A-11	9,60	32	0,300	0,04	0,48	0,083	3,60
A-13	4,10	32	0,128	0,07	0,48	0,146	0,88
A-14	4,40	32	0,138	0,06	0,48	0,125	1,10
A-15	6,30	32	0,197	0,18	0,48	0,375	0,53
A-16	34,50	32	1,078	0,07	0,48	0,146	7,39
A-17	9,20	32	0,288	0,04	0,48	0,083	3,45

4,40	32	0,138	0,09	0,48	0,188	0,73
12,60	32	0,394	0,15	0,48	0,313	1,26
2,70	32	0,084	0,04	0,48	0,083	0,18
10,77	32	0,340	0,08	0,48	0,16	1,79
5,10	32	0,159	0,15	0,48	0,313	0,51
3,50	32	0,109	0,12	0,48	0,250	0,44
19,30	32	0,603	0,05	0,48	0,104	1,26
43,00	32	1,344	0,20	0,48	0,417	3,23
29,50	32	0,922	0,21	0,48	0,438	1,92
20,20	32	0,631	0,22	0,48	0,458	1,38
50,10	32	1,566	0,28	0,48	0,583	2,68
3,85	32	0,120	0,17	0,48	0,344	0,35
44,00	32	1,375	0,27	0,48	0,563	2,86
	4,40 12,60 2,70 10,77 5,10 3,50 19,30 43,00 29,50 20,20 50,10 3,85 44,00	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Nas amostras da Sequência Pedro Pereira (PP-01 até PP-56), constatou-se um Σ ETRs variando de 14,13 ppm (PP-02) a 153,16 ppm (PP-56) (Tabela 7). Tal padrão de distribuição denota forte enriquecimento dos ETRs leves, com a relação entre Σ ETR leves / Σ ETR pesados mostrando variação de 7,94 (PP-02) a 35,04 (PP-56). Os variogramas construídos com base em valores normalizados a condritos (Haskin et al. 1968) (Figura 3B) evidenciaram

para todas as amostras um enriquecimento dos ETRs leves em relação aos pesados, com declive em direção aos pesados, e ainda anomalias negativas simultâneas de Eu e Ce. O grau de fracionamento entre os ETRs leves e pesados, avaliado a partir da razão La_N/Lu_N e com base em valores normalizados a NASC (conforme Haskin & Haskin, 1966), acusou para essas amostras valores superiores a 1 (Tabela 8).

Tabela 7. Somatória dos ETRs leves, ETRs pesados e ETRs totais, relação entre ETRs leves e pesados, e as anomalias
de európio e cério, nas amostras de BIFs utilizadas como referências regionais. Localidades: as mesmas da tabela 4
(Colunas 2 a 4, valores em ppm; nd, não determinado).

	ETRsL (La-Eu)	ETRsP (Gd -Lu)	ΣETRs	ETRsL/ ETRsP	$Eu_N/Eu^* = Eu_N \sqrt{(Sm_N)}$	$Ce_N/Ce^* = Ce_N \sqrt{(La_N)}$
PP-01	42,80	3,89	46,69	11,00	0,69	0,45
PP-02	12,55	1,58	14,13	7,94	0,50	0,45
PP-06	50,72	5,41	56,13	9,38	0,36	0,39
PP-53	36,76	4,30	41,06	8,55	0,56	0,53
PP-56	148,91	4,25	153,16	35,04	0,62	0,67
SE-01	16,20	4,22	20,42	3,84	1,24	0,72
SE-02	19,39	3,28	22,67	5,91	0,79	0,66
SS-01	5,27	1,43	6,70	3,69	0,89	nd
SS-02	7,27	1,54	8,81	4,72	0,87	nd
SS-03	54,59	4,86	59,45	11,23	0,63	nd
GU-01	15,86	4,29	20,15	3,70	1,20	nd
GU-02	51,95	6,69	58,64	7,77	1,15	nd
GU-03	27,46	17,61	45,07	1,56	0,52	nd

Para o Grupo Serra da Serpentina (SE-01 até SS-03), constatou-se um Σ ETRs variando de 6,70 ppm (SS-01) a 59,45 ppm (SS-03) (Tabela 7). O padrão geral de distribuição denota forte enriquecimento dos ETRs leves, com a relação entre Σ ETR leves/ Σ ETR pesados mostrando variação de 3,69 (SS-01) a 11,23 (SS-03). Os variogramas construídos com base em valores normalizados a condritos (Haskin et al., 1968; Figura 3C) evidenciaram para todas as amostras

o enriquecimento dos ETRs leves em relação aos pesados, com declive em direção aos últimos, e ainda anomalias simultâneas negativas de Eu e Ce nas amostras SE-01 e SE-02. Nas demais (Dossin et al., 1987), como o Pr não foi analisado, impossibilitou-se a avaliação da anomalia de Ce. O grau de fracionamento entre os ETRs leves e pesados, avaliado a partir da razão La_N/Lu_N e com base em valores normalizados a NASC (conforme Haskin & Haskin, 1966), acusou para a maioria das amostras valores inferiores a 1, com exceção da

amostra SS-03 (Tabela 8).

 Tabela 8. Grau de fracionamento entre os ETRs leves e pesados em amostras de BIFs utilizadas como referências regionais. Localidades: as mesmas da

	La (nnm)	La (NASC)	LaN	Lu (nnm)	Lu (NASC)	LuN	GF
PP-01	12,30	32	0,384	0,06	0,48	0,125	3,08
PP-02	5,60	32	0,175	0,05	0,48	0,104	1,68
PP-06	18,80	32	0,588	0,08	0,48	0,167	3,53
PP-53	13,60	32	0,425	0,13	0,48	0,271	1,57
PP-56	69,70	32	2,178	0,05	0,48	0,104	20,91
SE-01	4,00	32	0,125	0,14	0,48	0,292	0,43
SE-02	4,80	32	0,150	0,08	0,48	0,167	0,90
SS-01	1,27	32	0,040	0,07	0,48	0,146	0,27
SS-02	2,85	32	0,089	0,05	0,48	0,104	0,86
SS-03	11,45	32	0,358	0,15	0,48	0,313	1,15
GU-01	4,30	32	0,134	0,17	0,48	0,354	0,38
GU-02	12,94	32	0,404	0,24	0,48	0,500	0,81
GU-03	7,00	32	0,219	0,66	0,48	1,375	0,16

Nas amostras do Grupo Guanhães (GU-01 a GU-03), constatou-se Σ ETRs variando de 20,15 ppm (GU-01) a 58,64 ppm (GU-03) (Tabela 9). O padrão de distribuição denota moderado a forte enriquecimento dos ETRs leves, com a relação entre Σ ETR leves/ Σ ETR pesados, apresentando variação de 3,70 (GU-01) a 7,70 (GU-02). Os variogramas construídos com base em valores normalizados a condritos (Haskin et al., 1968) (Figura 3D) evidenciaram para todas

as amostras o enriquecimento dos ETRs leves em relação aos pesados, com declive em direção aos pesados, e ainda anomalias positivas de Eu (GU-01 e GU-02) ou anomalia negativa (GU-03). O grau de fracionamento entre os ETRs leves e pesados, avaliado a partir da razão La_N/Lu_N e com base em valores normalizados a NASC (confome Haskin & Haskin, 1966), acusou para tais amostras valores inferiores a 1 (Tabela 9).



Figura 3. Variogramas dos ETRs nas amostras estudadas. (A) Clastos de BIFs de Extração; (B) BIFs in situ da Sequência Pedro Pereira, Gouveia; (C) BIFs in situ do Grupo Serra da Serpentina, Conceição do Mato Dentro (conforme Dossin et al., 1987); (D), BIFs in situ do Grupo Guanhães, Guanhães (conforme Grossi-Sad et al., 1990).

Anomalias negativas de cério

Para investigar a possibilidade de que as anomalias negativas de Ce, apontadas nos variogramas de ETRs gerados a partir da normalização a condritos para os clastos das BIFs, representassem falsas anomalias em decorrência de eventuais anomalias positivas de La, utilizou-se o procedimento recomendado por Bau & Dulski (1996). Estes propõem um diagrama onde são plotadas as anomalias de Ce $(Ce/Ce^* = (Ce/0.5Pr + 0.5La)) e de Pr (Pr/Pr^* =$ (Pr/0.5Ce + 0.5Nd)), calculadas com base em valores normalizados a NASC (Haskin & Haskin, 1966) no qual é estabelecido um campo estariam definidas onde as verdadeiras anomalias negativas de Ce. Esse campo é definido para valores abaixo e acima da unidade, respectivamente, para as anomalias dos dois elementos (Tabela 9, Figura 4).

Com a utilização dessa metodologia, ficou demonstrado que, no caso dos clastos de BIFs, as anomalias negativas de Ce são verdadeiras, suportando a hipótese de que o ambiente de sedimentação da rocha original foi oxidante. Tal característica, juntamente com as anomalias negativas de Eu, é fortemente sugestiva de que a sequência BIF original seja de idade proterozóica, contrariando 0 seu enquadramento como uma unidade arqueana (Fogaça et al., 1984), idade então atribuída ao designado "grupo" Pedro Pereira, corroborando porém com os dados de Chaves et al. (2012). Da mesma forma, pôde-se constatar que a maioria das amostras de BIFs de referência dessa sequência apresenta verdadeira anomalia negativa de Ce, com apenas uma delas (PP-56) exibindo anomalia positiva de La e, portanto, gerando uma falsa anomalia de cério.

Tabela 9. Anomalias de cério e praseodímio calculadas com base em valores normalizados a NASC para as amostras declastos de BIFs dos conglomerados de Extração (A-10 a B-12) e das amostras de referência da Sequência Pedro Pereira
(PP-01 a PP-56). Localidades: as mesmas da Tabela 1.

Amostra	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Amostra	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Amostra	Ce/Ce*	Pr/Pr*
A-10	0,79	1,07	B-07	0,69	1,09	A-16	0,75	1,15
A-18	0,84	1,16	B-08	0,46	1,22	A-17	0,81	1,16
A-19	0,51	1,24	B-09	0,89	1,07	PP-01	0,47	1,34
A-20	0,81	1,10	B-11	0,72	1,14	PP-02	0,38	1,33
B-01	0,90	1,04	B-12	0,86	1,08	PP-06	0,53	1,27
B-02	0,77	1,07	A-11	0,63	1,26	PP-53	0,66	1,09
B-03	0,88	1,20	A-13	0,77	1,29	PP-56	0,63	0,85
B-04	0,61	1,31	A-14	0,88	1,09			
B-05	1,46	0,78	A-15	1,60	0,68			



Figura 4. Resultados dos dados geoquímicos onde são plotadas as anomalias de cério versus praseodímio dos clastos de BIFs de Extração (esquerda), e nas amostras de referência da Sequência Pedro Pereira, ressaltando no quadro em vermelho as que apresentam anomalias verdadeiras (direita) (conforme Bau & Dulski, 1996).

DISCUSSÕES SOBRE OS CLASTOS DE BIFS E AMOSTRAS DE REFERÊNCIA

A análise comparativa das assinaturas geoquímicas, particularmente dos ETRs, como

critério para reconhecimento de diferentes populações de clastos de BIFs dos conglomerados da Formação Sopa-Brumadinho não se apresenta como um método inequívoco, porém, os resultados obtidos são indicativos de que o aporte tenha sido proveniente de uma fonte única, em face da homogeneidade geral dos padrões apresentados.

Agrupando-se as amostras com padrões variográficos semelhantes, deduz-se que a maior parte dos clastos de BIFs evidenciou uma característica em comum, que corresponde à presença de anomalias negativas simultâneas de Eu e Ce, prevalecente sobre 17 amostras. As anomalias negativas de európio neste grupo predominante variaram de 0,35 (B-03) a 0,82 (A-15), enquanto as de cério posicionaram-se na faixa entre 0,45 (B-08) a 0,85 (A-14, B-03 e B-09). Das três amostras que divergiram do padrão acima descrito, duas delas também exibiram anomalia negativa de Eu (A-15 e B-05), indicando que esta característica praticamente constante entre os clastos estudados. Somente a amostra B-11 apresentou anomalia positiva de Eu.

Dossin et al. 1987, através do estudo dos ETRs normalizados a condritos em amostras do Grupo Serra da Serpentina (Conceição do Mato Dentro), concluíram que as anomalias negativas de Eu verificadas constituíam uma característica distintiva daquelas BIFs. Esses autores ressaltaram que tal aspecto seria um argumento decisivo para considerá-las do tipo Lago Superior (proterozóicas) e diferenciá-las das BIFs do tipo Algoma (arqueanas), pelo enriquecimento em Eu característico destas últimas (de acordo com Fryer, 1977).

Comparando-se o padrão identificado entre os clastos de BIFs em conglomerados de Extração e as amostras coletadas in situ na Sequência Pedro Pereira, verifica-se uma perfeita correspondência de suas características principais, pois as cinco amostras analisadas unidade desta apresentaram anomalias negativas simultâneas de Eu e Ce. Quando se comparam as assinaturas dos clastos de BIFs com os dados obtidos nas BIFs da Serra da Serpentina, quatro das cinco amostras exibiram anomalia negativa de Eu, corroborando ainda as observações de Dossin et al. (1987). Neste caso, as anomalias negativas de Ce também são notadas nas duas amostras em que foi possível realizar o cálculo. Ao contrário, em relação às amostras de referência do Grupo Guanhães,

cuja idade arqueana é admitida (Grossi-Sad et al., 1990), verificou-se que das três amostras, duas apresentaram anomalia positiva de Eu. Para a amostra em que se verificou anomalia negativa a despeito de estar no mesmo contexto das anteriores, especula-se que isto possa ocorrer em função de possíveis alterações e ou contaminações em processos magmáticos simultâneos ou posteriores à sedimentação, comuns no ambiente vulcanogênico das BIFs arqueanas. Conforme Chase et al. (1963), determinados minerais silicatados exibem característica assinatura em ETR; por exemplo, hornblenda, augita, biotita e clinopiroxênio apresentam comumente anomalias negativas de európio, enquanto feldspatos exibem sistemática anomalias positivas.

Embora as evidências apontadas no presente estudo devam ser tomadas com certa cautela, tendo em vista a possibilidade de alteração da assinatura geoquímica dos padrões de ETRs em decorrência dos processos metamórficos e intempéricos atuantes, acredita-se aue а reconhecida imobilidade geoquímica desses tenha permitido preservar elementos as características das BIFs originais. A despeito de seu caráter preliminar, acredita-se que os indícios encontrados para a caracterização da proveniência dos clastos de **BIFs** são relativamente seguros, pois se baseiam na similaridade geoquímica entre as amostras dos clastos e daquelas coletadas em exposições da Sequência Pedro Pereira. Ouanto às implicações relativas à idade de tal formação ferrífera, salienta-se que a sugestão de uma idade não arqueana, com base na existência de anomalias simultâneas negativas de európio e cério, apesar de seu caráter especulativo, corresponde a uma hipótese embasada em estudos consistentes de autores como Fryer (1977) e, principalmente, Yamaguchi et al. (2000) e Kato et al. (2002), merecendo, entretanto, ser ainda investigadas com maior profundidade.

Estudos recentes desenvolvidos por Silveira Braga et al. (2015) apontaram idade estateriana para as formações ferríferas do Grupo Serra da Serpentina, borda leste do Espinhaço Meridional, quando se acreditava que estas seriam correlacionáveis ao Supergrupo Minas (\approx 2.4 Ga). Este dado corrobora a interpretação aqui adotada para uma idade proterozóica, e não arqueana, para as BIFs da Formação Pedro Pereira, sobretudo, com base na assinatura geoquímica de ETR nas formações ferríferas de ambas as unidades, particularmente pelas anomalias de negativas de európio e cério. Por outro lado, a confirmação da existência de formações ferríferas bandadas neste contexto com idade estateriana. assinalada no mencionado estudo, reacende a controvérsia a evolução da bacia Espinhaço, sobre especialmente no tocante à conformação de uma fase de margem passiva, posterior à fase rifte-sag. Ressalta-se que a Formação Pedro Pereira enquadra-se espacialmente como substrato do rifte. com sedimentação plataformal em bacia pré-Espinhaço, associada a sedimentos clásticos no contexto do Grupo Costa Sena, conceito original de Hoffman (1983). Assim, as BIFs dessa unidade não seriam arqueanas (assinatura de ETR), do tipo algoma, como postulado por Fogaça et al. (1984) nem tampouco estaterianas, como as do Grupo Serra da Serpentina, provavelmente se posicionando no intervalo compreendido entre estes dois extremos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As BIFs são rochas incomuns na região da Serra do Espinhaço, portanto, a presença anômala de clastos dessas rochas nos conglomerados diamantíferos de Extração, justamente os de teores mais altos e onde os maiores diamantes foram encontrados no Distrito de Diamantina, em princípio, poderia indicar uma correlação entre a(s) área(s) de proveniência de tais clastos e a fonte da mineralização. Levando-se em consideração que a quase totalidade das amostras, por seu comportamento geoquímico, seja proveniente da Sequência Pedro Pereira, pressupõe-se um possível relacionamento espacial entre tal área fornecedora dos clastos e a da mineralização diamantífera primária.

As anomalias negativas de cério (constantes) e európio (praticamente constantes) sugerem fortemente que as fontes dos clastos de BIFs não sejam arqueanas. As pequenas diferenças provavelmente registradas devem-se а mudancas locais da área fonte, e/ou influências do metamorfismo superimposto. Na época de sedimentação da Formação Sopa-Brumadinho em Extração, o embasamento granito-gnáissico (Arqueano), e principalmente as rochas clastoquímicas da Sequência Pedro Pereira (Paleoproterozoico?) estariam expostas sobre uma região muito mais extensa, que constituía um alto estrutural bastante ativo (Almeida-Abreu & Munhóz, 1983).

Os conglomerados diamantíferos mais ricos se associam a depósitos de origem em sistema fluvial inciso (Rodrigues da Silva, 2010; Rodrigues da Silva & Chaves, 2012). Já os conglomerados com clastos de BIFs abundantes se situam tanto neste sistema como também nos fácies superiores do sistema de legues aluviais, cuja área fonte é proximal. Esta suposição é características atestada pelas dos conglomerados que integram majoritariamente estes legues, com clastos angulosos de formações ferríferas que alcançam até 30 cm. De tal maneira, os diamantes poderiam ter proveniência a partir de uma área fonte relativamente próxima, soerguida e exposta pelos falhamentos nas ombreiras do rifte, com as intrusões ocorrendo em terrenos arqueanos e/ou proterozóicos mais antigos, em grande parte erodidas durante a tectônica distensiva.

A concentração de clastos de BIFs em pontos específicos da Formação Sopa-Brumadinho, como em Extração, também sugere que suas respectivas áreas fontes só foram expostas à erosão no correspondente ciclo de rifteamento. A área de ocorrência da Sequência Pedro Pereira é atualmente bastante reduzida, somente nos arredores do povoado homônimo, em Gouveia - MG, indicando que a unidade foi muito arrasada por processos erosivos, com a Formação Sopa-Brumadinho recebendo a maior parte de seus detritos. Tal constatação, de que os clastos de BIFs são significativamente mais importantes nas porções leste e sul do Espinhaço Meridional, e ausentes ou raríssimos nos campos de São João da Chapada e Sopa-Guinda, revela um elemento a ser compreendido na evolução e compartimentação da bacia no período de sedimentação da seção basal do Supergrupo Espinhaço, com implicações em sua litofaciologia, sistemas deposicionais e tratos de sistemas.

Essas evidências reforçam a hipótese relacionada ao sentido de "propagação" do Rifte Espinhaço em sua fase evolutiva contemporânea à sedimentação da Formação Sopa-Brumadinho, que seria de NW para SE. Inicialmente, ocorreria exposição, erosão e suprimento de sedimentos a partir de unidades mais jovens no setor noroeste (Campo de São João da Chapada), quase que exclusivamente quartzitos provenientes da Formação São João da Chapada. No Campo de Sopa-Guinda, maior variedade de clastos apareceria, incluindo conglomerados, quartzitos ferruginosos xistos, originados a partir de terrenos algo mais antigos. Por fim, no Campo de Extração, atingindo níveis mais profundos de erosão e permitindo alcançar rochas paleoproterozóicas e arqueanas, onde são numerosos os clastos de **BIFs.** quartzitos ferruginosos, fuchsita quartzitos e rochas metavulcânicas, em geral com matriz arcosiana em decorrência do suprimento a partir de feldspatos provenientes de granitoides do embasamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus agradecimentos ao IGC/UFMG pelo apoio prestado na Dissertação de Mestrado e no presente projeto de Doutorado do primeiro autor, quando foram coletados os dados para o presente trabalho. À geóloga Ludmila Pereira Mota pelas descrições e fotomicrografias das seções polidas. M.L.S.C Chaves agradece ainda ao CNPq, pela concessão de Bolsa de Produtividade em Pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALKMIM, F.F.; MARSHAK, S.; PEDROSA-SOARES, A.C.; PERES, G.G.; CRUZ, S.C.P.; WASHINGTON, A. Kinematic evolution of the Araçuaí-West Congo orogen in Brazil and Africa: nutcracker tectonics during Neoproterozoic assembly of Gondwana. **Precambrian Research**, v. 149, p. 43-64, 2006.

2. ALMEIDA-ABREU, P.A. & MUNHÓZ, D.T.V. A reconstituição paleogeográfica e o estudo dos minerais pesados como indicativos de áreas fontes primárias dos diamantes da Serra do Espinhaço, Minas Gerais. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DE MINAS GERAIS, 3, 1983, Belo Horizonte. **Atas...** Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Geologia, 1983, p. 219-234.

3. ALVARENGA, C.J.S. Comportamento estratigráfico da Formação Sopa-Brumadinho no Distrito Diamantífero de Extração. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32, 1982, Salvador. **Anais...** Salvador: Sociedade Brasileira de Geologia, 1982, p. 168-176.

 BARBOSA, O. Diamante no Brasil: histórico, ocorrência, prospecção e lavra. CPRM, Brasília, 136p., 1991.
 BAU, M. & DULSKI, P. Distribution of yttrium and rareearth elements in the Penge and Kuruman Iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. Precambrian Research, v. 79, p. 37-55, 1996.

6. CHASE, J.W., WINCHESTER, J.W., CORYELL, C.D., 1. Lanthanum, Europium, and Dysprosium distributions in igneous rocks and minerals. **Journal of Geophysical Research U.S.** 68, 567-575, 1963.

 CHAVES, M.L.S.C. Geologia e mineralogia do diamante da Serra do Espinhaço em Minas Gerais. São Paulo, 1997.
 289 p. Tese de Doutorado – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

8. CHAVES, M.L.S.C.; SILVA, M.C.R.; CHAVES, A.O.; DUSSIN, T.M. Formações ferríferas bandadas no Grupo Costa Sena (Gouveia-MG, Brasil). In: Lopes F.C. et al. (coords.). **Para Conhecer a Terra; Memórias e Notícias no Espaço Lusófono.** Coimbra, Imprensa da Univ. de Coimbra, Livro 1, p. 1-10, 2012.

São Paulo, UNESP, Geociências, v. 34, n. 2, p. 153-168, 2015

9. CHEMALE JR. F., DUSSIN, I. A., ALKMIM, F. F., MARTINS, M.S. & QUEIROGA, G., ARMSTRONG, R. & SANTOS, M. N. Unravelling a Proterozoic basin history through detrital zircon geochronology: The case of the Espinhaço Supergroup, Minas Gerais, Brazil. Gondwana Research, 22, 200 - 206, 2012.

10. DOSSIN, I.A.; DOSSIN, T.M.; CHAVES, M.L.S.C. Compartimentação estratigráfica do Supergrupo Espinhaço em Minas Gerais - os grupos Diamantina e Conselheiro Mata. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 20, p. 178-186, 1990.

11. DOSSIN, T.M.; DOSSIN, I.A.; DARDENNE, M.A. Geoquímica dos elementos terras raras das formações ferríferas da Serra da Serpentina, Conceição do Mato Dentro, MG. **Geochimica Brasiliensis**, v. 1, p. 151-160, 1987.

12. DUSSIN, I.A. & DUSSIN, T.M. Supergrupo Espinhaço: modelo de evolução geodinâmica. **Geonomos**, v. 1, p. 19-26, 1995.

13. FOGAÇA, A.C.C.; ALMEIDA-ABREU, P.A.A.; SCHORSCHER H.D. Estratigrafia da sequência supracrustal arqueana na porção mediana-central da Serra do Espinhaço, Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, 1984, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geologia, 1984, v. 5, p. 2654-2667.

14. FRYER, B.J. Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, p. 361-367, 1977.

15. GOLE, M.J. & KLEIN, C. Banded iron-formations through much of precambrian time. **Journal of Geology**, v. 89, p. 169-183, 1981.

16. GROSSI-SAD, J.H.; CHIODI FILHO, C.; SANTOS, J.F.; MAGALHÃES, J.M.; CARELOS, P.M. Geoquímica e origem da formação ferrífera do Grupo Guanhães, Distrito de Guanhães, MG, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36, 1990, Natal. **Anais.** v.3, p.1241-1253.

17. HASKIN, M.A. & HASKIN, L.A. Rare earths in European shales: a redetermination. **Science**, v. 154, p. 507-509, 1966.

18. HASKIN, L.A.; HASKIN, F.A.; FREY, F.A.; WILDEMAN, T.R. Relative and absolute terrestrial abundance

of the rare earth. In: Ahrens L.H. (ed.) **Origin and Distribution of the Elements.** New York, Pergamon Press, p.889-912, 1968.

19. HEINECK, C.A. (Coordenador) Mapa Geológico do Estado de Minas Gerais, 1:1.000.000. Belo Horizonte: Convênio COMIG/CPRM, 1 folha, 2003.

20. HOFFMANN, C. Neugliederung und geologische Geschichte der "Präminas-Gesteine" in der südlichen Serra do Espinhaço, Minas Gerais, Brasilien. **Münster. Forsch. Geol. Paläontol.**, v. 51, p. 183-197, 1980.

21. HOFFMANN, C. The Costa Sena Group – an Early Proterozoic supracrustal succession and the evolution of the Southern Serra do Espinhaço, Minas Gerais, Brazil. **Zbl. Geol. Paläont. Teil I**, v.3/4, p. 446-458, 1983.

22. KATO, Y.; OHTA, I.; TSUNEMATSU, T.; WATANABE, Y.; ISOZAKY, Y.; MARUYAMA, S.; IMAI, N. Rare earth element variations in mid-Archean banded iron formations: Implications for the chemistry of ocean and continent plate tectonics. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, p. 3475-3497, 1998.

23. 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.

24. KNAUER, L.G & GROSSI-SAD, J.H. 1996. Mapa geológico da Folha Serro, Minas Gerais Brasil, Escala 1:100.000. Belo Horizonte: Convênio COMIG/UFMG, 1 mapa, 1996.

25. PFLUG, R. A geologia da parte meridional da Serra do Espinhaço e zonas adjacentes, Minas Gerais. Rio de Janeiro, **Boletim DNPM/DGM**, v. 226, p. 1-55, 1965.

26. RODRIGUES DA SILVA, M.C. Litofaciologia e sistemas deposicionais da Formação Sopa-Brumadinho no Campo

Diamantífero de Extração, Diamantina, Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010. 227 p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais.

27. RODRIGUES DA SILVA, M.C.R. & CHAVES, M.L.S.C. Litofácies sedimentares da Formação Sopa-Brumadinho no campo diamantífero de Extração (Diamantina, MG). **Revista da Escola de Minas**, v. 65, p. 483-489, 2012.

28. ROLIM, V.K., ROSIÈRE, C.A. The Conceição do Mato Dentro Iron Formation Province in Southeastern Brazil. In: 11th Biennial SGA Meeting, Antofagasta, Chile, P. 927 A 929, 2011.

29. TAYLOR, S.R. & MCLENNAN, S.M. The Continental Crust: its Compostion and Evolution. Oxford, Blackwell, 345p., 1985.

30. SILVEIRA BRAGA, F.C.; ROSIERE, C.A.; QUEIROGA, G.N.; ROLIM, V.K.; J.O.S. SANTOS & MCNAUGHTON, N.J. The Statherian itabirite-bearing sequence from the Morro Escuro Ridge, Santa Maria de Itabira, Minas Gerais, Brazil. Journal of South American Earth Sciences, 58, p. 33-53, 2015.

31. UHLEIN, A. & DARDENNE, M.A. Estratigrafia e tectônica da região de Serro (MG), borda leste da Serra do Espinhaço Meridional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, 1984, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geologia, 1984, v. 5, p. 2289-2301.

32. YAMAGUCHI, K.E.; BAU, M.; OHMOTO, H. Constraints from REEs on the processes and environments for Precambrian banded iron formations: revaluation of the data and models. **Journal of Conference Abstracts**, v. 5, p. 1110, 2000.

Manuscrito recebido em: 21 de Outubro de 2014 Revisado e Aceito em: 13 de Abril de 2015