

## CAPÍTULO VI-LITOQUÍMICA

---

### VI.1- INTRODUÇÃO

Com o objetivo de realizar a caracterização litoquímica da unidade sulfetada (variedades de metachert e diopsiditos) e formações ferríferas bandadas das formações Ribeirão da Folha e Capelinha, foram obtidas análises quantitativas de elementos maiores, traços (incluindo platinóides, ouro e prata) e terras raras (ETR), no Laboratório Lakefield-Geosol. Os métodos e condições analíticas estão descritos no item I.5 e no Anexo IV.

As amostras foram coletadas em exposições frescas que facilitaram a obtenção de rochas isentas de alteração intempérica significativa, com exceção daquelas relacionadas à Formação Capelinha. Foram analisadas vinte e uma amostras, distribuídas da seguinte maneira:

- Três amostras de quartzo-mica xisto, com conteúdos variáveis de granada, cianita e estauroлита (DL-28B, DL-45A, DL-75) e uma amostra de cianita-grafita xisto (Q-25), intercaladas com xisto peraluminoso e/ou metacherts (Tabela 11);
- Uma amostra de diopsidito sulfetado associado às camadas de metachert no médio Ribeirão da Folha (Q-07) e uma amostra do diopsidito sulfetado associada ao quartzo-mica xisto e xisto grafitoso no alto ribeirão (Q-22) (Tabela 12);
- Foram selecionadas amostras representativas das quatro variedades de metachert, a saber: (i) uma amostra de metachert puro (tipo 1), sem sulfeto (Q-16); (ii) uma amostra de metachert micáceo (tipo 2), sulfetado (Q-08A(1)); (iii) uma amostra de metachert cinza-claro, impuro (tipo 3), sulfetado (Q-08A(4)) e, (iv) oito amostras de metachert cinza-escuro, impuro (tipo 4), sulfetado (DL-67, Q-02B, DL-08B, DL-78, DL-51, DL-56, Q-02A, DL-15A) (Tabela 13);
- Foram selecionadas uma amostra de formação ferrífera do tipo silicato (Q-06A) e uma do tipo óxido (Q-06B) da Formação Ribeirão da Folha (Tabela 14). Para a Formação Capelinha foram analisadas duas amostras de formação ferrífera do tipo óxido (Q-01A e Q-09A) com alteração intempérica incipiente (Tabela 14).

Os valores das análises de amostras da seção sedimentar obtidos por Pedrosa-Soares (1995), e tratados nesta dissertação, foram incluídos nas tabelas referidas. As análises da seção máfica (ortoanfíbólito) e da seção ultramáfica, obtidas por Uhlein (1991), Pedrosa-Soares (1995) e Aracema (2000), foram utilizadas para fins de comparação e encontram-se no Anexo V.

Tabela 11- Resultados das análises químicas das amostras de xisto pelítico. As amostras de Pedrosa-Soares (1995) são indicadas com asterisco. Os elementos maiores são apresentados em porcentagem peso. Os elementos traços e terras raras são apresentados em ppm, com exceção do ouro (ppb).

Amostra	T191X*	T3230*	T3695A*	DL-28B	DL-75	Q-25	DL-45A	T3696*
SiO <sub>2</sub>	69,6	65,1	63,1	62,8	61,6	60,6	59,9	58,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,3	11,3	14,8	15,4	16,6	19,8	15,7	19,6
TiO <sub>2</sub>	0,67	0,61	0,81	0,74	0,82	0,92	0,81	1,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	<0,10	<0,10	2,2	2,5	0,72	1,8	2,3
FeO	2,7	3,9	6,4	4,3	5	3,6	6	5,3
FeO <sub>t</sub>	5,40	-	-	6,28	7,25	4,25	7,62	7,37
MnO	0,21	0,99	0,24	0,08	0,19	0,05	0,17	0,06
MgO	3,3	6,9	4,7	3	3,7	2,2	4,2	5,6
CaO	0,71	5,8	4,9	2,9	2,2	0,15	3,7	0,53
Na <sub>2</sub> O	1,6	1,9	0,71	2,7	3,4	0,54	1,7	1,9
K <sub>2</sub> O	2,9	2,5	2,5	2,6	2,8	3,5	2,6	3,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,13	0,19	0,22	0,24	0,039	0,25	0,19
S	-	-	-	0,07	0,17	1,84	0,80	-
P.F.	1,55	0,84	0,85	1,56	1,23	7,88	2,05	1,35
<b>Total</b>	<b>99,63</b>	<b>99,97</b>	<b>99,2</b>	<b>98,57</b>	<b>100,45</b>	<b>101,8</b>	<b>99,68</b>	<b>99,73</b>
Au	<1	-	<1	<5	<5	<5	<5	<1
Pt	-	-	-	<5	<5	<5	<5	-
Pd	-	-	-	<5	<5	<5	<5	-
Ag	-	-	-	<3	<3	<3	<3	-
Rb	-	-	-	97	82	174	85	-
B	-	-	-	<10	<10	<10	<10	-
Ba	-	-	-	288	176	478	402	-
Be	-	-	-	<3	<3	<3	<3	-
Bi	-	-	-	<20	<20	<20	<20	-
Cd	-	-	-	<3	<3	<3	<3	-
Co	-	-	-	18	29	18	28	-
W	-	-	-	<20	<20	<20	<20	-
Y	-	-	-	12	11	6	26	-
Cr	-	-	-	82	86	122	86	-
Cu	-	-	-	29	39	56	49	-
Li	-	-	-	41	41	31	53	-
Mo	-	-	-	<3	<3	5,1	<3	-
Ni	-	-	-	24	41	45	47	-
Pb	-	-	-	62	55	95	52	-
Sb	-	-	-	<10	<10	<10	<10	-
Sc	-	-	-	13	10	17	16	-
Sn	-	-	-	<20	<20	<20	<20	-
Sr	-	-	-	218	113	48	251	-
V	-	-	-	105	103	169	118	-
Zn	-	-	-	111	119	67	126	-
Zr	-	-	-	94	150	231	136	-
Ce	62,23	72,29	80,91	35,2	96,7	117,1	89,4	67,72
Dy	2,5	4,57	5,47	1,3	1,9	0,41	2,5	4,58
Er	1,28	2,63	2,99	0,84	0,74	0,21	0,98	2,66
Eu	0,9	1,04	1,45	0,49	1,1	0,48	0,98	1,23
Gd	3,47	4,21	5,27	2	4,4	2,1	4,5	4,51
Ho	0,53	0,97	1,04	0,16	0,27	0,05	0,34	0,94
La	26,64	24,79	37,57	15	42,7	75,4	42	34,06
Lu	0,22	0,37	0,36	0,14	0,08	0,03	0,1	0,36
Nd	25,8	27,34	38,87	11,3	31,6	19,3	29,6	31,45
Sm	5,04	5,56	7,32	2,1	5,1	3,1	5	5,96
Yb	1,28	2,7	2,83	0,79	0,5	0,08	0,65	2,75

Tabela 12- Resultados das análises químicas das amostras de diopsidito sulfetado. O asterisco evidencia as amostras de Pedrosa-Soares (1995). Os elementos maiores são apresentados em porcentagem peso. Os elementos traços e terras raras são apresentados em ppm, com exceção do ouro (ppb).

<b>Amostra</b>	<b>Q-22</b>	<b>Q-07</b>	<b>T3275*</b>	<b>T3267*</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	58,5	57,8	47,7	45,2
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,6	6,9	4,4	5
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,14	0,36	0,26	0,23
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,5	1,8	-	-
<b>FeO</b>	6,6	10,8	-	-
<b>FeO<sub>t</sub></b>	10,65	12,42	9,04	11,53
<b>MnO</b>	0,22	0,32	0,48	0,47
<b>MgO</b>	9,5	8,2	12,9	12,8
<b>CaO</b>	15,2	10,1	18,2	17,1
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<0,1	0,11	0,44	0,37
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,03	0,14	0,18	0,18
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,019	0,087	0,17	0,15
<b>S</b>	2,78	5,2	5,2	5,9
<b>P.F.</b>	1,64	-	1,72	1,95
<b>Total</b>	100,7	101,7	100,6	100,8
<b>Au</b>	<5	<5	<1	<1
<b>Pt</b>	<5	<5	-	-
<b>Pd</b>	<5	<5	-	-
<b>Ag</b>	<3	<3	<2	<2
<b>Rb</b>	<5	<5	-	-
<b>B</b>	<10	<10	-	-
<b>Ba</b>	<3	10	-	-
<b>Be</b>	<3	<3	-	-
<b>Bi</b>	<20	<20	-	-
<b>Cd</b>	<3	<3	-	-
<b>Co</b>	54	27	-	-
<b>W</b>	<20	<20	-	-
<b>Y</b>	<3	13	-	-
<b>Cr</b>	2485	27	-	-
<b>Cu</b>	114	104	-	-
<b>Li</b>	17	8,3	-	-
<b>Mo</b>	<3	<3	-	-
<b>Ni</b>	553	154	-	-
<b>Pb</b>	<8	26	-	-
<b>Sb</b>	<10	<10	-	-
<b>Sc</b>	3,5	4,7	-	-
<b>Sn</b>	<20	<20	-	-
<b>Sr</b>	44	104	-	-
<b>V</b>	84	42	-	-
<b>Zn</b>	55	280	-	-
<b>Zr</b>	5,8	48	-	-
<b>Ce</b>	-	-	29,36	30,86
<b>Dy</b>	-	-	2,17	2,18
<b>Er</b>	-	-	1,15	1,21
<b>Eu</b>	-	-	0,67	0,65
<b>Gd</b>	-	-	2,52	2,62
<b>Ho</b>	-	-	0,4	0,41
<b>La</b>	-	-	16,49	17,72
<b>Lu</b>	-	-	0,14	0,14
<b>Nd</b>	-	-	15,09	15,44
<b>Sm</b>	-	-	3,28	3,46
<b>Yb</b>	-	-	1,02	1,08

Tabela 13- Resultados das análises químicas das amostras de metachert (MP= metachert puro, MM= metachert micáceo, MI= metachert cinza-claro, impuro, MC= metachert cinza-escuro, impuro). Os elementos maiores são apresentados em porcentagem peso. Os elementos traços e terras raras são apresentados em ppm, com exceção do ouro (ppb).

Amostra	Q-16	Q-08A(1)	DL-67	Q-02B	DL-08B	DL-78	DL-51	DL-56	Q-02A	DL-15A	Q-08A(4)
Variedade	MP	MM	MC	MC	MC	MC	MC	MC	MC	MC	MI
SiO <sub>2</sub>	94,2	76,7	68,9	65,4	64,4	63,5	63,3	60,3	58,6	58,3	54,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,7	8,6	10,3	14,1	14,5	14,4	15,2	15,2	17,2	17,1	10,6
TiO <sub>2</sub>	0,15	0,45	0,54	0,7	0,79	0,76	0,74	0,79	0,89	0,9	0,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28	1	0,86	1,3	2,6	1,1	1,1	2,5	1,9	1,4	1,3
FeO	1,2	3,4	2	4,9	3,8	6	5,4	5,3	5,3	4,6	9,7
FeO <sub>t</sub>	1,45	4,30	2,77	6,07	6,14	6,99	6,39	7,55	7,01	5,86	10,87
MnO	0,02	0,08	0,05	0,19	0,18	0,37	0,18	0,2	0,12	0,27	0,37
MgO	0,3	2,6	1,2	3,2	3,1	3,3	2,9	3,6	3,6	3,5	8,7
CaO	0,03	2	0,23	2,1	3,3	6,5	2,3	5	1,5	4,4	8,8
Na <sub>2</sub> O	0,24	1,4	0,89	3,2	2	0,76	3,6	0,9	2,3	2,7	0,19
K <sub>2</sub> O	0,87	1,2	2,5	2,2	2	1,1	1,9	2,7	4,3	2,2	0,17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,01	0,12	0,083	0,13	0,19	0,34	0,13	0,2	0,17	0,17	0,17
S	0,007	1,57	0,96	0,35	0,33	0,92	0,83	1,38	1,03	1,45	4,86
P.F.	0,43	1,09	11,58	3,38	3,62	1,12	3,65	3,45	3,66	3,03	-
<b>Total</b>	<b>100,4</b>	<b>100,2</b>	<b>100,1</b>	<b>101,1</b>	<b>100,8</b>	<b>100,2</b>	<b>101,2</b>	<b>101,5</b>	<b>100,6</b>	<b>100,0</b>	<b>99,58</b>
<b>Au</b>	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
<b>Pt</b>	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
<b>Pd</b>	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
<b>Ag</b>	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
<b>Rb</b>	<5	27	81	77	67	26	73	90	115	69	<5
<b>B</b>	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
<b>Ba</b>	293	79	707	276	293	276	335	328	327	321	29
<b>Be</b>	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
<b>Bi</b>	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
<b>Cd</b>	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
<b>Co</b>	<8,0	11	13	16	17	22	23	27	30	27	13
<b>W</b>	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
<b>Y</b>	<3	5,9	6,6	12	17	32	13	32	6,7	16	17
<b>Cr</b>	21	36	151	70	87	81	94	90	85	91	49
<b>Cu</b>	9,4	26	34	37	46	64	57	53	65	62	68
<b>Li</b>	5,8	18	52	38	41	17	43	41	42	37	11
<b>Mo</b>	<3	<3	34	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
<b>Ni</b>	8,5	38	38	24	25	43	42	60	58	64	124
<b>Pb</b>	12	26	47	52	59	51	65	65	57	52	27
<b>Sb</b>	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
<b>Sc</b>	<3	7	12	10	12	10	10	14	12	<3	5,8
<b>Sn</b>	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
<b>Sr</b>	18	81	73	110	142	284	121	191	78	240	103
<b>V</b>	<8	46	704	94	106	93	123	120	121	114	92
<b>Zn</b>	9,8	86	33	103	88	54	129	101	132	82	65
<b>Zr</b>	48	102	118	132	123	110	132	113	165	131	72
<b>Ce</b>	60,5	51,6	98,3	86,2	69,8	89,7	69,2	79,9	77,1	65,5	55,2
<b>Dy</b>	0,32	0,45	1,6	2	1,1	1,5	1,9	2,4	1,4	0,64	1,2
<b>Er</b>	0,23	0,22	0,69	0,97	0,56	0,55	1,2	1,5	0,68	0,3	0,59
<b>Eu</b>	0,3	0,51	0,82	0,99	0,59	0,75	0,85	0,84	0,9	0,54	0,56
<b>Gd</b>	1,1	1,8	3,8	4	2,4	3,2	3,4	4,1	3,3	1,8	2,3
<b>Ho</b>	0,05	0,05	0,25	0,3	0,17	0,17	0,26	0,36	0,19	0,07	0,17
<b>La</b>	41,1	23	47,9	44,1	40,5	47	30,3	42,4	40	31,8	25,7
<b>Lu</b>	0,06	0,03	0,08	0,12	0,08	0,05	0,21	0,25	0,09	0,03	0,08
<b>Nd</b>	9,5	13,4	22,6	31,1	15,1	22	20,1	20	28,9	14,6	13,9
<b>Sm</b>	1,5	2,2	4,6	4,5	3	3,8	3,8	3,8	4,5	2,4	2,5
<b>Yb</b>	0,23	0,07	0,46	0,73	0,42	0,32	1,3	1,5	0,55	0,16	0,46

Tabela 14- Resultados das análises químicas das formações ferríferas bandadas. As amostras de Pedrosa-Soares (1995) são indicadas com asterisco. <sup>(1)</sup> FFB do tipo silicato da Formação Ribeirão da Folha, <sup>(2)</sup> FFB do tipo óxido da Formação Ribeirão da Folha, <sup>(3)</sup> FFB do tipo óxido da Formação Capelinha. Os elementos maiores são apresentados em porcentagem peso. Os elementos traços e terras raras são apresentados em ppm, com exceção do ouro (ppb).

Amostra	Q-06A <sup>(1)</sup>	PS01* <sup>(1)</sup>	Q-06B <sup>(2)</sup>	PS02* <sup>(2)</sup>	Q-09A <sup>(3)</sup>	Q-01A <sup>(3)</sup>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	65,1	62,1	61,5	51,3	69,6	47,6
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10,3	11,4	0,83	1	0,87	1,8
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,72	0,87	0,05	0,22	0,07	0,16
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,9	1,1	7,2	25,2	24,8	48,4
<b>FeO</b>	12,1	17,9	30,6	17,2	3,7	1,4
<b>FeO<sub>t</sub></b>	19,21	18,89	37,08	39,87	26,02	44,95
<b>MnO</b>	0,2	0,12	0,03	0,06	0,01	0,21
<b>MgO</b>	3	4	0,33	2,7	<0,1	<0,1
<b>CaO</b>	1,1	0,63	0,26	0,69	0,04	0,03
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<0,1	0,27	<0,1	0,03	<0,1	<0,1
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,16	0,42	0,02	0,13	0,02	0,01
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,18	0,16	0,24	0,42	0,07	0,28
<b>S</b>	0,06	0,014	0,02	0,048	0,01	0,005
<b>P.F.</b>	<0,01	0,2	<0,01	0,65	0,18	0,86
<b>Total</b>	100,8	99,2	101,0	99,7	99,4	100,7
<b>Au</b>	<5	-	<5	-	<5	<5
<b>Pt</b>	<5	-	<5	-	<5	<5
<b>Pd</b>	<5	-	<5	-	<5	<5
<b>Ag</b>	<3	-	<3	-	<3	<3
<b>Rb</b>	<5	-	<5	-	<5	<5
<b>B</b>	<10	-	<10	-	<10	<10
<b>Ba</b>	54	-	4,2	-	84	411
<b>Be</b>	<3	-	<3	-	<3	<3
<b>Bi</b>	<20	-	<20	-	<20	<20
<b>Cd</b>	<3	-	<3	-	<3	<3
<b>Co</b>	14	-	<8	-	<8	83
<b>W</b>	<20	-	<20	-	<20	<20
<b>Y</b>	10	-	7,8	-	34	18
<b>Cr</b>	75	-	12	-	19	25
<b>Cu</b>	69	-	24	-	20	33
<b>Li</b>	36	-	10	-	<3	<3
<b>Mo</b>	<3	-	<3	-	<3	<3
<b>Ni</b>	29	-	<3	-	<3	44
<b>Pb</b>	27	-	<8	-	<8	24
<b>Sb</b>	<10	-	<10	-	<10	<10
<b>Sc</b>	9,3	-	3,5	-	3,5	<3
<b>Sn</b>	<20	-	<20	-	<20	<20
<b>Sr</b>	11	-	21	-	17	200
<b>V</b>	126	-	49	-	53	87
<b>Zn</b>	100	-	49	-	46	60
<b>Zr</b>	94	-	23	-	95	33
<b>Ce</b>	-	60,61	15	18,98	46,2	50,5
<b>Dy</b>	-	4,24	0,73	2,75	0,99	0,29
<b>Er</b>	-	2,75	0,32	1,83	0,3	0,13
<b>Eu</b>	-	1,12	0,18	0,34	1,3	0,87
<b>Gd</b>	-	2,14	1,4	2,17	3,7	1,8
<b>Ho</b>	-	0,89	0,12	0,58	0,09	0,05
<b>La</b>	-	28,96	6,5	6,67	123	74,4
<b>Lu</b>	-	0,45	0,04	0,34	0,03	0,03
<b>Nd</b>	-	28,64	7,1	9,76	41,7	30,4
<b>Sm</b>	-	5,43	1,4	2,11	5,6	3,4
<b>Yb</b>	-	3,05	0,23	2,12	0,08	0,05

O tratamento e interpretações geoquímicas aqui apresentadas são balizadas pelas seguintes premissas:

- a) A associação litológica abordada (pelito + chert + FFB + pelito grafitoso, com termos ricos em sulfeto) é característica, mas não exclusiva, de ambiente oceânico (Moore, 1982; Moore, 2002);
- b) Os atributos geoquímicos e isotópicos das rochas metamáficas e metaultramáficas da região de Ribeirão da Folha indicam solidamente origem oceânica (Pedrosa-Soares *et al.*, 1998, 2001, 2004; Suita *et al.*, 2004a);
- c) As relações de campo indicam que a pilha metassedimentar abordada é solidamente interpretável como seção sedimentar (camada 1 de Moore, 2002) de um edifício ofiolítico, ainda que desmembrado tectonicamente.

Desta forma, os principais atributos geoquímicos, em termos de elementos maiores, utilizados no tratamento dos dados buscam a avaliação da importância relativa entre as contribuições pelítica, da água do mar e das rochas ígneas. Nestes termos, os atributos analisados são:

- $\text{Al}_2\text{O}_3$ : indicador da fração pelítica;
- $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ : indicadores da contribuição da água do mar;
- $\text{CaO} + \text{MgO}$ : contribuição máfica + ultramáfica  $\pm$  água do mar;
- $\text{MgO} + \text{FeO}_t$ : contribuição máfica + ultramáfica.

A geoquímica de elementos traços acompanha a mesma abordagem dos elementos maiores. Sendo assim, no tratamento dos dados foram utilizados elementos que possuem afinidade com rochas ultramáficas (Cr+Ni+V), rochas máficas (Sr) e pelíticas (Rb). O lantânio foi utilizado nesta abordagem devido à afinidade com sedimentos argilosos. Segundo Taylor & McLennan (1985), quanto mais ricos em argilas terrígenas forem os sedimentos, maior quantidade de alumínio e lantânio eles conterão.

O tratamento dos elementos terras raras foi similar aos demais elementos e procurou avaliar as influências pelítica e ígnea nas rochas da unidade sulfetada (metacherts e diopsiditos). Os principais parâmetros observados foram: (i) enriquecimento em elementos terras raras leves, resultante principalmente da presença de micas; (ii) distribuição dos elementos terras raras pesados, com variações devido à presença de determinados minerais enriquecidos em ETRP e, (iii) anomalias de Eu e Ce. Para fins de comparação, foram utilizados os dados de sedimentos exalativos do ofiolito de Troodos e das partículas das plumas hidrotermais do Pacífico e Atlântico (Ravizza *et al.*, 1999).

## VI.2- GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS MAIORES E TRAÇOS

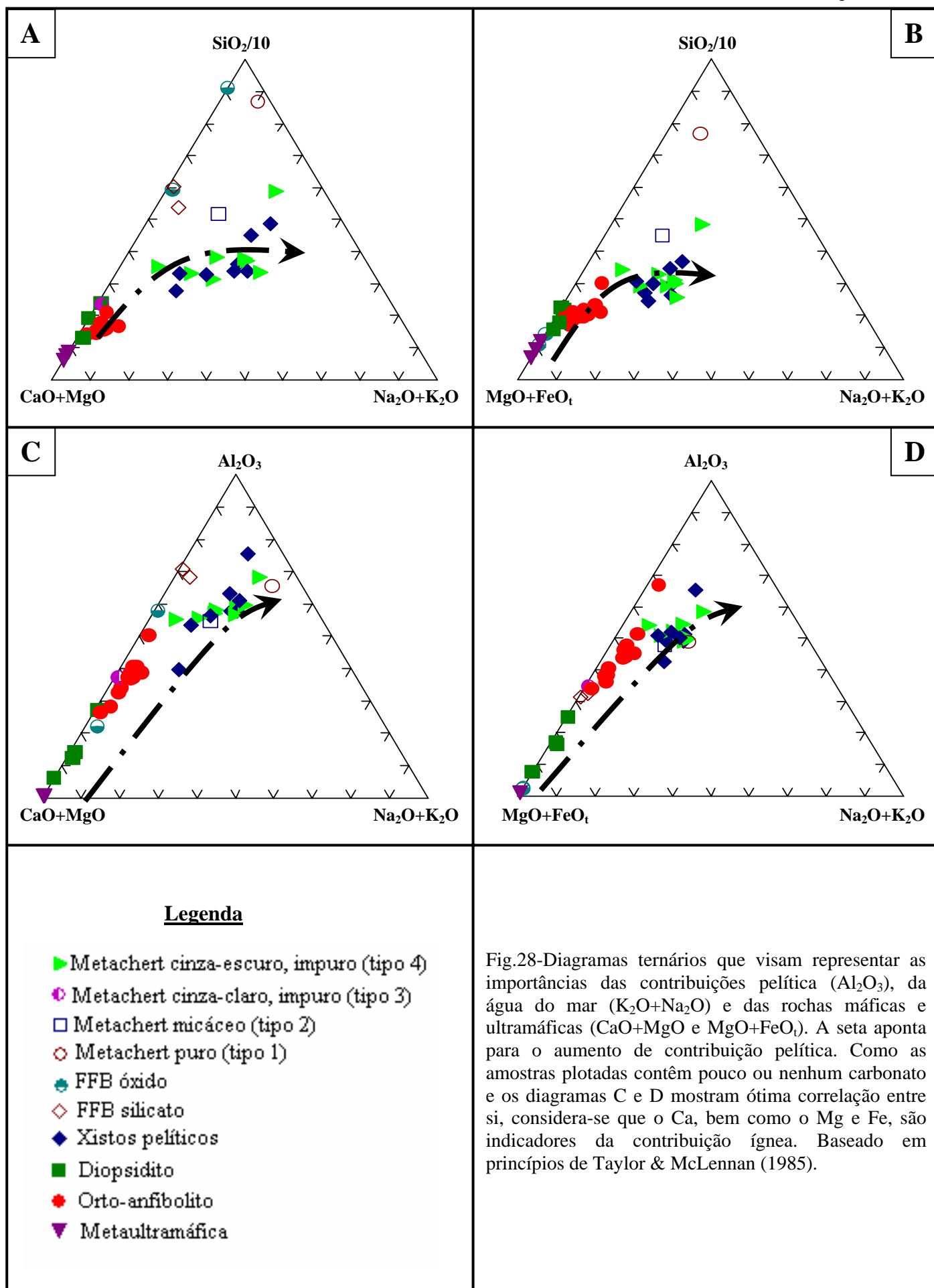
A geoquímica dos elementos maiores evidencia contribuições pelítica e máfico-ultramáfica nas rochas da unidade sulfetada (variedades de metachert e diopsiditos) e formações ferríferas bandadas da Formação Ribeirão da Folha. A variedade pura do metachert (tipo 1), composta por mais de 80% de cristais de quartzo e com 94,2% de SiO<sub>2</sub>, apresenta baixa ou nenhuma contaminação argilosa ou cálcico-ferro-magnésiana (Fig.28).

O metachert micáceo (tipo 2) e o metachert cinza-escuro, impuro (tipo 4) apresentam mineralogia e geoquímica semelhantes aos xistos pelíticos da seção sedimentar do ofiolito de Ribeirão da Folha (Fig.28). A fração pelítica destas rochas é representada por conteúdos variáveis de micas (biotita + muscovita) e granada e por altos teores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO e K<sub>2</sub>O. Na variedade cinza-escuro, pequena contribuição máfica é sugerida pela presença de anfibólio (hornblenda) e titanita, à semelhança da mineralogia dos corpos de anfibolito.

A variedade cinza-clara, impura (tipo 3), composta pela associação quartzo + tremolita + muscovita + titanita + plagioclásio cálcico (anortita) + sulfetos ± granada, apresenta nítida correlação com a pilha máfica representada por ortoanfíbólito de granulação fina (Fig.28). A amostra Q-08A(4), representante desta variedade de metachert, apresenta mineralogia e geoquímica de elementos maiores próximas às amostras de anfibolito caracterizadas por Uhlein (1991) e Pedrosa-Soares (1995), exceto pelos maiores teores de SiO<sub>2</sub> e FeO e menores proporções de CaO. Estas diferenças refletem no aparecimento de quartzo e granada e na ausência de diopsídio.

Diagramas de variação de elementos maiores versus TiO<sub>2</sub>, para as variedades de metachert, foram plotados com o objetivo de verificar a origem dos principais elementos químicos (Fig.29). O TiO<sub>2</sub> foi escolhido porque é imóvel em fluidos aquosos, permanecendo relativamente estável em condições de hidrotermalismo, alteração de fundo oceânico e metamorfismo de médio grau ( fácies anfibolito médio) (Rollinson, 1993). Realizando uma comparação com os diagramas obtidos por Pedrosa-Soares (1995) para as amostras de ortoanfíbólito e xisto pelítico, conclui-se que:

- as distribuições dos elementos maiores são, na maioria das vezes, de baixa a média correlação com o TiO<sub>2</sub>, à semelhança do que é observado para os anfibólitos e xistos;
- o alumínio é proveniente da fração pelítica; o sódio e o potássio possuem origem relacionada à água do mar; os conteúdos de magnésio, cálcio e manganês estão associados à lixiviação da pilha máfica; o ferro possui origem relacionada às rochas máficas e ultramáficas. Estas observações estão de acordo com as análises petrográficas (item IV.1.1) e geoquímicas realizadas e evidenciam uma mistura de fluidos em sistema aberto.



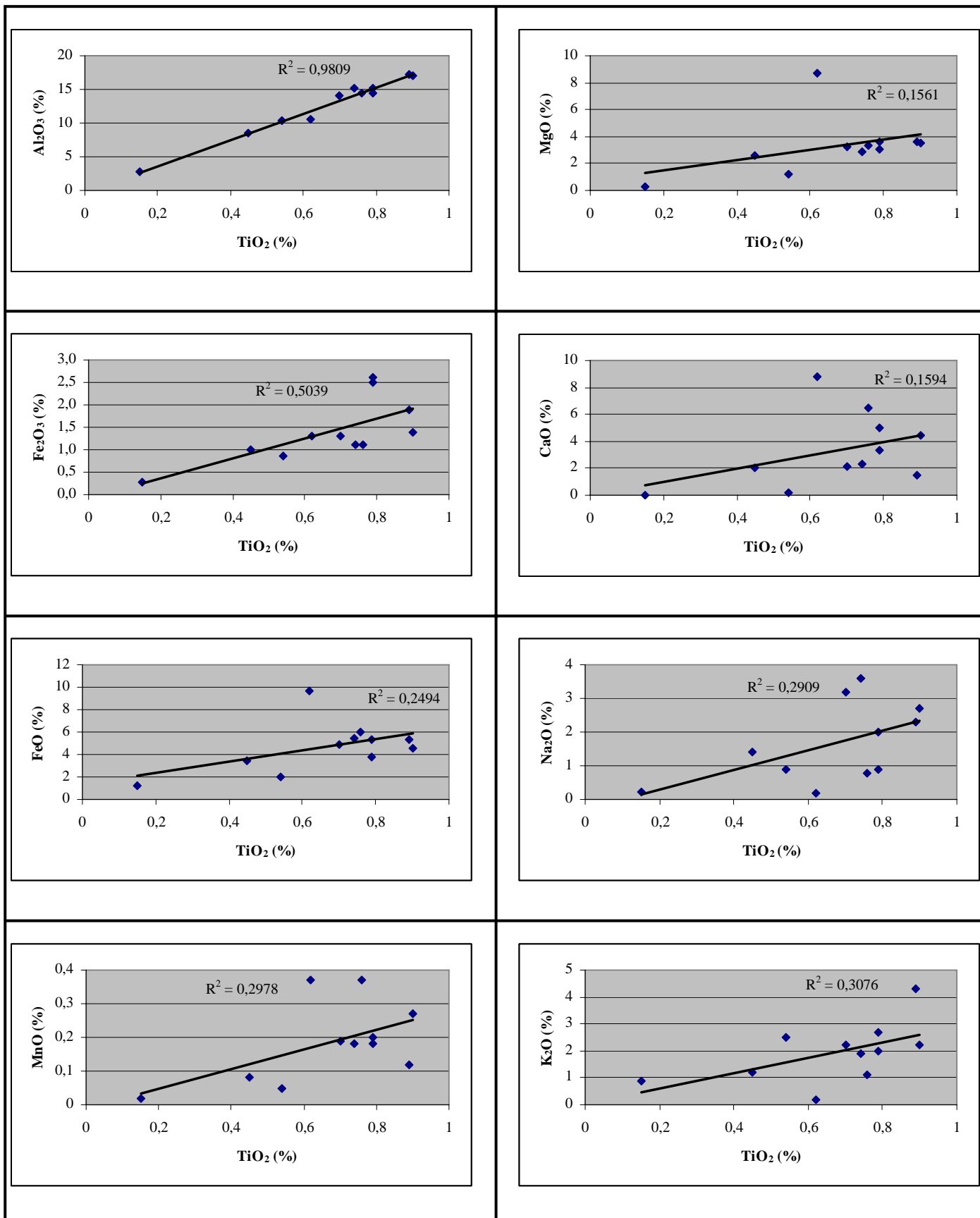


Fig.29- Diagramas de variação de elementos maiores (%) versus TiO<sub>2</sub> (%) para as variedades de metachert da Formação Ribeirão da Folha.

Os diopsiditos sulfetados têm assinatura geoquímica intimamente relacionada às rochas máficas e ultramáficas da pilha ofiolítica, porém com alguma contribuição da fração pelítica (Fig.28). Excluído o quartzo (25-30% da rocha) e os sulfetos (10-15% da rocha), a composição mineralógica dos diopsiditos (diopsídio + anfibólio ± titanita ± carbonato) é próxima à composição dos ortoanfíbolitos (diopsídio + plagioclásio + hornblenda ± tremolita ± ilmenita ± titanita) e xistos ultramáficos (tremolita + ilmenita + carbonato). A geoquímica de elementos maiores também é compatível com estes tipos de rochas, com exceção dos altos teores de  $\text{SiO}_2$  e enxofre, em relação as duas litologias, e baixos conteúdos de  $\text{MgO}$  em relação às rochas ultramáficas. Estas diferenças se devem à entrada de quartzo e sulfetos no sistema.

As formações ferríferas bandadas dos tipos silicato e óxido da Formação Ribeirão da Folha apresentam conteúdos de ferro metálico iguais a 15% e 30%, respectivamente, e obedecem ao requisito geoquímico ( $\text{Fe} > 15\%$ ) para serem classificadas como formação ferrífera (James, 1966). A FFB do tipo silicato apresenta associação com os sedimentos pelíticos (Fig.28) e geoquímica de elementos maiores compatível com a dos xistos, exceto pelo maior teor de  $\text{FeO}$  e menor proporção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta diferença se deve ao maior conteúdo de granada e à ausência de aluminossilicatos (*e.g.* cianita) nas amostras da formação ferrífera. A passagem gradual de FFB do tipo silicato para xisto rico em granada evidencia que ao ferro exalativo adiciona-se uma importante fração argilosa. A FFB do tipo óxido apresenta pouca ou nenhuma contribuição pelítica e, por seu maior conteúdo de  $\text{FeO}$ , em relação às demais amostras de formação ferrífera, geralmente aparece associada aos ortoanfíbolitos nos diagramas ternários (Fig.28).

Ravizza *et al* (1999, 2001) caracterizam os sedimentos metalíferos do ofiolito de Troodos (Chipre), de idade cretácica, em relação à geoquímica de elementos maiores e apresentam uma comparação com amostras de argila pelágica metalífera, sedimentos metalíferos e partículas da pluma hidrotermal do Pacífico Leste (Fig.30). Segundo os autores, os sedimentos ricos em Fe e Mn (*umbers*), sotopostos às lavas almofadadas, apresentam composição similar às partículas da pluma hidrotermal e aos sedimentos metalíferos, apesar de apresentarem teores relativamente maiores de Mn em relação às plumas. O baixo conteúdo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dos *umbers* em relação às argilas pelágicas sugere mínima influência de componente detrítico. A similaridade composicional entre os *umbers* e as plumas hidrotermais evidenciam que sedimentos metalíferos obductados podem preservar assinaturas deposicionais primárias. No ofiolito de Ribeirão da Folha, a contribuição pelítica experimentada pelas amostras de metachert (tipos 2 a 4) torna-se evidente pelos altos teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  quando comparadas aos sedimentos de Troodos e com todas as amostras do Pacífico Leste (Fig.30).

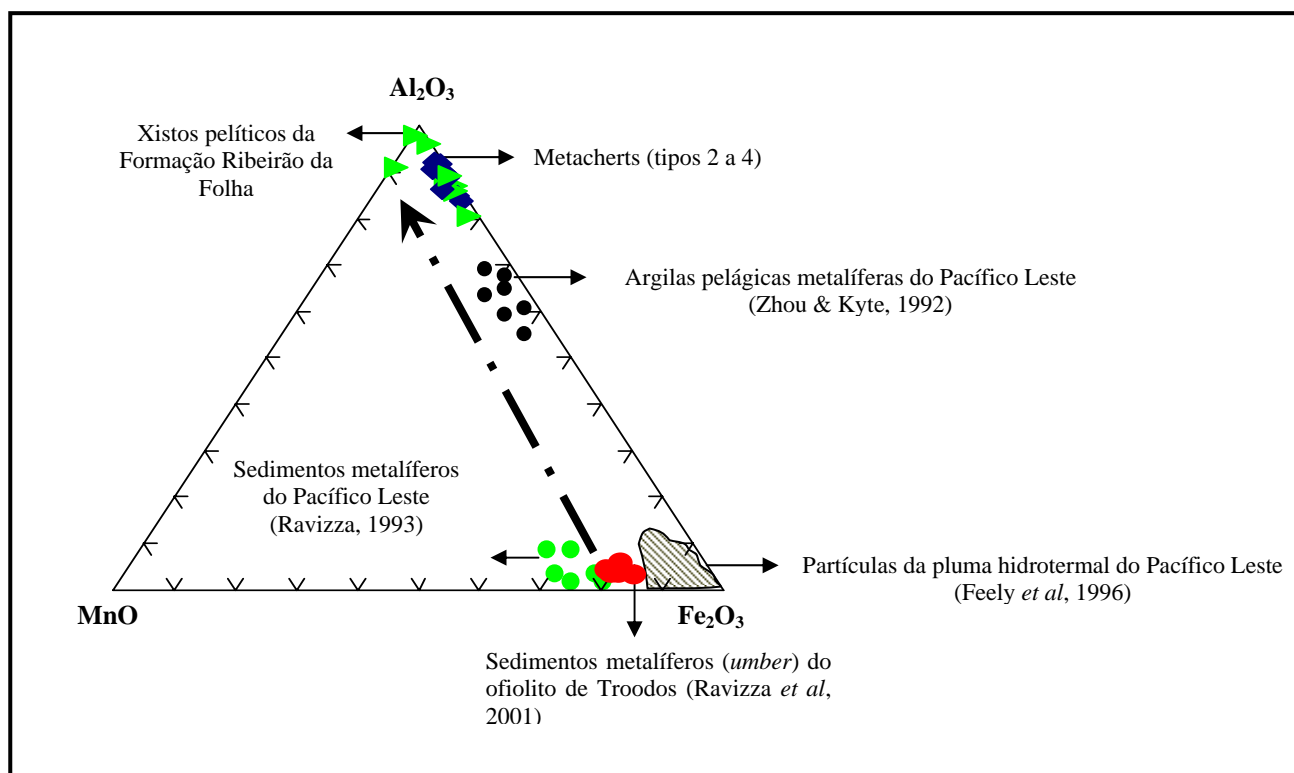


Fig.30- Diagrama ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{MnO}$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ilustrando a similaridade composicional entre os sedimentos metalíferos (*umber*) do ofiolito de Troodos e as partículas da pluma hidrotermal e sedimentos metalíferos do Pacífico Leste. As amostras de metachert (tipos 2 a 4) do ofiolito de Ribeirão da Folha apresentam altos teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e se assemelham às argilas pelágicas metalíferas do Pacífico Leste. A seta indica adição de mineral detrítico. Baseado em princípios de Ravizza *et al.* (1999, 2001).

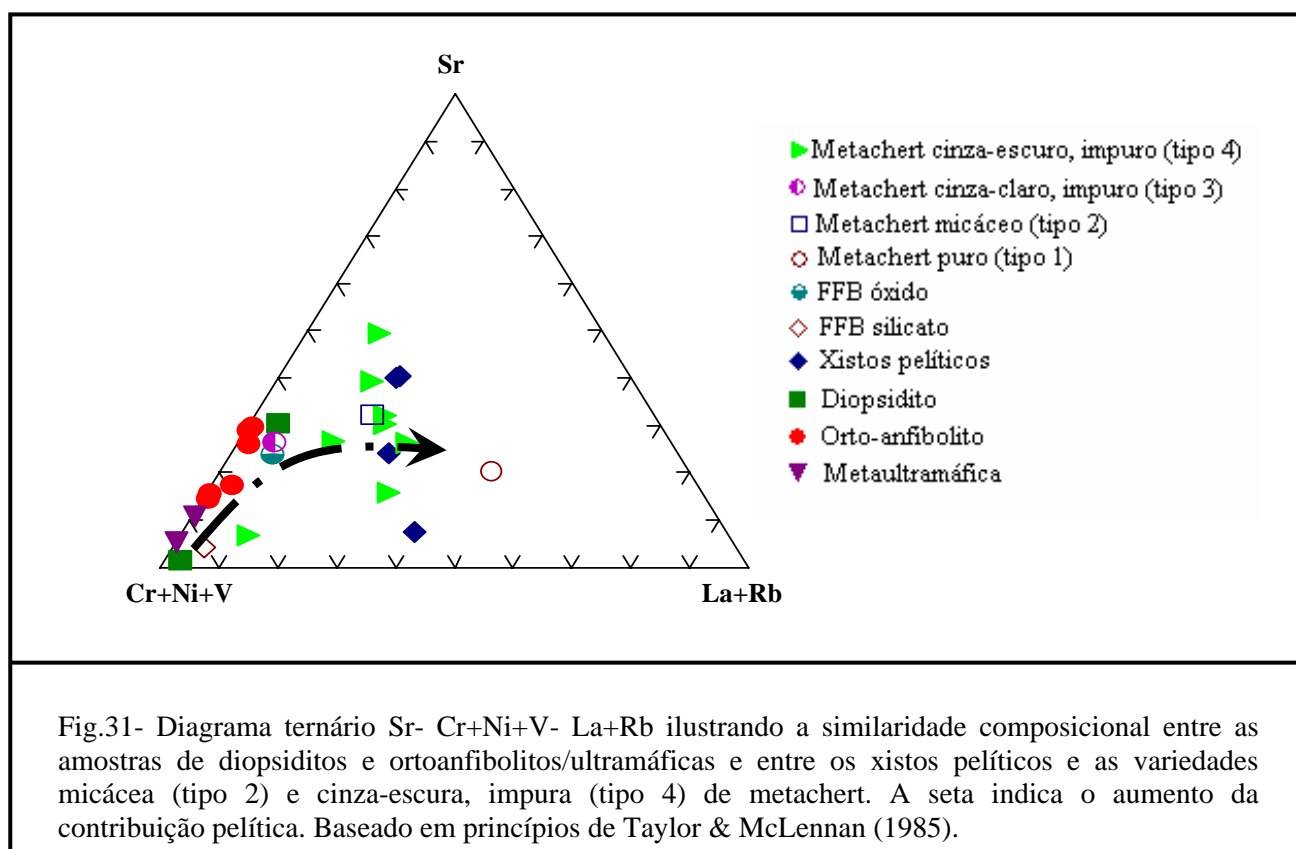
A distribuição dos elementos traços nas rochas da seção sedimentar do ofiolito de Ribeirão da Folha geralmente é heterogênea e indica a grande circulação de fluidos em sistema primário aberto. Os teores de platinóides (Pt e Pd), ouro e prata encontram-se abaixo do limite de detecção do método utilizado para todas as amostras da unidade sulfetada (<5ppb) e são inferiores aos valores obtidos por Ravizza & Pyle (1997) e Ravizza *et al* (1999) para os sedimentos metalíferos do ofiolito de Troodos e do Pacífico Leste (Tabela 15).

Tabela 15- Valores dos elementos do grupo da platina para os sedimentos metalíferos do Pacífico Leste e do ofiolito de Troodos. Os valores de ouro e prata não foram identificados pelos autores. A tabela inclui a média da crosta oceânica.

	Pd (ppb)	Pt (ppb)
1-Sedimentos metalíferos do Pacífico Leste (Ravizza <i>et al</i> ,1997)	28-7	17-5
2-Sedimentos metalíferos do ofiolito de Troodos (Ravizza <i>et al</i> , 1999)	17-8	23-10
3-Média da crosta oceânica (Schmidt <i>et al</i> , 1997)	2	2

Os elementos Cr, Ni e V, caracteristicamente com altas concentrações em rochas máficas e ultramáficas, se destacam nas amostras de diopsidito sulfetado atingindo teores de 2485 ppm, 553 ppm e 84 ppm, respectivamente. Estes valores estão próximos daqueles obtidos para as amostras das rochas ultramáficas do Córrego do Rubinho e ortoanfibolitos (Anexo V), e evidenciam a contribuição máfica-ultramáfica sobre este litotipo (Fig.31). A composição mineralógica dos corpos de diopsidito contribui para esta afirmação visto que estas rochas apresentam inclusões de pentlandita cobaltífera (26,63% - 29,56% Ni) e inclusões cromíferas (52,9% - 57,5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A amostra de metachert cinza-claro, impuro (tipo 3), também apresenta conteúdos de Cr + Ni + V compatíveis com os ortoanfibolitos e diopsiditos (Fig.31).

O metachert micáceo (tipo 2) e o metachert cinza-escuro, impuro (tipo 4) se destacam pelos menores teores em Cr + Ni + V, quando comparados aos valores obtidos para diopsiditos e rochas máfica-ultramáficas, e pelo conteúdo crescente de Rb e La (contribuição pelítica). No diagrama ternário da Fig.31 estas amostras plotam juntas com os xistos pelíticos, ratificando as evidências de mistura entre material químico silicoso (exalativo) e frações variadas de lamas pelágicas.



## VI.3- GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS

### VI.3.1- ANOMALIAS DE EURÓPIO (Eu) e CÉRIO (Ce)

De acordo com Taylor & McLennan (1985), a maioria significativa das rochas sedimentares pós-arqueanas são caracterizadas por depleção em Eu, com exceção daquelas correspondentes ao primeiro ciclo de sedimentos vulcanogênicos depositados em bacias de retroarco e derivados principalmente de andesitos. A anomalia negativa em európio indica fatores como soluções hidrotermais precursoras suficientemente oxidantes (estabilidade de  $\text{Eu}^{+2}$  em solução aquosa), ausência de minerais capazes de acomodar  $\text{Eu}^{+2}$  e contaminação do precipitado hidrotermal com sedimento de origem pelítica (Taylor & McLennan, 1985; McLennan, 1989; Pedrosa-Soares, 1995).

Em regiões hidrotermalmente ativas, como a cadeia do Pacífico Leste, o padrão de distribuição de ETR mostra um enriquecimento em elementos terras raras leves (ETRL) e anomalias positivas em Eu, devido aos ETR dos fluidos serem controlados por interações rocha-fluido de alta temperatura na seqüência vulcânica profunda (Michard *et al*, 1983 e Campbell *et al*, 1988; *in*: Figueiredo e Silva, 2004).

Ravizza *et al* (1999) comparam o padrão de distribuição dos ETR nos sedimentos metalíferos do ofiolito de Troodos (*umbers*) e nas partículas da pluma hidrotermal dos oceanos Atlântico e Pacífico (Fig.32). Segundo os autores, o padrão de ETR dos *umbers* evidencia a retirada de ETR da água do mar por oxi-hidróxidos de ferro hidrotermais, como sugerido por Ruhlin & Owen (1986) para sedimentos metalíferos. Todas as amostras normalizadas em relação ao PAAS (*Post-Archean Australian Shale*) mostram anomalias positivas de európio, típicas de soluções hidrotermais oceânicas originadas em sistemas convectivos submarinos (McLennan, 1989), e negativas de cério, características das águas dos mares atuais e de sedimentos (metalíferos ou não) depositados em ambientes de espalhamento oceânico (Fleet, 1984 e Brookins, 1989; *in*: Pedrosa-Soares, 1995). Devido à afinidade do cério por fases manganésíferas e/ou carbonáticas, o empobrecimento neste elemento (anomalia negativa) nem sempre é verificado em amostras de sedimentos de fundo oceânico (Brookins, 1989; *in*: Pedrosa-Soares, 1995).

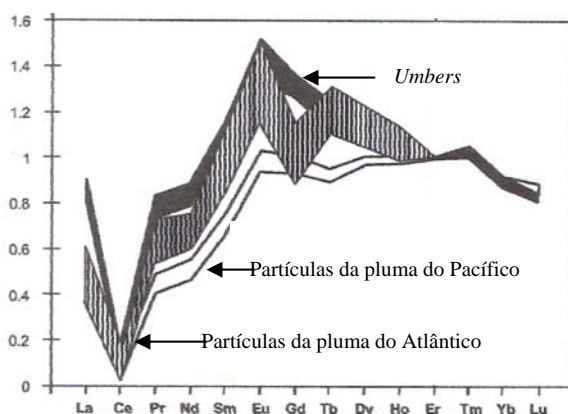


Fig.32- Diagramas de distribuição de ETR, normalizados em relação ao PAAS, para as amostras de sedimentos metalíferos (*umbers*) e partículas das plumas hidrotermais do Atlântico e Pacífico, evidenciando as anomalias negativas de Ce e positivas de Eu (Ravizza *et al*, 1999).

### VI.3.2- TRATAMENTO DOS DADOS

Os elementos terras raras (ETR) das rochas da seção sedimentar do ofiolito de Ribeirão da Folha foram normalizados em relação ao condrito de Evensen *et al.* (1978) e ao NASC (*North American Shale Composite*) de Haskin *et al.* (1966). Os valores de normalização estão no Anexo VI.

O padrão de distribuição dos ETR nas amostras da unidade sulfetada e formações ferríferas bandadas evidenciam nitidamente a associação destas rochas com os xistos pelíticos, ortoanfibolitos (pilha vulcânica máfica) e ultramáficas, sugerindo uma origem interligada para todos os litotipos da Formação Ribeirão da Folha.

A assinatura de terras raras dos xistos pelíticos mostra distribuição relativamente constante, com enriquecimento em elementos terras raras leves (ETRL), principalmente devido à presença de muscovita (Taylor & McLennan, 1985), e anomalias negativas de európio (Fig.33). A variação observada para os elementos terras raras pesados (ETRP) está associada aos conteúdos de granada e aluminossilicatos nas amostras. A maior quantidade de cianita em relação à granada justifica o empobrecimento em ETRP na amostra Q-25 (Fig.33).

O metachert puro (tipo 1), composto por mais de 80% de cristais de quartzo, apresenta anomalia negativa de Eu menor se comparada aos xistos pelíticos e deveria apresentar soma de ETR mais baixas (Taylor & McLennan, 1985). Contudo, a amostra Q-16 apresenta enriquecimento em ETRL que pode ser explicado pela presença de muscovita fina como mineral acessório (Fig.34).

As variedades micácea (tipo 2) e cinza-escura, impura (tipo 4) de metachert, caracteristicamente com contribuição pelítica (item VI.2), mostram assinatura de terras raras semelhante a dos xistos, com média a forte anomalia negativa de Eu, enriquecimento em ETRL (presença de micas) e distribuição relativamente constante de ETRP (Figs.34 e 35). Devido ao grande conteúdo em silicatos aluminosos, especialmente no metachert cinza-escuro (tipo 4), as amostras tendem a se aproximar do padrão NASC (Fig.35). O alto conteúdo de quartzo e biotita em relação à granada justifica o empobrecimento em ETRP na amostra DL-15A (metachert cinza-escuro, tipo 4).

O diopsidito sulfetado do médio Ribeirão da Folha mostra um padrão de distribuição de elementos terras raras, normalizado em relação ao condrito, similar à assinatura do clinopiroxênio (Taylor & McLennan, 1985), com moderada anomalia de Eu e distribuição regular de ETRL e ETRP (Fig.36). Esta assinatura está condizente com a composição mineralógica desta rocha, formada basicamente por diopsídio + quartzo + anfibólio + sulfetos. Quando comparado ao padrão NASC, o diopsidito apresenta baixo conteúdo de ETR e discreta anomalia de Ce (Fig.36).

O metachert cinza-claro, impuro (tipo 3), que sempre aparece associado aos diopsiditos e ortoanfibolitos nos diagramas ternários de elementos maiores e traços, apresenta padrão de distribuição de ETR similar aos diopsiditos, com certo empobrecimento em elementos terras raras

pesados devido à presença de muscovita e plagioclásio.

A assinatura de terras raras das formações ferríferas bandadas da Formação Ribeirão da Folha, normalizada em relação ao condrito, mostra média a forte anomalia negativa de Eu e enriquecimento em ETRL (Fig.37). A FFB do tipo silicato apresenta pronunciado enriquecimento em ETRP, principalmente devido ao alto conteúdo de granada nas bandas ferruginosas (Fig.37), e composição similar ao padrão NASC (Fig.37). A FFB do tipo óxido mostra empobrecimento em ETRP se comparado à FFB do tipo silicato, exceto quando a granada constitui um importante mineral acessório (amostra PS02) (Fig.37).

A formação ferrífera bandada do tipo óxido da Formação Capelinha apresenta assinatura de elementos terras raras completamente distinta da FFB da Formação Ribeirão da Folha e caracteriza-se por uma anomalia negativa de cério marcante (Fig.38).

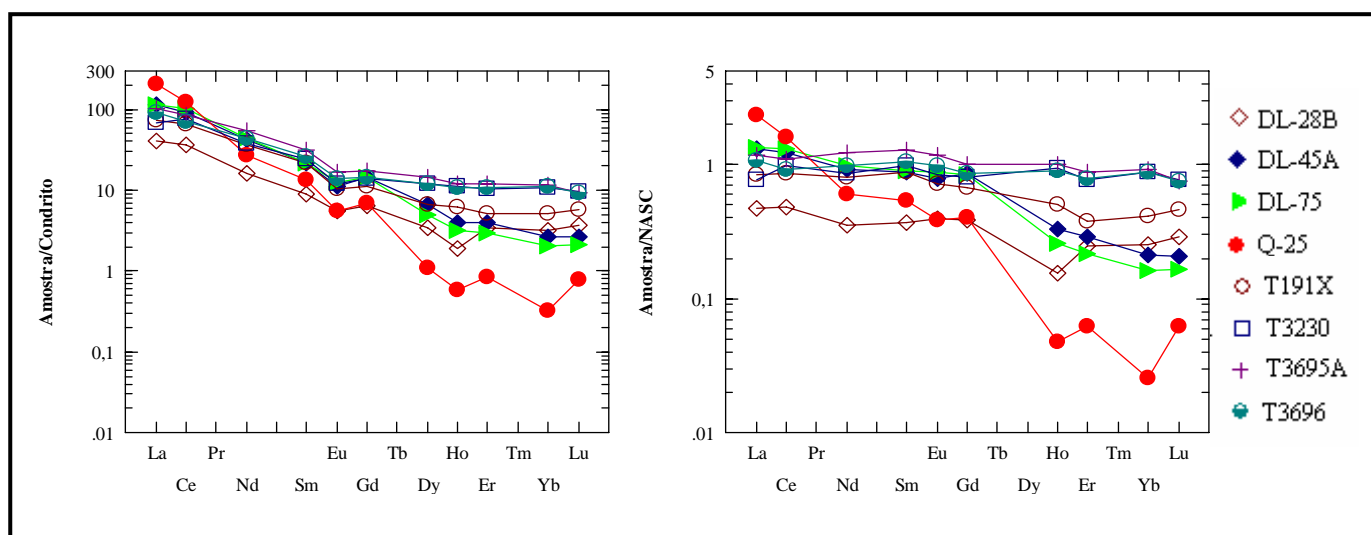


Fig.33- Distribuição de elementos terras raras nos xistos pelíticos da Formação Ribeirão da Folha.

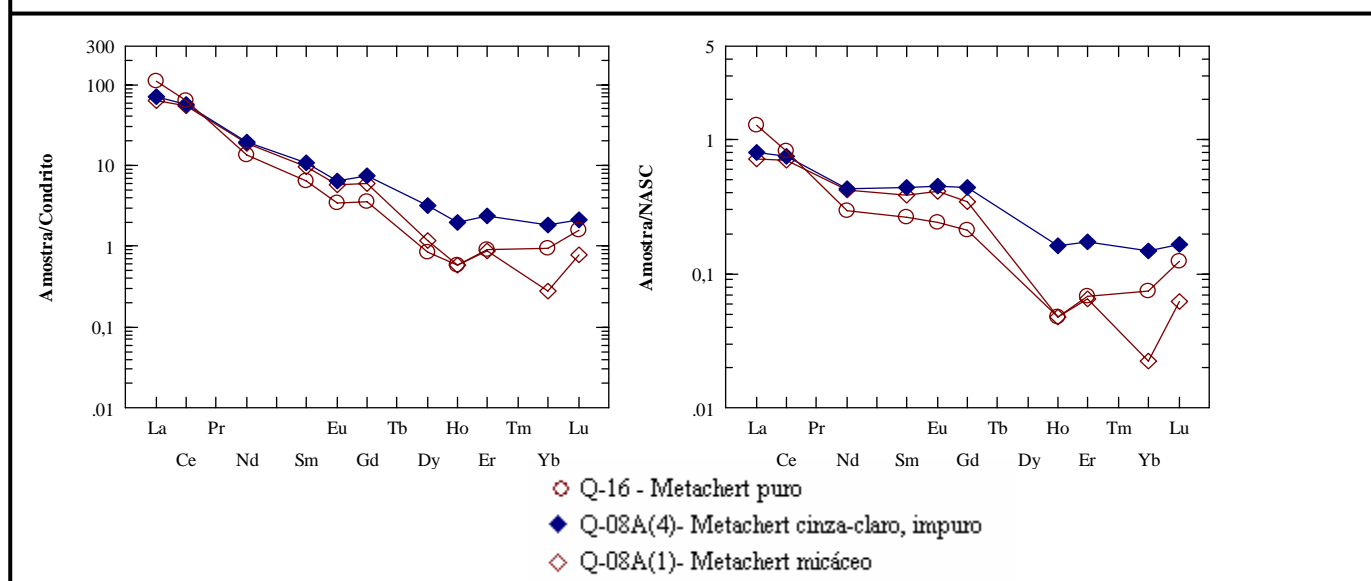


Fig.34- Distribuição de elementos terras raras nos metacherts puro (tipo 1), micáceo (tipo 2) e cinza-claro, impuro (tipo 3) da Formação Ribeirão da Folha.

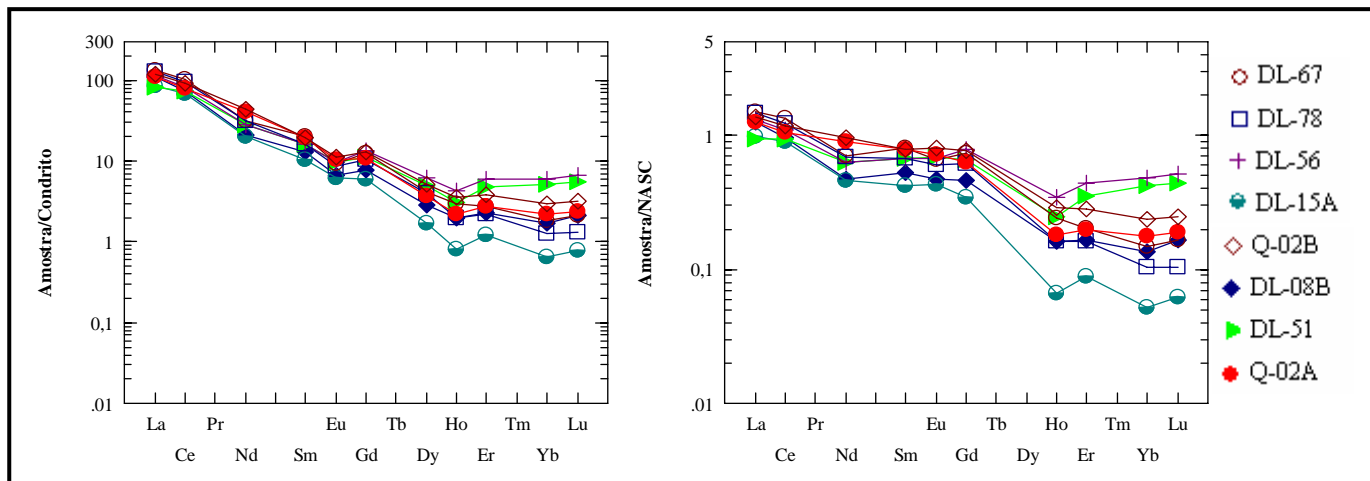


Fig.35- Distribuição de elementos terras raras nos metacherts cinza-escuro, impuro (tipo 4) da Formação Ribeirão da Folha.

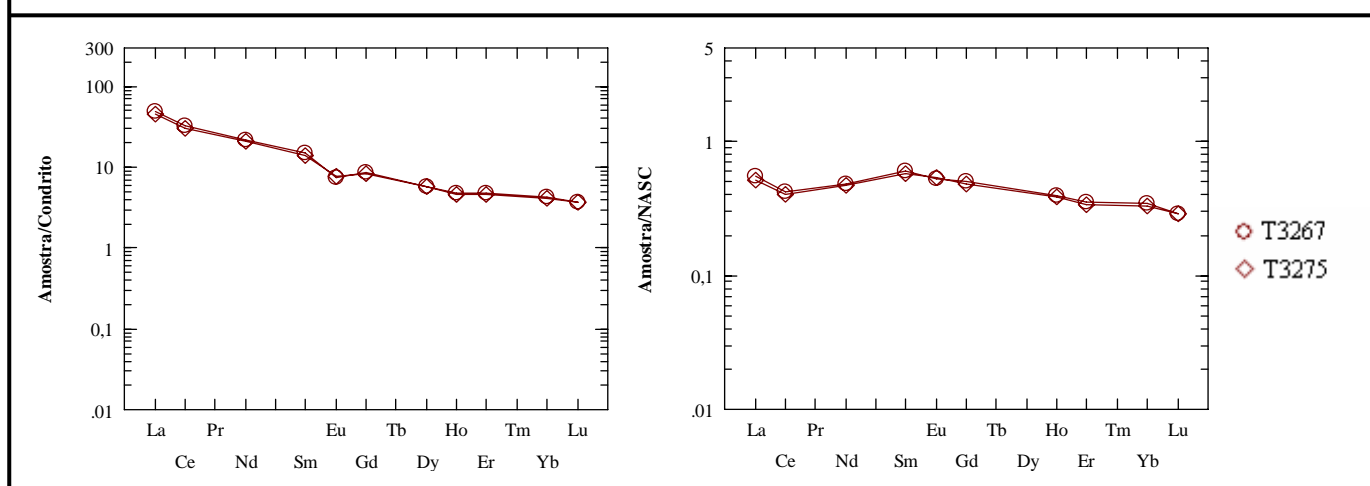


Fig.36- Distribuição de elementos terras raras nos diopsíditos do médio Ribeirão da Folha.

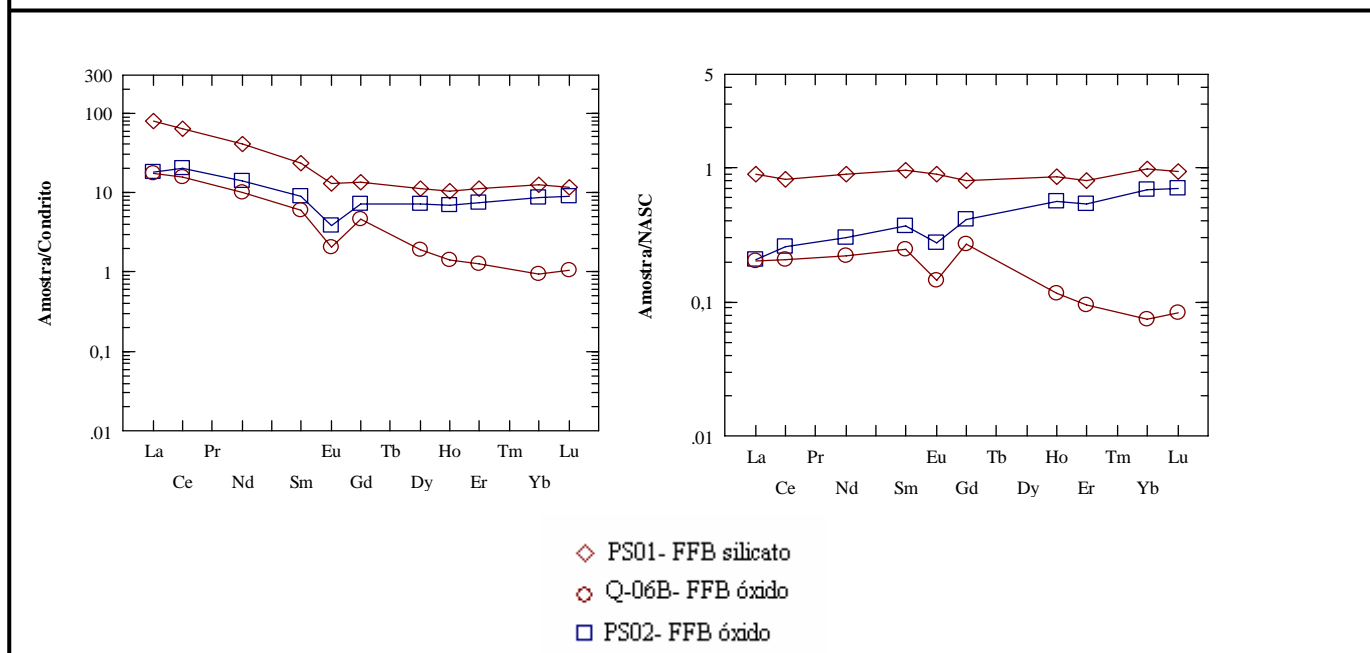


Fig.37- Distribuição de elementos terras raras nas formações ferríferas bandadas dos tipos silicato e óxido da Formação Ribeirão da Folha.

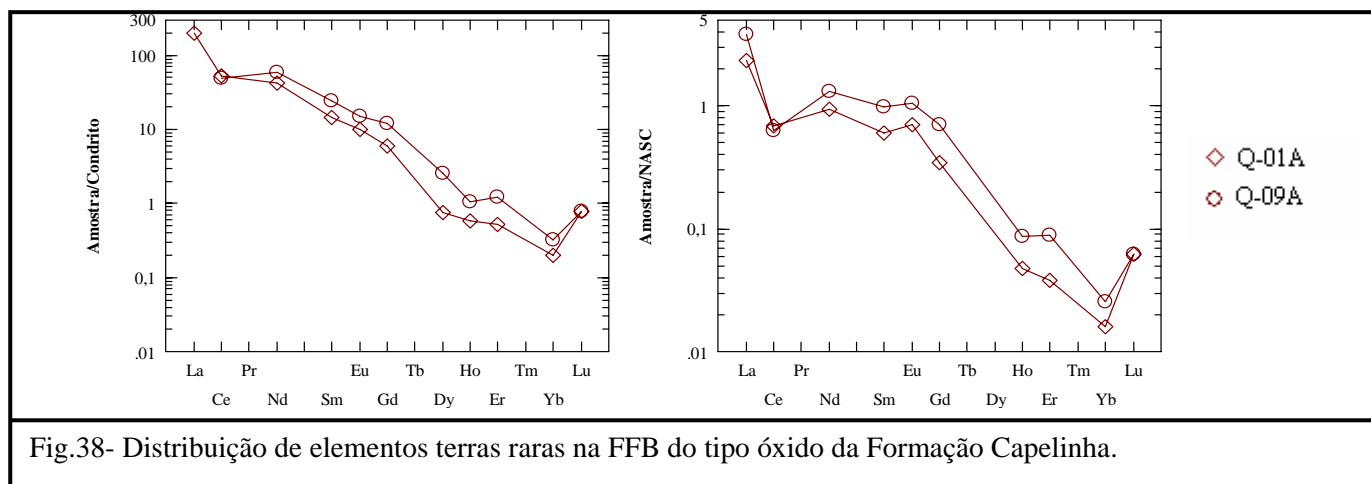


Fig.38- Distribuição de elementos terras raras na FFB do tipo óxido da Formação Capelinha.

## VI.4-DISCUSSÃO DOS DADOS

As análises litoquímicas em conjunto com a petrografia e a química mineral evidenciam uma origem relacionada para as rochas da seção sedimentar e das rochas magmáticas máfico-ultramáficas.

As variedades de metachert (tipos 1 a 4) apresentam contribuição pelítica crescente, com aumento dos conteúdos de mica e silicatos aluminosos e dos teores de  $Al_2O_3$  e  $K_2O$ . A assinatura de terras raras dos metacherts, especialmente do tipo 4, é próxima dos xistos pelíticos. A forte anomalia negativa de európio é outro fator importante, pois reafirma a contaminação do precipitado hidrotermal com sedimento de origem pelítica (Taylor & McLennan, 1985; McLennan, 1989). O metachert cinza-claro, impuro (tipo 3) apresenta grande contribuição máfica evidenciada pela mineralogia e conteúdos de elementos maiores e traços semelhantes aos ortoanfíbolitos.

A origem dos diopsíditos requer grande disponibilidade de cálcio e magnésio, provavelmente lixiviados das rochas máficas e ultramáficas suboceânicas (Pedrosa-Soares, 1995; Queiroga *et al*, 2005). A geoquímica de elementos maiores, traços e ETR, bem como as inclusões níquelíferas e cromíferas, sustentam esta afirmação.

A FFB do tipo silicato está intimamente associada aos xistos pelíticos em todos os diagramas apresentados no item VI.2, sugerindo que houve adição de material argiloso às substâncias ferro-silicosas exalativas.

A formação ferrífera bandada do tipo óxido da Formação Capelinha, sotoposta às rochas da Formação Ribeirão da Folha, apresenta cristais de ilmenita nas bandas ferruginosas. Uma fonte muito provável para esta ilmenita são os ortoanfíbolitos ricos em titânio e os xistos pelíticos. A forte anomalia negativa de cério na formação ferrífera Capelinha sugere ambiente submarino e herança das rochas da pilha ofiolítica. Estas evidências, aliadas ao caráter arenítico da quase totalidade da Formação Capelinha, levantam a possibilidade de sua formação ferrífera ser detrítica, ou seja, derivada da erosão do edifício ofiolítico durante seu alojamento tectônico. No processo de

transporte tectônico de lascas da litosfera oceânica por falhas reversas há a possibilidade de emersão da frente de empurrão que passa a ser erodida (tal como ocorre em ilhas do Mediterrâneo atualmente).

Com relação ao ambiente de deposição, sugere-se a hipótese de que as variedades de metachert e formações ferríferas bandadas da Formação Ribeirão da Folha tenham se depositado longe da fonte hidrotermal, visto que o padrão de ETR destas rochas é distinto daquele apresentado pelos sedimentos e partículas depositados próximos à fonte hidrotermal em zonas ativas nos dias atuais. Além disso, a notável contribuição pelítica indica ambiente calmo, distal em relação à atividade de fumarolas e *vents* em geral. Uma origem hidrotermal associada às fumarolas, ou algum tipo de conduto exalativo, para os diopsiditos é aqui favorecida pelas evidências mineralógicas (presença de inclusões de minerais ricos em elementos característicos de rochas máficas e ultramáficas) e pela assinatura geoquímica híbrida (alguns elementos caracterizam herança máfico-ultramáfica).