



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**



## **TESE DE DOUTORADO**

### **GÊNESE DOS ITABIRITOS E MINÉRIOS HIPOGÊNICOS DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO COM BASE EM GEOQUÍMICA E ISÓTOPOS DE FERRO E GEOCRONOLOGIA DE ROCHAS ASSOCIADAS**

**AUTOR:** MÔNICA DE CÁSSIA OLIVEIRA MENDES

**ORIENTAÇÃO:** LYDIA MARIA LOBATO

Nº 29

**BELO HORIZONTE**

**DATA:** 15/10/2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA



## TESE DE DOUTORADO

### GÊNESE DOS ITABIRITOS E MINÉRIOS HIPOGÊNICOS DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO COM BASE EM GEOQUÍMICA E ISÓTOPOS DE FERRO E GEOCRONOLOGIA DE ROCHAS ASSOCIADAS

**Autor:** Mônica de Cássia Oliveira Mendes

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Geologia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do título de doutor.

**Área de concentração:** Geologia Econômica e Aplicada

**Orientação:** Profa. Dra. Lydia Maria Lobato



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Gênese dos itabiritos e minérios hipogênicos do Quadrilátero Ferrífero com base em geoquímica e isótopos de ferro e geocronologia de rochas associadas**

### MONICA DE CASSIA OLIVEIRA MENDES

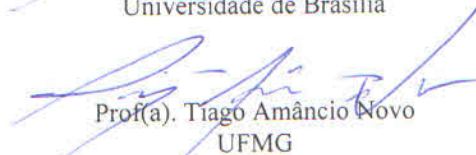
Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em GEOLOGIA, como requisito para obtenção do grau de Doutor em GEOLOGIA, área de concentração GEOLOGIA ECONÔMICA E APLICADA.

Aprovada em 15 de outubro de 2015, pela banca constituída pelos membros:

  
Prof(a). Lydia Maria Lobato - Orientador  
UFMG

  
Prof(a). Sonia Maria Barros de Oliveira  
Universidade de São Paulo

  
Prof(a). Lucieth Cruz Vieira  
Universidade de Brasília

  
Prof(a). Tiago Amâncio Novo  
UFMG

  
Prof(a). Ernesto Pecoits Veiga  
UFMG

Belo Horizonte, 15 de outubro de 2015.

À minha família



## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora **Lydia Lobato**, por não ter desistido de me orientar frente à tantas dificuldades para a realização desse trabalho, como diversas mudanças de projetos, falta de financiamento, entre outros. E claro, por ter me recebido em sua casa depois do ‘expediente’, trabalhando comigo até tarde, e sempre com bom humor e disposição. Lydia representa o que há de melhor em nosso meio acadêmico-científico, tendo amor pelo que faz. Serei eternamente agradecida, e orgulhosa de ter tido você como orientadora.

À minha gestora na Vale, **Keila Gonçalves**, por todo apoio e compreensão com relação às minhas ausências por conta do doutorado, seja para realizar análises, seja para a finalização do trabalho. Agradeço também por ter autorizado a utilização da estrutura de laboratórios para a realização de análises relacionadas ao doutorado.

Aos co-orientadores **Carlos Alberto Rosière e Rosaline Cristina** pelas discussões ao longo desses anos, contribuindo de forma expressiva para esse trabalho.

Ao programa de Pós-graduação em Geologia, por ter concedido ajuda de custo para realização do trabalho; à minha orientadora por ter concedido auxílio através da sua bolsa de pesquisadora CNPq; à Society of Economic Geologists, por fornecer fundos para aplicação no trabalho (Hugh McKinstry Fund); ao LOPAG (UFOP), em nome do Cristiano Lana, pelo financiamento e execução das análises geocronológicas; à CAPES e FAPEMIG pelas bolsas de doutorado; à CAPES, através do Programa Ciência sem Fronteiras, pela bolsa concedida para realização do doutorado sanduíche no Canadá (Proc. BEX 10621/13-0).

Ao **Victor Suckau e Sidney Santos** (Usiminas); **Henrile Meireles e Marcos Vinícius** (CSN); **Flávio Leocádio, Luiz Vannucci, Felipe Moreira, Dayse Araújo** (Vallourec); **Giubraz Mendes e Alex Pereira** (Gerdau) por terem autorizado as amostragens nas áreas das minas e por todo o apoio logístico dado. Agradeço ainda outros geólogos e técnicos das minas amostradas por todo o suporte.

Ao **Galen Halverson**, por me receber na McGill University e ter fornecido toda a estrutura para a realização das análises geoquímicas e isotópicas. Ao **Marcus Kunzmann** por todo o suporte.

Ao **Jorge Roncato**, amigo especial durante todo o doutorado, me ajudando a carregar amostras, batear amostras e a tratar os dados dessas amostras.

Aos amigos da pós-graduação da UFMG (e de sempre) Milton Morales Peña, Mahyra Tedeschi, Eliza Peixoto, Matheus Kuchenbecker. Aos amigos geólogos (e também de sempre) Tatiana Gonçalves Dias, Dora Atman Costa, Humberto Siqueira Reis, Daniel Galvão, Estefânia Fernandes e Fabrício Caxito. Aos amigos da McGill University e Montreal Crida Valente, Sarah Wöndle–Quëx, Genevieve Elsworth, Claire Lix e Kirsten Fenselau.

Aos amigos não geológicos Tati Dornellas, Natália Pessoa, Bárbara Fonseca, Ariádia Ylana, Ana Paula Oliveira e amigos da RMBH, por compreenderem meu isolamento da sociedade durante esses últimos meses, e por terem sempre dado um voto de confiança e um alívio nos meus momentos de descanso.

Agradecimento mais que especial para meus pais, Marlene e Geraldo, e minha irmã Cássia.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 APRESENTAÇÃO .....	1
1.2 ESTRUTURAÇÃO DA TESE.....	2
1.3 JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS.....	4
<b>CAPÍTULO 2: CONTEXTO GEOLÓGICO</b> .....	<b>7</b>
2.1 SEQUÊNCIA ESTRATIGRÁFICA NO QUADRILÁTERO FERRÍFERO.....	7
2.2 GEOLOGIA ESTRUTURAL, EVOLUÇÃO TECTÔNICA E METAMORFISMO....	11
2.3 FORMAÇÃO CAUÊ.....	13
2.3.1 Formações ferríferas e gênese do minério de ferro .....	13
2.3.2 Paragêneses de óxidos de ferro .....	15
2.3.3 Características texturais e microestruturais .....	17
2.4 ROCHAS ENCAIXANTES E INTRUSIVAS À FORMAÇÃO CAUÊ .....	18
2.4.1 Formação Cercadinho .....	19
2.4.2 Rochas máficas intrusivas no Supergrupo Minas.....	19
2.5 CONTEXTO GEOLÓGICO LOCAL DAS JAZIDAS AMOSTRADAS .....	21
2.5.1 Usiminas .....	22
2.5.2 Mina Pau Branco .....	23
2.5.3 Mina Várzea do Lopes .....	25
2.5.4 Mina de Casa de Pedra .....	26
<b>CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
3.1 AMOSTRAGEM .....	29
3.1.1 Amostragem no complexo Usiminas .....	30
3.1.2 Amostragem na jazida Pau Branco.....	33
3.1.3 Amostragem na jazida Várzea do Lopes.....	35
3.1.4 Amostragem na jazida Casa de Pedra.....	37
3.1.5 Amostras provenientes de outras jazidas.....	40
3.2 ANÁLISES PETROGRÁFICAS.....	40
3.3 ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA .....	41
3.3.1 Imageamento e microanálises em itabiritos e minérios .....	41
3.3.2 Imageamento de zircões detríticos e ígneos .....	41
3.4 GEOQUÍMICA DE ROCHA TOTAL .....	42

3.4.1	Generalidades .....	42
3.4.2	Procedimentos analíticos .....	44
3.5	– ISÓTOPOS DE FERRO .....	45
3.5.1	Histórico .....	45
3.5.2	Procedimentos analíticos .....	47
3.6	ANÁLISES GEOCRONOLÓGICAS U-Pb POR LA-ICP-MS .....	49
3.7	ANÁLISES DE ISÓTOPOS RADIOATIVOS Lu/Hf POR LA-ICP-MS .....	51
3.7.1	Generalidades .....	51
3.7.2	Procedimentos analíticos .....	53
<b>CAPÍTULO 4: ESTUDOS PETROGRÁFICOS .....</b>		<b>55</b>
4.1	USIMINAS .....	55
4.2	PAU BRANCO .....	58
4.3	VÁRZEA DO LOPES .....	63
4.4	CASA DE PEDRA .....	66
<b>CAPÍTULO 5: ESTUDOS GEOQUÍMICOS .....</b>		<b>71</b>
5.1	APRESENTAÇÃO .....	71
5.2	GEOQUÍMICA DE ROCHA TOTAL .....	71
5.2.1	Geoquímica de elementos maiores .....	71
5.2.2	Geoquímica de elementos traço .....	76
5.2.3	Geoquímica de elementos terras raras-ETR .....	80
5.2.3.1	<i>Usiminas</i> .....	81
5.2.3.2	<i>Pau Branco</i> .....	83
5.2.3.3	<i>Várzea do Lopes</i> .....	85
5.2.3.4	<i>Casa de Pedra</i> .....	86
5.2.4	Conclusões gerais (com base no Anexo III) .....	88
5.3	ISÓTOPOS DE FERRO.....	90
5.4	DISCUSSÕES E CONCLUSÕES .....	91
<b>CAPÍTULO 6: ESTUDOS GEOQUÍMICOS E GEOCRONOLÓGICOS .....</b>		<b>93</b>
6.1	APRESENTAÇÃO .....	93
6.2	ESTUDOS GEOCRONOLÓGICOS DA FORMAÇÃO CERCADINHO .....	93
6.3	ESTUDOS GEOQUÍMICOS DOS DIQUES MÁFICOS .....	94
6.3.1	Geoquímica de elementos maiores .....	94
6.3.2	Geoquímica de elementos traço .....	96

6.3.3 Geoquímica de elementos terras raras .....	98
6.4 ISÓTOPOS RADIOGÊNICOS – SISTEMAS U-Pb & Lu-Hf .....	100
6.4.1. Complexo Usiminas .....	101
6.4.2 Pau Branco .....	104
6.4.3 Várzea do Lopes .....	106
6.4.4 Casa de Pedra .....	108
6.5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	110
6.5.1 Dados geoquímicos .....	110
6.5.2 Dados geocronológicos de U-Pb e Lu-Hf .....	111
6.6 CONCLUSÕES .....	115
<b>CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES GERAIS DO TRABALHO.....</b>	<b>117</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>119</b>



## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 2

Figura 2.1 – Contexto tectônico regional do Quadrilátero Ferrífero.....	7
Figura 2.2 – Mapa geológico simplificado do Quadrilátero Ferrífero.....	8
Figura 2.3 – Coluna estratigráfica do Quadrilátero Ferrífero .....	10
Figura 2.4 – Tipos mineralógicos e morfológicos de óxidos de ferro .....	16
Figura 2.5 – Imagem de satélite com a localização das jazidas estudadas .....	21
Figura 2.6 – Localização dos pontos amostrados no complexo Usiminas .....	22
Figura 2.7 – Mapa geológico do segmento oeste da Serra do Curral .....	23
Figura 2.8 – Mapa geológico da Mina Pau Branco .....	24
Figura 2.9 – Localização dos pontos amostrados na Mina Pau Branco .....	25
Figura 2.10 – Localização dos pontos amostrados na Mina Várzea do Lopes .....	26
Figura 2.11 – Localização dos pontos amostrados na Mina Casa de Pedra .....	27
Figura 2.12 – Mapa litológico simplificado da Mina Casa de Pedra .....	27

### CAPÍTULO 3

Figura 3.1 – Intervalos de testemunhos constituídos por rocha máfica .....	30
Figura 3.2 – Itabirito amostrado na porção extremo-oeste da Serra do Curral .....	31
Figura 3.3 – Amostras de itabirito e minério de ferro da jazida Usiminas .....	31
Figura 3.4 – Amostras de itabirito selecionadas na jazida Usiminas .....	32
Figura 3.5 – Amostras de itabirito selecionadas em testemunhos (MPB) .....	33
Figura 3.6 – Amostras de rocha máfica, minério de ferro e specularita (MPB) .....	34
Figura 3.7 – Vista panorâmica da área da cava da mina de Várzea do Lopes .....	35
Figura 3.8 – Amostras de minério de ferro da jazida Várzea do Lopes .....	36
Figura 3.9 – Ocorrências de specularita na mina Várzea do Lopes .....	37
Figura 3.10 – Amostras de itabiritos e rocha máfica da mina Casa de Pedra .....	38
Figura 3.11 – Minério de ferro hipogênico amostrado na mina Casa de Pedra .....	39
Figura 3.12 – Colunas utilizadas para separação do Fe por cromatografia iônica .....	48

### CAPÍTULO 4

Figura 4.1 – Fotomicrografias de amostras das jazidas Usiminas .....	56
Figura 4.2 – Fotomicrografias das amostras do dique máfico Pau de Vinho.....	57

Figura 4.3 – Fotomicrografias de itabirito da mina Pau Branco .....	59
Figura 4.4 – Imagens BSE da amostra MPB-4a.....	60
Figura 4.5 – Fotomicrografias de minério da mina Pau Branco .....	61
Figura 4.6 – Fotomicrografias da amostra de rocha máfica MPB-10 .....	62
Figura 4.7 – Fotomicrografias de amostras da mina Várzea do Lopes .....	64
Figura 4.8 – Fotomicrografias de minério granoblástico da mina Várzea do Lopes.....	65
Figura 4.9 – Fotomicrografias de itabiritos amostrados na mina Casa de Pedra .....	67
Figura 4.10 –Fotomicrografias dos tipos de minério de Casa de Pedra .....	68
Figura 4.11 –Fotomicrografias do dique máfico da mina Casa de Pedra .....	69

## CAPÍTULO 5

Figura 5.1 – Diagramas ilustrando a distribuição de elementos maiores (MUS) .....	73
Figura 5.2 – Diagramas ilustrando a distribuição de elementos maiores (MPB) .....	74
Figura 5.3 – Diagramas ilustrando a distribuição de elementos maiores (MG) .....	75
Figura 5.4 – Diagramas ilustrando a distribuição de elementos maiores (MCP).....	76
Figura 5.5 – Diagrama de distribuição dos elementos traço para itabiritos e minérios .....	77
Figura 5.6 – Distribuição de elementos traço em função do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para itabiritos .....	79
Figura 5.7 – Diagramas de ETR normalizados ao PAAS e ao condrito (MUS) .....	82
Figura 5.8 – Diagramas de ETR normalizados ao PAAS e ao condrito (MPB) .....	84
Figura 5.9 – Diagramas de ETR normalizados ao PAAS e ao condrito (MG) .....	86
Figura 5.10 – Diagramas de ETR normalizados ao PAAS e ao condrito (MCP) .....	88
Figura 5.11 – Anomalia Ce <sub>SN</sub> em função de Pr <sub>SN</sub> para os itabiritos analisados .....	89
Figura 5.12 – Diagrama das composições isotópicas das rochas analisadas.....	91

## CAPÍTULO 6

Figura 6.1 – Diagramas de classificação dos diques máficos por elementos maiores .....	95
Figura 6.2 – Elementos traços normalizados ao manto primordial e ao condrito .....	97
Figura 6.3 – Diagramas de classificação de ambiente geotectônico .....	98
Figura 6.4 – Elementos terras raras normalizados ao manto primordial e ao condrito .....	99
Figura 6.5 – Diagrama de concórdia para dique básico do Complexo Usiminas .....	102
Figura 6.6 – Exemplos de zircões das amostras MUS-05 e MUS-06 .....	103
Figura 6.7 – Diagramas $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{inicial}} \times \epsilon\text{Hf}_t \times \text{idade}$ $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (MUS) .....	104
Figura 6.8 – Diagramas concórdia para dique básico da mina Pau Branco.....	105

Figura 6.9 – Exemplos de zircões da amostra de dique básico da mina Pau Branco .....	105
Figura 6.10 – Diagramas $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{inicial}}$ e $\varepsilon\text{Hf}_t$ x $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (MPB) .....	106
Figura 6.11 – Diagrama de concórdia para dique básico da mina Várzea do Lopes .....	107
Figura 6.12 – Exemplos de zircões do dique básico da mina Várzea do Lopes .....	107
Figura 6.13 – Diagramas $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{inicial}}$ e $\varepsilon\text{Hf}_t$ x $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (MG) .....	108
Figura 6.14 – Diagramas de concórdia para dique básico da mina Casa de Pedra.....	109
Figura 6.15 – Exemplos de zircões do dique básico da mina Casa de Pedra .....	109
Figura 6.16 – Diagramas $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{inicial}}$ e $\varepsilon\text{Hf}_t$ versus idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (MCP) .....	109



## **LISTA DE TABELAS**

### **CAPÍTULO 5**

Tabela 5.1 – Dados de elementos maiores .....	72
Tabela 5.2 – Valores composicionais médios para itabiritos e minérios .....	73
Tabela 5.3 – Valores médios de elementos traço para itabiritos e minérios .....	79
Tabela 5.4 – Valores médios dos ETRs para itabiritos e minérios .....	81
Tabela 5.5 – Composição de elementos terras raras das amostras de Usiminas .....	82
Tabela 5.6 – Composição de elementos terras raras das amostras de Pau Branco.....	84
Tabela 5.7 – Composição de elementos terras raras das amostras de Várzea do Lopes .....	85
Tabela 5.8 – Composição de elementos terras raras das amostras de Casa de Pedra .....	87

### **CAPÍTULO 6**

Tabela 6.1 – Dados geocronológicos U-Pb das amostras de diques básicos .....	100
Tabela 6.2 – Resumo dos dados Lu-Hf obtidos para as amostras de diques básicos .....	101



## RESUMO

As formações ferríferas bandadas (FFBs) paleoproterozóicas da Formação Cauê (Supergrupo Minas) apresentam uma distribuição significativa por toda a província do Quadrilátero Ferrífero (QF). Essas são referidas usualmente como itabirito (correspondente metamórfico das FFBs), e hospedam corpos de minério de ferro de alto teor, que representam grande importância econômica para a região.

Foram realizados estudos de geoquímica de elementos traços e terras raras (ETR), além de análises de isótopos de ferro em amostras de itabiritos e minérios provenientes de quatro minas localizadas na porção oeste do QF (Usiminas, Pau Branco, Várzea do Lopes e Casa de Pedra). Estudos complementares foram realizados em itabiritos e minérios provenientes do domínio leste, caracterizado por mais intensa deformação e metamorfismo, de forma a avaliar a influência da polaridade deformacional e metamórfica na composição dos itabiritos e minérios. Através dos dados obtidos, buscou-se esclarecer as condições de oxirredução na Bacia Minas que levaram à deposição do grande volume de BIFs, além de avaliar o efeito dos eventos metamórficos e hidrotermais na composição geoquímica e isotópica final dos produtos desses processos (itabiritos e minério de ferro).

As análises geoquímicas e isotópicas dos itabiritos sugerem que a deposição das BIFs ocorreu em ambiente marinho oxidado, através da precipitação do ferro dissolvido, proveniente de fluidos hidrotermais. Isso indica que as condições de oxidação na Bacia Minas eram favoráveis para a deposição do grande volume de BIFs no paleoproterozóico, indicando uma grande influência do Grande Evento de Oxidação (Great Oxidation Event – GOE) no oceano Minas. Itabiritos provenientes de diferentes domínios deformacionais apresentam valores similares de  $\sum\text{ETR}+\text{Y}$  e de isótopos de ferro, indicando que o metamorfismo não afetou de forma efetiva a assinatura geoquímica das BIFs. A mineralização hidrotermal não afetou significativamente a composição geoquímica dos itabiritos, uma vez que o valor médio de  $\sum\text{ETR}+\text{Y}$  dos itabiritos e minérios associados são semelhantes. Porém, a composição isotópica é diferenciada entre as amostras dos domínios de diferentes intensidades deformacionais, devido às diferentes características dos fluidos mineralizadores nesses domínios.

Estudos geocronológicos foram realizados em rochas metassedimentares da Formação Cercadinho, em posição estratigráfica superior à Formação Cauê, e em diques máficos encaixados em itabiritos e corpos de minério. A idade máxima de deposição determinada

para a Formação Cercadinho (2680 Ma) não permitiu a delimitação da idade de deposição da Formação Cauê, uma vez que os zircões herdados são cronocorrelatos ao embasamento do Supergrupo Minas. Os dados geocronológicos relativos aos diques máficos indicaram a existência de pulsos magmáticos associados a dois eventos distintos, sendo o primeiro relacionado à Orogênese Riaciana, provavelmente cronocorrelato ao período de mineralização hipogênica em ferro, e o segundo relacionado à Tafrogênese Estateriana.

**Palavras chave:** Quadrilátero Ferrífero, itabirito, minério de ferro, geoquímica, isótopos de ferro, dique máfico, geocronologia, U-Pb, Lu-Hf.

## ABSTRACT

The Paleoproterozoic banded iron formations (BIFs) of the Cauê Formation (Minas Supergroup) have a widespread distribution on the Quadrilátero Ferrífero (QF) mineral province. These formations are usually referred as itabirites (metamorphic correspondent of BIFs), hosting high- grade iron ore bodies, which represent great economic importance for the region. Samples of itabirites and ores from four deposits located in the western portion of QF (Usiminas, Pau Branco, Várzea do Lopes e Casa de Pedra) were analyzed for their trace and rare earth elements (REEs) contents and iron isotopic composition. Complementary analyses were performed on itabirites and ores from the eastern high-strain domain, in order to evaluate the influence of the deformational and metamorphic intensities in their geochemical signature. With the aid of these data, the redox conditions of Minas basin, which resulted in the deposition of the great volume of BIFs, was investigated. Also, the effect of the metamorphism and hydrothermal input on the geochemical and isotopic composition of the itabirites and iron ores was evaluated. The geochemical and isotopic data of the itabirites suggest that the deposition of BIFs occurred in oxidized marine environment, through the precipitation of the dissolved iron, which was previously furnished to the basin by hydrothermal fluids. This points to favorable redox conditions for the deposition of large volumes of BIFs in Minas Basin, indicating a significant influence of the Great Oxidation Event (GOE) in the ancient ocean. Itabirites from the different deformational domains have similar average  $\sum\text{REE}+\text{Y}$  and iron isotope contents, indicating that the metamorphism didn't affect the BIFs geochemical signature in a great extent. The hydrothermal mineralization did not affect in a significant way the geochemical signature of itabirites, once the average  $\sum\text{REEs}$  compositions of itabirites and ores are similar. However, the isotopic composition is variable among the samples from the different deformational domains, which may be related to the distinct characteristics of the mineralizing fluids in these domains.

Geochronological analyses were performed in metasedimentary rocks from the Cercadinho Formation, which is in a superior stratigraphic position in relation to Cauê Formation, and mafic dykes hosted in itabirites and iron ore bodies. The maximum depositional age determined for the Cercadinho Formation (2680 Ma) didn't provide conclusive depositional age for the Cauê Formation, once the inherited zircons are chrono-correlated to the Minas Supergroup basement. The geochronological data obtained for the

mafic dykes suggests the occurrence of magmatic pulses associated to two distinct events, being the first related to the Rhyacian Orogenesis, probably chrono-correlated to the hypogenic mineralization event, and the second pulse related to the Statherian Tafrogenesis.

**Keywords:** Quadrilátero Ferrífero, itabirite, iron ore, geochemistry, iron isotopes, mafic dyke, geochronology, U-Pb, Lu-Hf.

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

### **1.1 APRESENTAÇÃO**

A província metalogenética do Quadrilátero Ferrífero representa papel fundamental na indústria mineral brasileira. Essa província possui importantes depósitos de ouro e minério de ferro, tendo sido alvo de grande interesse científico, tanto pelo estudo dos processos responsáveis pela formação dos depósitos de classe mundial, quanto pelo contexto geotectônico no qual se insere (e.g., Eschwege 1822; Dorr 1965, 1969; Ladeira 1991; Baltazar & Silva 1996; Zucchetti & Baltazar 1998; Klein & Ladeira 2000; Ribeiro-Rodrigues et al. 2000; Lobato et al. 2001a; 2014; Hagemann et al. 2005; Rosière et al. 2008). Diversas questões, tanto em termos dos processos e controles das mineralizações, quanto de evolução tectônica continuam ainda em aberto, fomentando pesquisas futuras.

Os corpos de minério de ferro hospedam-se em formações ferríferas bandadas paleoproterozóicas da Formação Cauê (Supergrupo Minas), a qual apresenta uma ampla distribuição por todo o Quadrilátero Ferrífero (Figs. 2.1 e 2.2), sustentando o relevo da região (Dorr 1969). A Formação Cauê se oferece como um importante laboratório para estudos acerca das condições atmosféricas existentes no período de evolução da Bacia Minas, uma vez que grandes volumes de formações ferríferas resultam de condições propícias para a oxidação do ferro dissolvido nos paleo-oceanos (Canfield 2005; Holland 2006). Além de estudos em termos paleo-ambientais, a investigação dos processos formadores dos corpos de minério é de grande valor econômico para a região, uma vez que o conhecimento do controle geológico das mineralizações permite maior viabilidade econômica para os depósitos. O minério de ferro explorado apresenta uma considerável variação em termos texturais e estruturais, refletindo os diferentes estilos de mineralização propostos (Rosière & Rios 2004; Rosière et al. 2008).

Os dados obtidos no presente estudo permitem elaborar um panorama sobre as condições de oxidação da Bacia Minas. Essa investigação é particularmente inovadora, uma vez que trabalhos com esse objetivo ainda são escassos. Como ferramentas para esse estudo, foram realizadas análises geoquímicas e de isótopos de ferro em formações ferríferas bandadas da Formação Cauê, buscando-se avaliar as condições de oxidação à época de sua deposição, bem como auxiliar na interpretação da fonte de ferro para essa bacia. Com o objetivo

de avaliar o efeito dos processos de mineralização na assinatura geoquímica dessas rochas, minérios de ferro hospedados nessas formações ferríferas foram também analisados.

Tentativas de delimitação da idade de deposição da Formação Cauê (Babinsky et al. 2005; Cabral et al. 2012) e determinação da idade de mineralização dos minérios nela hospedados (Rosière et al. 2012; Sanglard 2013; Sanglard et al. 2014) constitui também importante foco de pesquisa para a região. Nesse sentido, foram realizadas análises geocronológicas de rochas associadas às formações ferríferas e corpos de minério. Essas foram conduzidas em amostras da Formação Cercadinho, em posição estratigráfica superior à Formação Cauê, e em diques máficos que truncam a sequência de formações ferríferas e corpos de minério.

Com base nessa proposta, amostras de formações ferríferas bandadas, minério de ferro e rochas associadas (quartzitos da Formação Cercadinho e diques máficos) foram coletadas em quatro jazidas: Complexo Usiminas, Pau Branco, Várzea do Lopes e Casa de Pedra (Fig. 2.2). As campanhas de amostragem foram realizadas em áreas de mineração, com apoio logístico fornecido pelas empresas Usiminas (Complexo Minerador Usiminas), Vallourec (Mina Pau Branco), Gerdau (Mina Várzea do Lopes) e Companhia Siderúrgica Nacional-CSN (Mina de Casa de Pedra).

O financiamento do trabalho foi obtido de várias fontes: (i) Programa de Pós Graduação em Geologia IGC-UFMG, (ii) *grant* CNPq vinculada à bolsa de pesquisador da orientadora do doutorado (atividades de campo); (iii) projeto FAPEMIG/VALE (RDP-00067-10; atividades de campo, preparação de amostras e análises geocronológicas no LOPAG-UFOP); GEOTOP-UQUÀM – McGill University (análises geoquímicas e isotópicas); Hugh McKinstry Fund – através da Society of Economic Geologists (análises geoquímicas complementares).

## **1.2 ESTRUTURAÇÃO DA TESE**

O presente volume de tese de doutorado, intitulada "Gênese dos itabiritos e minérios hipogênicos do QF e geocronologia de rochas associadas" está estruturado na forma de capítulos introdutórios e artigos (um publicado em 2014 e outro aceito para publicação, com correções), sendo esses apresentados em anexo, com breve discussão dos resultados e conclusões no corpo do texto. Resultados ainda não publicados são apresentados no corpo da tese.

O **Capítulo 1** e o **Capítulo 2** são introdutórios e apresentam, respectivamente, a contextualização geral do trabalho e o contexto geológico regional e local das jazidas estudadas. O Capítulo 2 contém a revisão bibliográfica sobre a unidade foco do estudo, a Formação Cauê, envolvendo caracterização dos tipos de itabirito descritos para a área e os processos responsáveis pela gênese dos corpos de minério. É feita ainda uma descrição geral das características mineralógicas, morfológicas e microestruturais das amostras de itabirito e minério de ferro.

O **Capítulo 3** relaciona os métodos empregados, incluindo os critérios utilizados durante a amostragem e os métodos analíticos aplicados para a caracterização das amostras selecionadas, envolvendo estudos petrográficos, preparação de amostras, análise geoquímica de rocha total e isótopos de ferro e análises geocronológicas.

O **Capítulo 4** refere-se às descrições petrográficas das amostras de itabiritos, minérios e rochas máficas provenientes dos diferentes depósitos selecionados, sendo apresentadas as associações minerais e características texturais observadas.

O **Capítulo 5** apresenta os dados geoquímicos obtidos para os itabiritos e minérios amostrados nas diferentes jazidas, sendo feita uma abordagem dos elementos maiores, traços e terras raras e dos dados de isótopos de ferro, inéditos para esses depósitos. Esse capítulo refere-se ao conteúdo presente no artigo do Anexo III intitulado *Iron isotope and REE+Y composition of the Paleoproterozoic banded iron formations and their related iron ores from the Quadrilátero Ferrífero, Brazil: Implications for their genesis*, aceito para publicação com revisões no periódico internacional Mineralium Deposita.

O **Capítulo 6** expõe os dados geocronológicos obtidos para as rochas da Formação Cercadinho (unidade basal do Grupo Piracicaba), em posição estratigráfica superior à Fm. Cauê, e para os diques máficos que truncam itabiritos e corpos de minério dessa formação. Os dados geocronológicos referentes à Formação Cercadinho foram publicados em 2014 no periódico *Geologia USP – Série Científica*, intitulado *In situ LA-ICPMS U-Pb dating of detrital zircons from the Cercadinho Formation, Minas Supergroup*, de autoria de Mendes M., Lobato L.M., Suckau V., Lana C.

O **Capítulo 7** apresenta as conclusões gerais obtidas através desse trabalho, integrando todas as informações obtidas.

### 1.3 JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

O presente trabalho baseia-se principalmente em estudos geoquímicos e isotópicos aplicados às formações ferríferas bandadas (FFB) e minério de ferro da província metalogênica do Quadrilátero Ferrífero (QF), além de geocronologia de rochas associadas.

Estudos geoquímicos das formações FFBs do QF são escassos (Spier et al. 2003; Spier et al. 2007; 2008; Selmi et al. 2009). Apesar desses apresentarem uma interpretação acerca da contribuição do ferro na bacia Minas (fonte hidrotermal de fundo oceânico), os mesmos não fornecem interpretação acerca das condições atmosféricas na época de deposição. Além disso, são raros os estudos acerca da assinatura geoquímica do minério de ferro, e sua variação com relação ao protominério (FFB). Os estudos de isótopos de ferro representam uma contribuição significativa para o escasso acervo existente para as formações ferríferas do QF (Vieira et al. 2011), e representam caráter inédito para o minério de ferro na área.

Os estudos geoquímicos, incluindo análises de elementos maiores, elementos traços (ET) e elementos terras raras (ETR), e as análises de isótopos de ferro foram realizadas em amostras de itabirito e minério provenientes de quatro minas localizadas na porção oeste do QF (Usiminas, Pau Branco, Várzea do Lopes e Casa de Pedra; Fig. 2.2). Essas análises tiveram como objetivo esclarecer as condições de oxi-redução no ambiente marinho paleoproterozoico que levaram à deposição do grande volume de FFBs pertencentes ao Supergrupo Minas. Além da elucidação das condições ambientais relacionadas à gênese das FF, buscou-se também investigar o efeito do metamorfismo, o qual resultou na formação dos itabiritos, na assinatura geoquímica e isotópica dessas rochas. As análises geoquímicas e isotópicas em minério de ferro buscaram esclarecer sobre a existência de alguma variação da assinatura geoquímica e isotópica resultante da sua formação a partir da atuação de fluidos hidrotermais, relacionados aos estágios de deformação registrados na região (Rosière & Rios 2004; Rosière et al. 2008). Essa variação foi analisada comparando-se os padrões obtidos para os itabiritos e para o minério de ferro.

As jazidas selecionadas (Fig. 2.2) localizam-se no domínio oeste de baixa intensidade deformacional e metamórfica do QF (Herz 1978; Pires 1995; Rosière et al. 2001). Com o objetivo de complementar os resultados obtidos para as amostras selecionadas nessas jazidas, amostras do domínio leste de alta deformação do QF foram também analisadas, com o objetivo de se investigar existência de variação da assinatura geoquímica e isotópica de itabiritos e minérios provenientes dos diferentes domínios tectono-deformacionais na região.

Estudos geocronológicos foram realizados em amostras associadas aos depósitos de ferro nas jazidas amostradas. Esses incluem datações U-Pb em zircões detríticos da Formação Cercadinho, a qual ocorre em contato direto com a Formação Cauê na área amostrada (região oeste da Serra do Curral, complexo Usiminas, Fig. 2.2). A datação das amostras da Formação Cercadinho teve como objetivo realizar uma tentativa de balizar a idade de deposição das FFs da formação Cauê.

Diques máficos ocorrem truncando o itabirito e corpos de minério nos diferentes depósitos estudados, resultando em modificações texturais na zona de contato. Esses diques foram amostrados com o objetivo de realizar análises geocronológicas, de forma a determinar a época de intrusão, a qual gerou modificações texturais nos minérios e FFs hospedeiras. Esses estudos incluíram datação U-Pb e análises Lu-Hf em zircões.

Dessa forma, os estudos propostos, além de promoverem uma elucidação sobre a gênese das FFs e efeitos da mineralização hidrotermal, trazem uma contribuição para o acervo geocronológico da região.



## CAPÍTULO 2

### CONTEXTO GEOLÓGICO

#### 2.1 SEQUÊNCIA ESTRATIGRÁFICA NO QUADRILÁTERO FERRÍFERO

A província metalogenética do QF localiza-se ao sul do Cráton São Francisco (Almeida 1977; Fig. 2.1). O empilhamento estratigráfico na região compreende embasamento granítico-gnáissico coberto por *greenstone belt* de idade arqueana pertencente ao Supergrupo Rio das Velhas e rochas metassedimentares plataformais proterozóicas pertencentes ao Supergrupo Minas (Dorr 1969). As FFs estudadas no presente trabalho pertencem à Formação Cauê (Grupo Itabira, Supergrupo Minas; Dorr 1969), hospedeira de corpos de minério de ferro de classe mundial, os quais representam grande importância econômica para a região, sendo explorados por diversas empresas de mineração (Rosière et al. 2008; Fig. 2.2). As FF apresentam ampla distribuição na área (Fig. 2.2), moldando a estruturação regional do QF.

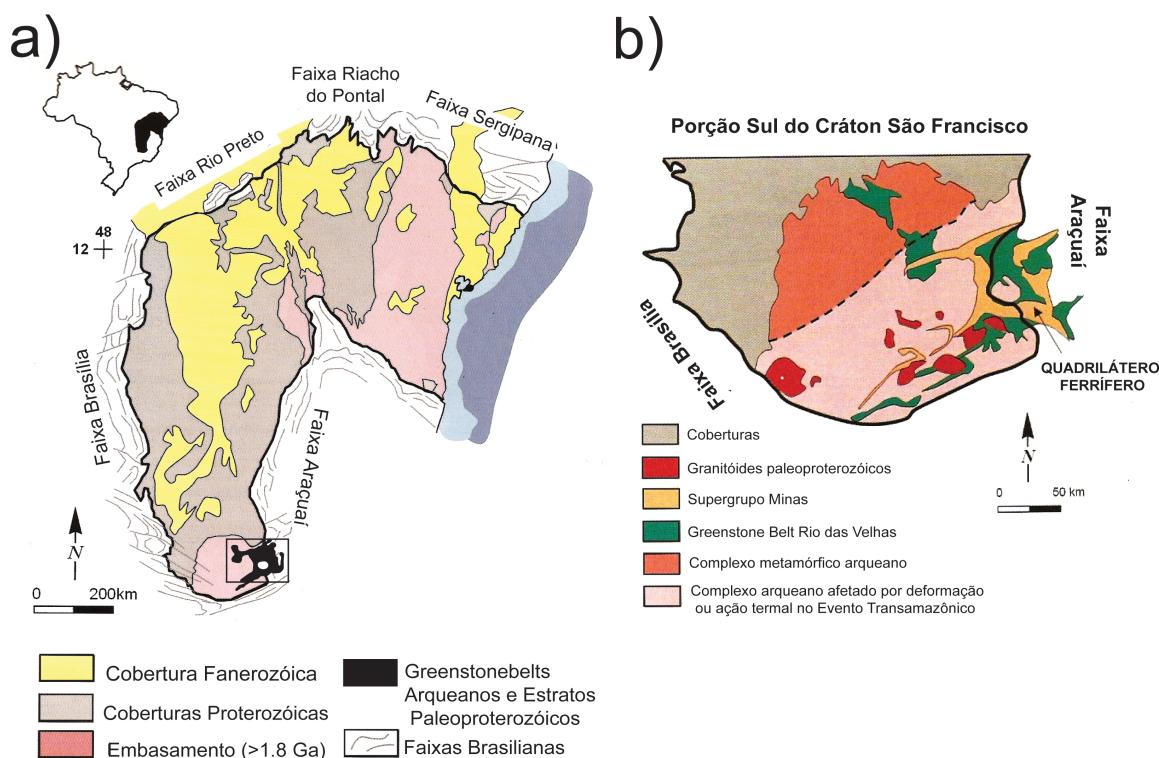


Figura 2.1 - Contexto tectônico regional do Quadrilátero Ferrífero. a) Mapa regional do Cráton São Francisco, ilustrando as coberturas metassedimentares, rochas aflorantes do embasamento e faixas neoproterozóicas bordajantes. Destaque para a região do Quadrilátero Ferrífero, na porção sudeste do Cráton São Francisco. b) Porção sul do Cráton, com destaque para a região do Quadrilátero Ferrífero, ilustrando as principais unidades estratigráficas aflorantes. Modificado de Alkmim (2004).

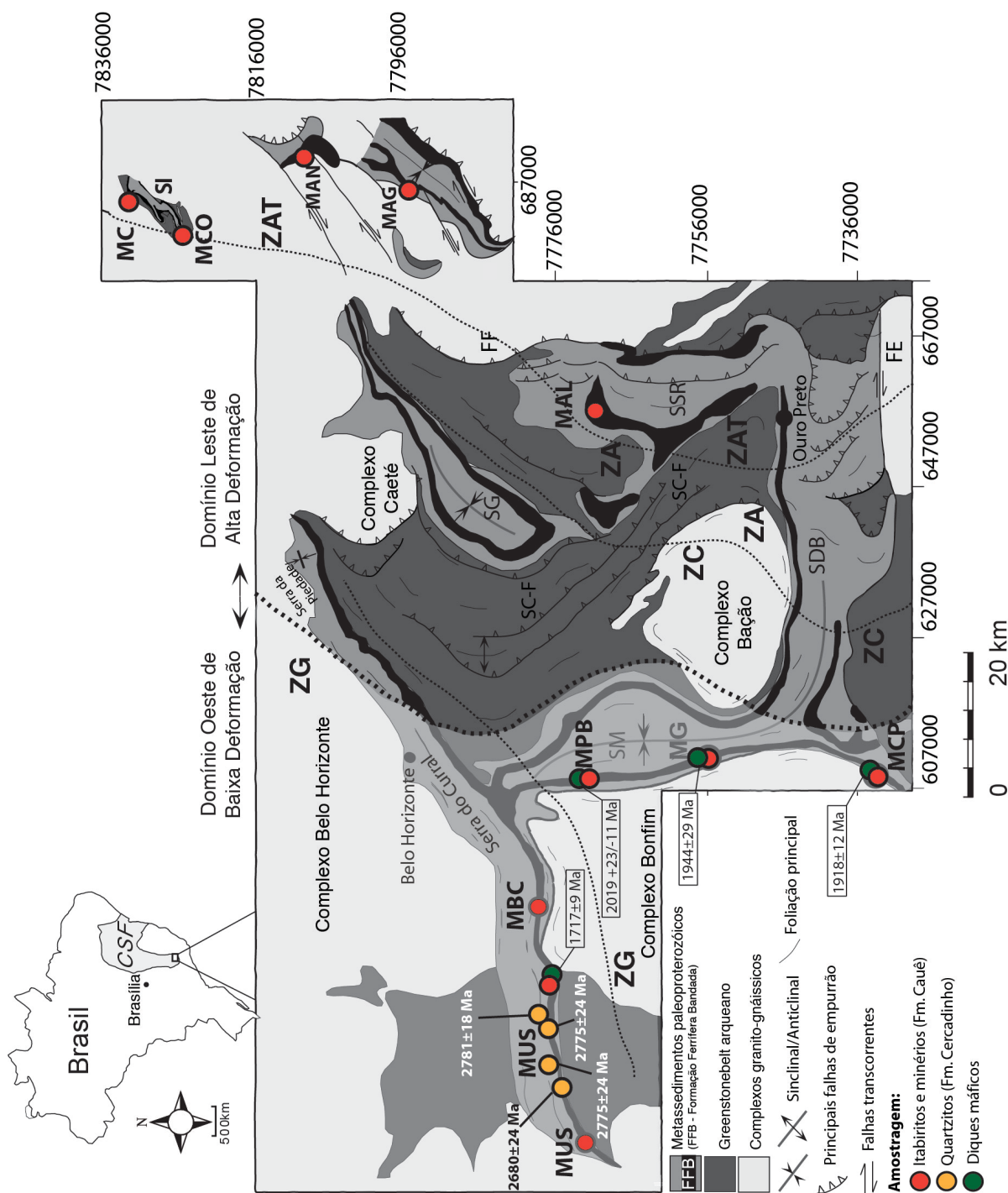


Figura 2.2 - Mapa geológico simplificado do Quadrilátero Ferrífero (modificado de Dorr 1969), mostrando as principais estruturas e unidades estratigráficas. A distribuição das formações ferríferas (FFB) é destacada no mapa. As áreas amostradas encontram-se em destaque, e as cores indicam os objetivos das amostragens, de acordo com a legenda. As idades obtidas nos estudos geocronológicos encontram-se indicadas. Jazidas amostradas: MUS – Usiminas; MBC – Bocaina; MPB – Pau Branco; MG – Várzea do Lopes; MCP – Casa de Pedra; MAL – Alegria; MAG – Morro do Agudo; MAN – Andrade; MCO – Conceição; MC – Cauê. Os domínios de diferente intensidades deformacionais são delimitados de acordo com Rosière et al. (2001). CSF – Cráton São Francisco; SM – Sinclinal Moeda; SDB – Sinclinal Dom Bosco; SG – Sinclinal Gandarela; SSR – Sinclinal Santa Rita; SI – Sinclinório Itabira; SC-F – Sistema Cambotas-Fundão; FF - Front Fazendão; FE – Falha do Engenho. Zonas metamórficas (Pires 1995): ZG – Zona da Grunerita; ZC – Zona da Cummingtonita; ZA – Zona da Antofilita; ZAT – Zona da Antofilita-Tremolita.

O embasamento cristalino na região é constituído predominantemente por gnaisses TTG bandados e migmatizados, de idade arqueana (Noce, 1998). O embasamento teria sido formado entre 3,0 e 2,6 Ga e retrabalhado entre 2,22 – 2,05 Ga durante a orogênese Riacciana (denominação sugerida por Brito Neves (2011), em substituição à previamente denominada orogênese Transamazônica), formando domos que interceptam a sequência supracrustal mais jovem (Machado et al. 1989; Alkmin & Marshak 1998; Figs. 2.1 e 2.2).

O Supergrupo Rio das Velhas é composto por rochas metassedimentares e metavulcânicas de idade arqueana, e encontra-se subdividido nos grupos Nova Lima e Maquiné (Fig. 2.3). O Grupo Nova Lima constitui uma sequência de rochas verdes de idade arqueana (*greenstone belt*), depositada em bacia marginal ativa. Essa unidade é composta por rochas vulcânicas de composição ácida a intermediária (2,77 Ga, Machado et al. 1989), rochas máficas a ultramáficas (basaltos e komatiitos), sedimentos químicos (FFB e rochas carbonáticas) e rochas siliciclásticas (Dorr 1969; Ladeira 1980a, *in* Klein & Ladeira 2000). O Grupo Maquiné, unidade molássica quartzítica/metaconglomerática, é subdividido nas formações Palmital e Casa Forte (Dorr 1969).

O Supergrupo Minas, sequência paleoproterozoica formada por rochas metassedimentares plataformais, encontra-se em contato discordante sobre o Supergrupo Rio das Velhas (Dorr 1969). O mesmo é subdividido em quatro unidades: grupos Caraça, Itabira, Piracicaba e Sabará (Dorr 1969).

O Grupo Caraça corresponde a uma sequência clástica basal, aluvial a deltaica ou marinha rasa, composta por conglomerados e quartzitos, cujos zircões detríticos datados forneceram idade entre 2,59 e 2,56 Ga para a sequência inferior (Renger et al. 1994). O Grupo Caraça é subdividido nas formações Moeda e Batatal.

O Grupo Itabira corresponde à unidade de sedimentação química na Bacia Minas, apresentando contribuição clástica subordinada. Esse grupo é subdividido nas formações Cauê e Gandarela (Dorr 1969). A Formação Cauê, que se apresenta em contato gradacional com a Formação Batatal sotoposta, é a unidade hospedeira do grande volume de FFBs e corpos de minério na região (Figs. 2.2 e 2.3). As FFBs dessa unidade encontram-se metamorfizadas, e são comumente referidas como itabiritos, termo largamente utilizado na literatura geológica do QF, primeiramente definido por Eschwege (1822). Essas apresentam composições mineralógicas distintas, sendo formadas pela alternância entre níveis constituídos por óxidos de ferro (hematita e magnetita) e quartzo (quartzo itabirito), dolomita (itabirito dolomítico) e anfibólio (itabirito anfibolítico) (Rosière & Chemale Jr. 2000; Spier et al.

2007).

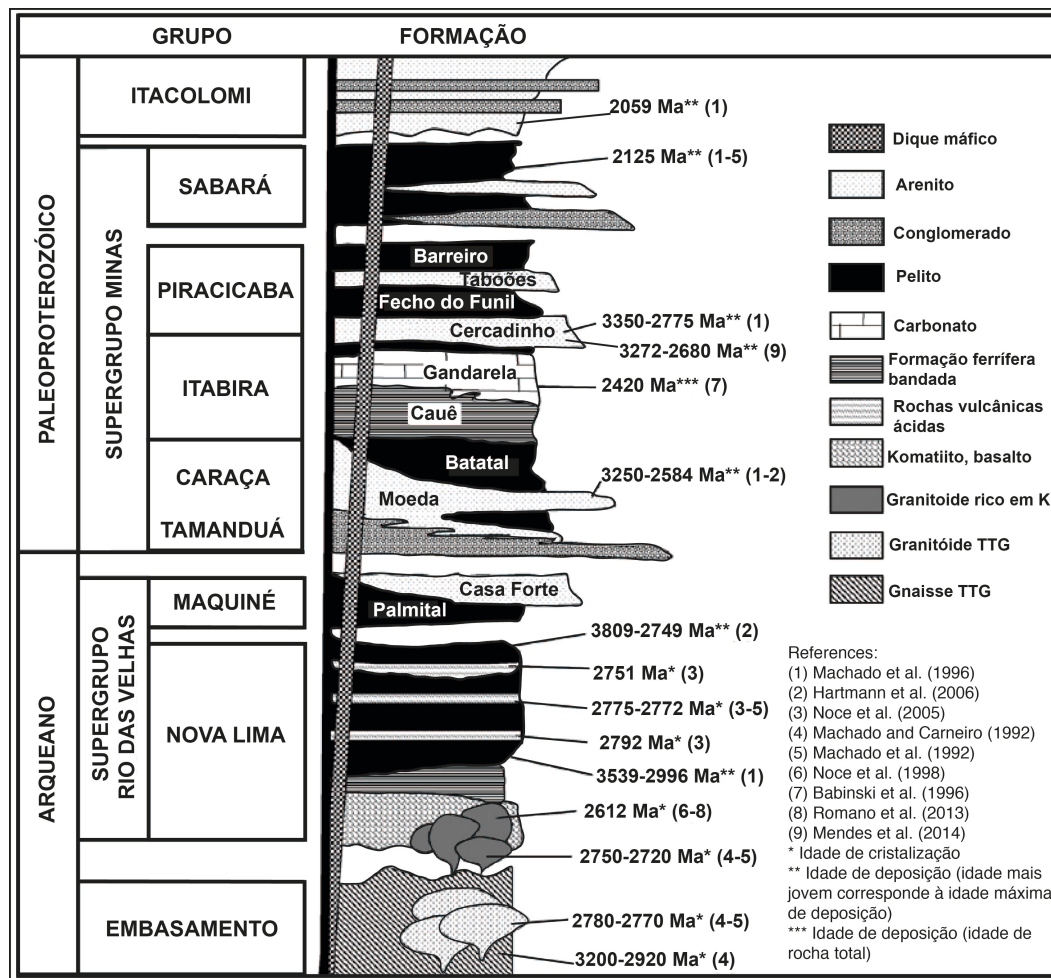


Figura 2.3 – Coluna estratigráfica do Quadrilátero Ferrífero e dados geocronológicos das unidades constituintes. Modificada de Romano et al. (2013).

A Formação Gandarela ocorre em contato gradacional com a Formação Cauê (Dorr 1969). Essa é composta por rochas carbonáticas calcíticas e dolomíticas, com filitos subordinados, metaconglomerados intraformacionais e finas camadas de itabiritos (Dorr 1969). Sua idade de sedimentação é de 2,42 Ga, obtida pelo método Pb-Pb em metacalcário estromatolítico indeformado (Babinski et al. 1995). Com base nessa idade, esses autores propõem uma idade de deposição das FFs em ca. de 2,52 Ga, 100 Ma antes do início da deposição da Formação Gandarela. Essa idade foi proposta considerando-se a idade de sedimentação da Formação Gandarela como a idade máxima para a deposição das FF, juntamente com dados existentes relativos à datação de zircão detrítico da Formação Moeda, e considerando-se a taxa de deposição para rochas sedimentares do Grupo Hamersley, na Austrália (3 m/Ma).

O Grupo Piracicaba, localmente em contato erosivo com o Grupo Itabira, é composto

por rochas sedimentares clásticas (pelíticas e psamíticas) e químicas, constituindo filitos carbonáceos e ferruginosos, dolomitos e FFB (Dorr 1969; Rosière & Chemale Jr. 2000). Sua idade de deposição é balizada pela idade da Formação Gandarela e do Grupo Sabará (2,13 Ga, U-Pb; Machado et al. 1989). É subdividido nas formações Cercadinho, Fecho do Funil, Taboões e Barreiro (Dorr 1969).

O Grupo Sabará encontra-se em discordância erosiva sobre o Grupo Piracicaba, e sua deposição é interpretada como sendo sincrônica à orogênese Riacciana, assim denominada por Brito Neves (2011; Alkmim & Marshak 1998). Esse Grupo consiste de uma sequência *flysch* composta por metagrauvascas, filitos carbonáceos, metadiamicritos, metaconglomerados e rochas metavulcânicas félsicas a intermediárias (Dorr 1969). Machado et al. (1989) propuseram a idade de sedimentação, com base na datação de zircão detrítico em grauvasca, igual ou inferior 2,13 Ga.

O Grupo Itacolomi (Dorr 1969) apresenta-se em contato discordante angular e erosivo sobre o Grupo Sabará. Esse grupo corresponde à unidade mais jovem do QF, sendo interpretada como uma sequência molássica, composta por quartzito, metarcósio e metaconglomerado, contendo seixos de FF. Em sua porção inferior, é descrita a Fácies Santo Antônio, composta por metaconglomerado, quartzito e filito.

Os estudos propostos nesse trabalho foram realizados em rochas provenientes do Supergrupo Minas. Os estudos geoquímicos e de isótopos de ferro foram realizados em itabiritos pertencentes à Fm. Cauê (Figs. 2.2 e 2.3) e em minérios hospedados, e os resultados desses encontram-se no artigo em anexo *Iron isotope and REE+Y composition of the Paleoproterozoic banded iron formations and their related iron ores from the Quadrilátero Ferrífero, Brazil: Implications for their genesis* (Anexo III). Os estudos geocronológicos foram realizados em rochas metassedimentares provenientes da Fm. Cercadinho (Fig. 2.3), e os resultados encontram-se no artigo em anexo *In situ LA-ICPMS U-Pb dating of detrital zircons from the Cercadinho Formation, Minas Supergroup*, de Mendes et al. (2014) (Anexo IV), e os dados geoquímicos e geocronológicos referentes aos diques máficos encontram-se no **Capítulo 6**.

## **2.2 GEOLOGIA ESTRUTURAL, EVOLUÇÃO TECTÔNICA E METAMORFISMO NO QUADRILÁTERO FERRÍFERO**

O Quadrilátero Ferrífero apresenta uma estruturação complexa, marcada pela presença de domos do embasamento arqueano circundados por grandes sinclinais formados por rochas pertencentes ao Supergrupo Minas (Dorr 1969; Chemale Jr. et al. 1994; Alkmim & Marshak 1998). As principais estruturas são os sinclinais Moeda, de direção NW-SE, Dom Bosco, de direção aproximadamente E-W, Santa Rita, Gandarela, João Monlevade, sinclínio de Itabira, de direção NE-SW e o homoclinal Serra do Curral, de direção NE-SW (Fig. 2.1). Os complexos do Bonfim, Bação, Caeté e Belo Horizonte constituem os domos do embasamento arqueano que intrudem as sequências subjacentes (Fig. 2.2).

Grandes falhamentos (Fig. 2.2), associados aos eventos tectônicos Riacciano e Brasileiro, compõem a estruturação regional (Chemale Jr. et al. 1994). O sistema de falhas Cambotas-Fundão constitui-se de falhas de empurrão vergentes para oeste, com direção variável. O sistema de Falhas do Engenho é formado por falhas transcorrentes, de direção aproximada E-W.

Diversos trabalhos contribuíram para o entendimento da evolução tectônica do QF (e.g. Dorr 1969; Marshak & Alkmim 1989; Chemale Jr. et al. 1994; Alkmim & Marshak 1998). Os últimos autores propõem um modelo envolvendo três fases deformacionais. A primeira fase teria sido a responsável pela geração de um cinturão de dobramentos e empurrões de propagação em direção ao *foreland* da bacia, resultante de um evento contraccional relacionado à orogênese Riacciana (2,1 Ga), formando dobras em escala regional e parasíticas de direção NE-SW, com vergência para NW (e.g. Serra do Curral) e zonas de cisalhamento. Na porção oeste do QF, menos afetada pela orogénia mais recente, são descritos diversos empurrões vergentes para noroeste. Essa fase não teria gerado uma deformação significativa (Alkmim & Marshak 1998). A segunda fase estaria relacionada ao colapso orogénico Riacciano (~2 Ga), resultante de uma tectónica extensional regional, sendo responsável pelo soerguimento dos domos granito-gnáissicos arqueanos e consequente formação dos grandes sinclinais (estruturação domo-e-quilha). A terceira fase seria relacionada ao ciclo Brasileiro (0,7-0,45 Ga), sobrepondo estruturas geradas nas fases anteriores (Alkmim & Marshak 1998). Essa fase seria a responsável pela estruturação do Orógeno Araçuaí, cinturão de dobramentos e empurrões vergentes para oeste, o qual bordeja o Cráton São Francisco em seu limite sudeste (Almeida 1977), com geração de falhas (Sistema Cambotas-Fundão), dobras e zonas de cisalhamento indicando transporte regional para oeste e noroeste. Nessa fase, teria ocorrido ainda a reativação de zonas de cisalhamento preexistentes, formando zonas de cisalhamento transpressivas.

O metamorfismo no QF é descrito como sendo dos tipos regional e de contato (Herz 1978). O metamorfismo regional é de baixo grau, variando de fácies xisto verde baixa, na porção oeste da área, aumentando em direção à região leste, onde assume condições de fácies anfíbolito baixa à intermediária (Herz 1978; Pires 1995). Herz (1978) delineou duas isógradas (biotita e estauroлита), separando a região em três zonas principais: clorita, biotita e estauroлита. Essas isógradas foram redefinidas por Pires (1995) em quatro zonas metamórficas (zonas da grunerita, cummingtonita, antofilita e antofilita-tremolita), conforme ilustrado na Figura 2.2, com base nas paragêneses minerais encontradas nas rochas pelíticas e FFs. As condições de metamorfismo regional abrangeram temperaturas entre 300° e 600° C, com pressões estimadas entre 3 e 5 kbar (Pires 1995). O metamorfismo termal é relacionado à fase extensional de colapso orogênico descrita para a área (Marshak & Alkmim 1989), que resultou no soerguimento dos domos do embasamento. Como consequência desse evento, metamorfismo de fácies anfíbolito baixa à intermediária ocorre no contato entre as sequências supracrustais e os domos do embasamento.

De acordo com a polaridade metamórfica (Herz 1978; Pires 1995) e deformacional registrada nas FF do QF, Rosière et al. (2001) distinguiram dois subdomínios estruturais: domínio oeste de baixa deformação e domínio leste de alta deformação (Fig. 2.2). O domínio oeste de baixa deformação, o qual se estende da porção extremo-oeste do QF até o flanco leste do sinclinal Moeda, apresenta estruturas preservadas da primeira fase de deformação. O domínio leste de alta deformação apresenta estruturas mais pervasivas, devido a uma maior influência da tectônica do ciclo Brasileiro.

Com relação às FF, o aumento do metamorfismo está relacionado principalmente ao aumento do tamanho dos cristais de quartzo e hematita (Herz 1978; Pires 1995). Conforme observado por Herz (1978), com o aumento do grau metamórfico a principal mudança que ocorre nas porções enriquecidas em óxidos de ferro é o desenvolvimento da especularita ao longo dos planos de deformação (hematita especular de hábito lamelar).

## **2.3 FORMAÇÃO CAUÊ**

### **2.3.1 Formações ferríferas e gênese do minério de ferro**

As FFB da Fm. Cauê são referidas na literatura como itabiritos, termo esse definido por Eschwege (1822), sendo extensivamente usado no Brasil para FFBs metamorfisadas e

oxidadas, nas quais o quartzo e a hematita apresentam feições de recristalização e a magnetita encontra-se em diferentes estágios de oxidação para hematita.

Os itabiritos são formados predominantemente por óxidos de ferro (hematita, magnetita e martita, a partir da oxidação da magnetita) e quartzo, além de minerais acessórios, como muscovita e estilpnomelano. Os itabiritos são ainda classificados de acordo com seus tipos composicionais principais em (Rosière & Chemale 2000): quartzo itabirito, itabirito dolomítico e itabirito anfíbolítico, nos quais bandas constituídas por óxidos de ferro se alternam com quartzo, dolomita ferroana (podendo apresentar quartzo, siderita e calcita subordinados) e anfíbolios, respectivamente. Os itabiritos anfíbolíticos apresentam ocorrência mais restrita na área, e resultam do metamorfismo dos itabiritos dolomíticos (Rosière et al. 2008).

Um modelo de mineralização primária sob influência de fluidos hidrotermais é proposto para a formação do minério de ferro do QF, sendo que enriquecimento supergênico secundário teria formado minério de ferro residual a partir da lixiviação dos minerais de ganga dos itabiritos (Rosière et al. 2008). A mineralização hidrotermal teria formado os corpos de minério hipogênicos de alto teor hospedados nas FFBS. Os fluidos hidrotermais responsáveis pela mineralização nos diferentes domínios de deformação do QF foram caracterizados com base em características texturais dos minérios e inclusões fluidas em hematita (Rosière & Rios 2004). De acordo com esses autores, o enriquecimento hipogênico teria ocorrido em três estágios durante a orogênese Riacciana.

O primeiro estágio teria ocorrido durante o estágio contraccional inicial da orogênese Riacciana, onde fluidos hidrotermais metamórficos redutores teriam lixiviado sílica e carbonatos e mobilizado o ferro, resultando na formação de corpos de magnetita, veios de óxidos de ferro e corpos de itabirito ricos em ferro. No segundo estágio, fluidos de baixa temperatura e de baixa a média salinidade teriam oxidado a magnetita em hematita, resultando em minérios porosos e maciços (isotrópicos) de trama granular. No último estágio, a formação de hematita tabular e lamelar, predominante no domínio leste de alta deformação, estaria relacionada à presença de fluidos hidrotermais de alta salinidade. A hematita especular teria se cristalizado ao longo de zonas de cisalhamento, locais preferenciais para a percolação de fluidos, sobrecrecendo hematita granoblástica. A mineralização nesse domínio havia sido inicialmente interpretada como sendo resultante da percolação de fluidos em falhas desenvolvidas durante o ciclo Brasileiro (Rosière & Rios 2004). Porém, Rosière et al. (2008) sugeriram que o minério do domínio de alta deformação teria sido formado durante a orogê-

se Riacciana, em níveis crustais mais profundos e a mais altas temperaturas, sendo posteriormente trazido a níveis crustais superiores durante o ciclo Brasileiro.

Processo de enriquecimento supergênico durante o Neógeno teria sido responsável pela formação de corpos de minérios macios e friáveis.

Os corpos de minério de alto teor em ferro são subdivididos de acordo com seus aspectos físicos em minério duro e macio (Rosière et al. 2008). O minério duro apresenta aspecto maciço, bandado ou xistoso. O minério macio, ou friável, apresenta aspecto brechado, ou pulverulento e não apresenta estruturação interna (Rosière et al. 2008).

### 2.3.2 Paragêneses de óxidos de ferro

A composição mineralógica dos itabiritos e minérios é bastante simples, apresentando óxidos de ferro (magnetita, martita e hematita) e silicatos (quartzo e anfibólios) e/ou carbonatos como os constituintes principais. Apesar de não haver uma variedade mineralógica, os óxidos de ferro apresentam características morfológicas distintas, sendo que essas são indicativas dos processos pelos quais as FFBS e os corpos de minérios foram submetidos.

Com relação à magnetita (Fig. 2.4 a, b), a ocorrência mais comum nos itabiritos e minérios é da kenomagnetita, que é uma fase de magnetita deficiente em Fe (Rosière & Chemale Jr. 2000; Rosière et al. 2008), identificada ao microscópio óptico como um mineral rosa. Nesse trabalho, é utilizado apenas o nome genérico do mineral (magnetita). A magnetita ocorre principalmente como relictos, em núcleos de hematita martítica (Fig. 2.4 a) e hematita granoblástica (Fig. 2.4 b). Ocorre ainda como cristais individuais euédricos a subédricos ou formando agregados, em diferentes estágios de transformação para hematita (Fig. 2.4 a, b).

A hematita martítica apresenta aspecto em treliça, herdado da magnetita (Fig. 2.4 c e d). Cristais de hematita que apresentam esse aspecto morfológico são largamente referidos na literatura como martita. Apesar de ‘martita’ representar um termo genético, sinônimo para hematita pseudomórfica produto de uma magnetita inicial por total ou parcial substituição (Morris 2002), esse termo é utilizado nas descrições petrográficas de forma a fazer uma diferenciação entre os tipos de hematita, o qual permite obter uma conotação genética. A hematita forma agregados de cristais anédricos, com bordas irregulares e reentrantes (Fig. 2.4 e, f), agregados granoblásticos (Fig. 2.4 g), com bordas retas, e cristais lamelares (Fig. 2.4 h), com bordas retilíneas e elevada razão axial.

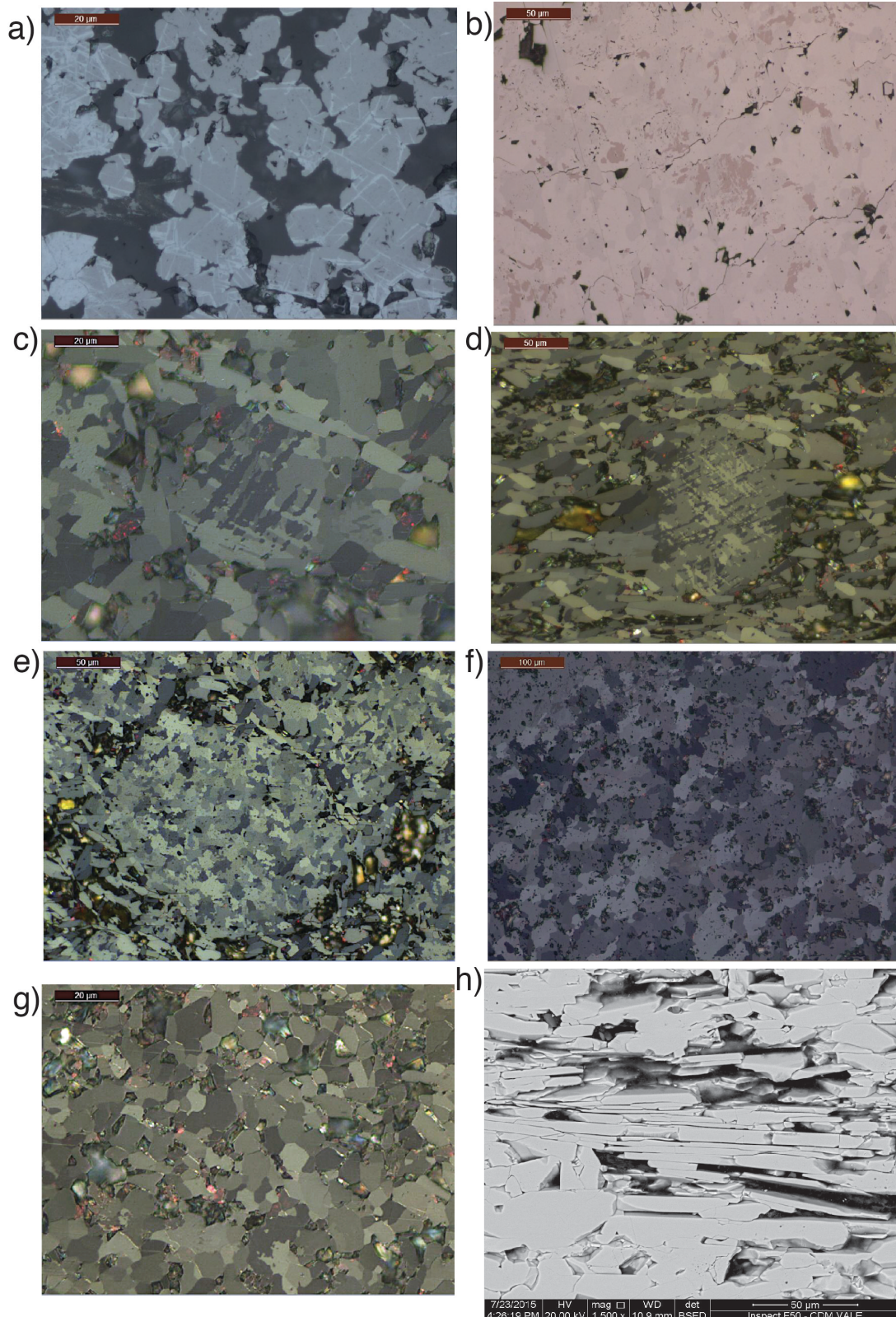


Figura 2.4 – Tipos mineralógicos e morfológicos de óxidos de ferro. a) Cristais de magnetita, em estágio incipiente de martitização. b) Relictos de magnetita em hematita granoblástica. c) e d) Hematita do tipo martita em estágio inicial de recristalização para hematita anédrica e lamelar. e) Agregado formado por hematita anédrica, pseudomorfa da martita. f) Detalhe de agregado hematítico anédrico. g) Agregado formado por hematita granoblástica. h) Hematita lamelar. Luz refletida, nicóis paralelos: a, b; luz refletida, nicóis cruzados: c à g. Imagem eletrônica de elétrons retro-espalhados: h.

A presença dos diferentes tipos de óxidos de ferro nos itabiritos tem relação direta com a história tectono-deformacional no QF. A paragênese dos diferentes tipos de óxidos de ferro permite estabelecer uma sequência de formação/recristalização.

A paragênese inicial, provavelmente formada predominantemente por magnetita, teria sido substituída por martita (Fig 2.4 a, b) através de oxidação durante a orogênese Riachiana (Rosière & Rios 2004; Rosière et al. 2008). Com o aumento do metamorfismo, a martita teria se recristalizado, formando, primeiramente, hematita anédrica (Fig. 2.4 c, d). Ao mesmo tempo, cristais de hematita microlamelar teriam se formado, como resultado da oxidação da magnetita ao longo de seu plano octaédrico, paralelo ao plano basal da hematita (Fig. 2.4 c, d; Lagoeiro 1998; Mendes 2011). Com o aumento do metamorfismo, a hematita anédrica teria se recristalizado para hematita granoblástica (Fig. 2.4 g), e o aumento da intensidade deformacional resultou no desenvolvimento de hematita do tipo lamelar (Fig. 2.4 h) e especularita, cujo crescimento ocorre com o seu eixo maior paralelizado ao plano principal de deformação.

### **2.3.3 Características texturais e microestruturais**

Tanto as amostras de itabiritos quanto as amostras de minério de ferro apresentam características texturais e microestruturais distintas. Nas descrições das rochas, a classificação é feita de acordo com o grau de coesão, podendo ser classificadas como ‘compactas’, quando o grau de coesão é elevado, ou friáveis, com baixo grau de coesão (amostras porosas e pulverulentas). As amostras compactas podem exibir cavidades de dimensões maiores (milimétricas) com preenchimento por quartzo prismático e hematita especular.

Os itabiritos estudados nesse trabalho possuem bandamento definido ou não. São formados por níveis constituídos por óxidos de ferro (magnetita, hematita martítica e hematita), os quais se alternam com níveis formados por quartzo, carbonato ou anfibólio. O bandamento é definido por níveis contínuos a descontínuos, de espessura milimétrica a submilimétrica. Esses níveis podem estar dobrados ou rompidos por microfalhas.

O minério de ferro com textura isotrópica é classificado como maciço. Este contém predominantemente hematita dos tipos anédrica, granular e martita, ocorrendo relictos de magnetita de forma esporádica. O minério com estrutura foliada, caracterizado pela presença de planos de xistosidade, é classificado como minério xistoso. Os planos de foliação são definidos pela orientação preferencial de cristais de hematita lamelar.

Outra característica estrutural comum nas amostras selecionadas é o bandamento definido pela intercalação entre microbandas com diferentes características texturais (Hensler et al. 2014). Esse bandamento é caracterizado pela alternância entre níveis constituídos por óxidos de ferro com texturas maciça e porosa, e pode ainda ser decorrente da variação do tamanho dos cristais de óxidos de ferro nas diferentes bandas.

O minério com estrutura brechada caracteriza-se por apresentar matriz hematítica ou goethítica, com fragmentos de bandas ricas em óxidos de ferro e também fragmentos de óxidos de ferro e quartzo. Esse tipo de minério é, provavelmente, resultante da fragmentação de níveis constituídos por óxidos de ferro durante a percolação de fluidos mineralizadores.

## **2.4 ROCHAS ASSOCIADAS E INTRUSIVAS À FORMAÇÃO CAUÊ**

Além de um estudo mais detalhado sobre a assinatura geoquímica dos itabiritos e corpos de minério e gênese das FFBS da Formação Cauê, no que diz respeito às condições de oxidação do sistema oceano-atmosfera que levaram à sua deposição no Paleoproterozóico, são ainda escassas as informações acerca do período mais preciso de sua deposição. A determinação indireta da idade foi realizada por Babinski et al. (1995), a partir de dados obtidos para estromatólitos não deformados da Fm. Gandarela (2,42 Ga, método Pb-Pb), correspondendo ao limite superior de deposição da Fm. Cauê. Em trabalho mais recente, Cabral et al. (2012) dataram zircões provenientes de um nível de rocha metavulcânica em meio às FFBS, encontrando uma idade de 2,65 Ga (U-Pb por ICP-MS). No entanto, essa idade implica que as FFBS da Fm. Cauê teriam sido depositadas durante o Arqueano, sendo, portanto, mais antigas do que as sequências basais do Supergrupo Minas (idade de 2,58 Ga para a Fm. Moeda; Hartmann et al. 2006), o que não tem sentido geológico no contexto regional conhecido. A idade de mineralização em ferro da Fm. Cauê foi determinada por Rosière et al. (2012) a partir de datação de monazita associada a veios hidrotermais constituídos por hematita (U-Pb por SRIMP), obtendo-se 2,03 Ga para o evento de mineralização.

De forma a realizar uma tentativa de delimitação da idade da Fm. Cauê, contribuindo para os dados geocronológicos já existentes, foram realizadas análises geocronológicas em amostras da Fm. Cercadinho (Fig. 2.3), que localmente apresenta-se em contato direto com a Fm. Cauê, e ainda a datação de rochas máficas intrusivas, as quais truncam a sequência metassedimentar do Supergrupo Minas.

### **2.4.1 Formação Cercadinho**

A Formação Cercadinho, unidade basal do Grupo Piracicaba, corresponde à primeira unidade de sedimentação clástica que se segue à sequência de sedimentação química do Grupo Itabira (Dorr 1969; Fig. 2.3). Essa unidade constitui-se por quartzito e quartzito conglomerático com baixo grau de seleção, podendo apresentar fragmentos líticos, principalmente de quartzito (Fig. 3, Anexo IV).

No local amostrado (setor oeste da Serra do Curral, Complexo Usiminas, Fig. 1, Anexo IV), a Fm. Cercadinho encontra-se em contato direto sob a Fm. Cauê (sequência invertida do homoclinal da Serra do Curral; Sanglard et al. 2014) (Fig. 3b, Anexo IV). No contato entre essas duas unidades, há enriquecimento em óxidos de ferro, o que indica um contato transicional entre essas duas formações. Com o objetivo de obter-se um limite superior para a idade de sedimentação da Fm. Cauê, foram realizados estudos geocronológicos de zircões herdados em amostras da base da Fm. Cercadinho.

### **2.4.2 Rochas máficas intrusivas no Supergrupo Minas**

Rochas máficas intrusivas à sequência supracrustal do Supergrupo Minas são descritas na literatura relativa à evolução tectônica da região (Marshak & Alkmim 1989; Chemale Jr. et al. 2004; Alkmim & Marshak 1998). Esses diques possuem direção aproximada N a NW, e a sua colocação é interpretada como sendo relacionada a eventos extensionais propostos no modelo tectônico evolutivo do QF (Alkmim & Marshak 1998). Esses diques classificam-se como basaltos, diabásios e gabros, exibindo textura porfirítica, com feições metamórficas de intensidades variáveis, além de registro de alteração hidrotermal (saussuritização, sericitização e cloritização; Teixeira 1989).

Estudos geocronológicos referentes a diques máficos do QF permitiram um maior esclarecimento sobre as idades de colocação e associação com eventos tectono-deformacionais descritos para a região (Teixeira 1989; Silva et al. 1995). A partir de idades aparentes obtidas pelo método K-Ar em anfibólio, Teixeira (1989) sugeriu a existência de diferentes períodos de pulsos magmáticos e distúrbios nos sistemas isotópicos das rochas estudadas: 1) a idade de 2,3 Ga estaria relacionada ao principal período de rifteamento no Proterozóico, durante a época de evolução crustal mais significativa no sul do Cráton São Francisco (~2,4-2,0 Ga); 2) as idades em torno de 2,1-2,0 Ga seriam reflexo do metamorfis-

mo relacionado ao Riaciano, interferindo no sistema isotópico desses diques; 3) idades dentro do intervalo de 1,70-1,60 Ga estariam relacionadas ao desenvolvimento do sistema Espinhaço; 4) idades no intervalo de 1,10-1,0 Ga estariam relacionadas a eventos extensionais registrados em outras áreas do Cráton São Francisco, assim como na porção sul do sistema Espinhaço; 5) idades no intervalo entre 0,80-0,57 Ga estariam associadas ao evento Brasileiro.

Com base em dados de U-Pb obtidos em cristais de badeleíta, Silva et al. (1995) reconhecem a existência de três eventos magmáticos responsáveis pela colocação de diques máficos na região, sendo alguns desses coincidentes com os propostos por Teixeira (1989), relacionados a diferentes episódios de tectônica extensional. O primeiro evento, de direção N-S, seria correlacionado à abertura da Bacia Espinhaço, com idade de 1,75 Ga. O segundo pulso ( $906 \pm 2$  Ma, Machado et al. 1989b, in Silva et al. 1995), registrado nas sequências dos Supergrupos Minas e Espinhaço, seria relacionado ao período de extensão crustal dos estágios iniciais do ciclo Brasileiro-Panafricano. O terceiro evento estaria relacionado à quebra do Supercontinente Gondwana no Cretáceo, gerando diques com orientações variadas.

A ocorrência de diques máficos em depósitos de minério de ferro do QF é reconhecida na literatura, tendo os mesmos sido descritos em corpos de minério de diferentes depósitos (Klein & Ladeira 2000; Rosière et al. 2008). Em diversos depósitos, é relatado um relativo enriquecimento em ferro no contato entre a rocha intrusiva e o minério de ferro, ou mesmo enriquecimento no próprio itabirito (comunicação verbal de geólogos das diferentes minas estudadas). Porém, aparentemente, esse enriquecimento é devido à percolação de água superficial através do plano de descontinuidade no contato entre rocha intrusiva e minério (comunicação verbal), sem relação com percolação de fluidos e transferência metálica relacionada à colocação da rocha máfica. Por outro lado, como é descrito na Seção 3.1 do **Capítulo 3**, mudanças texturais podem ocorrer localmente, resultantes do metamorfismo termal no contato entre rocha máfica e itabirito.

Com o intuito de datar as rochas intrusivas aos itabiritos e corpos de minérios, diques máficos foram amostrados nas jazidas estudadas (Fig. 2.2). O estudo geocronológico dessas rochas teve como objetivo realizar uma tentativa de delimitar a idade da mineralização hidrotermal em ferro dos itabiritos da formação Cauê, complementando dado já publicado (2,1 Ga, Rosière et al. 2012), obtido na jazida Esperança. Essa datação teve também como obje-

tivo contribuir para o acervo geocronológico existente no QF, identificando as idades dos pulsos magmáticos e associação desses com os eventos tectônicos descritos para a área

## 2.5 CONTEXTO GEOLÓGICO LOCAL DAS JAZIDAS AMOSTRADAS

As jazidas de minério de ferro onde foram coletadas as amostras analisadas nesse estudo estão inseridas no domínio oeste de baixa deformação do QF (Rosière et al. 2001; Fig. 2.2, Fig. 2.5). Essas jazidas são: (i) complexo minerador Usiminas, o qual engloba as minas Leste, Central e Oeste, localizado na porção oeste da Serra do Curral; minas (ii) Pau Branco, (iii) Várzea do Lopes, (iv) Casa de Pedra, que localizam-se no flanco leste do Sinclinal Moeda (Fig. 2.2). Foram estudadas ainda amostras provenientes do domínio leste de alta deformação (Rosière et al. 2001; Fig. 2.2), com o objetivo de fazer uma análise comparativa entre as assinaturas geoquímicas dos itabiritos e minérios em diferentes contextos tectono-metamórficos. A descrição do contexto geológico local de cada jazida amostrada encontra-se a seguir.

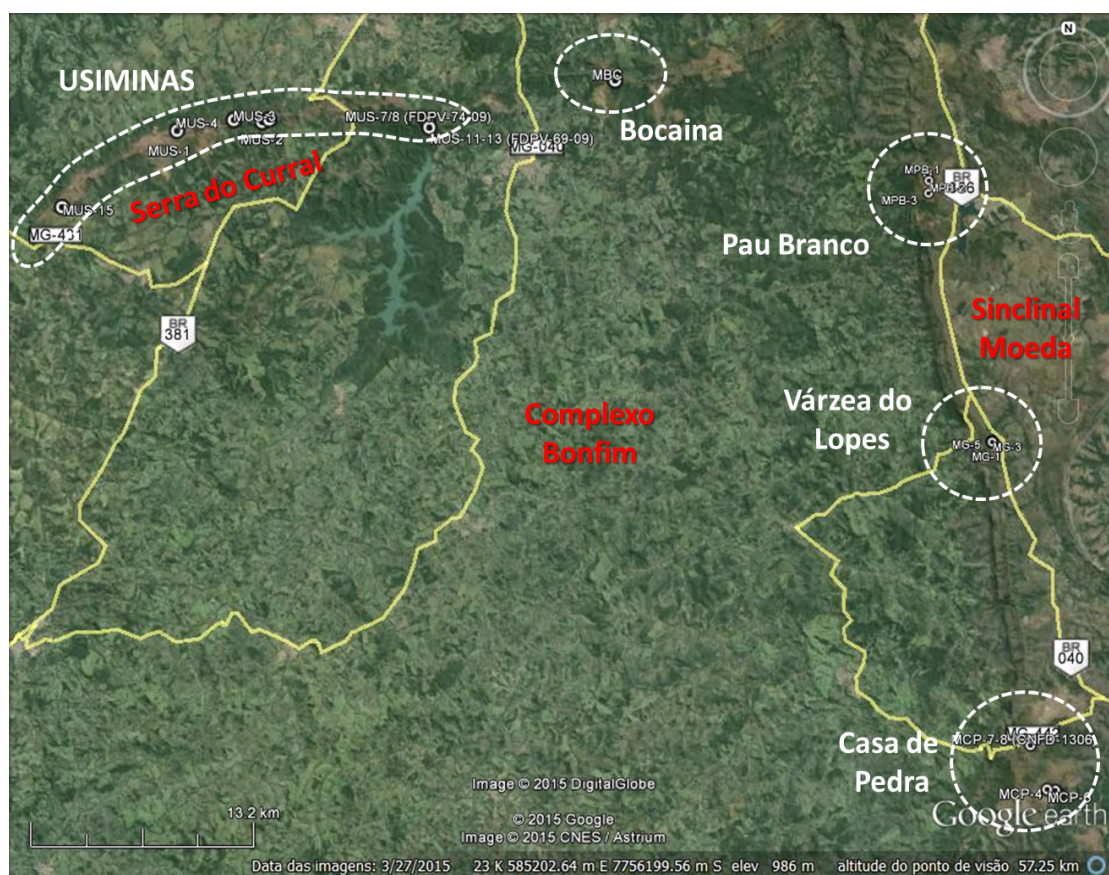


Figura 2.5 – Imagem de satélite com a localização das jazidas estudadas e pontos amostrados. Fonte: Google Earth.

### 2.5.1 Usiminas

O complexo minerador Usiminas localiza-se na extremidade oeste da Serra do Curral (Fig. 2.2, Fig. 2.6), na região com menor intensidade deformacional no QF, apresentando rochas metamorfasadas em fácies xisto-verde baixa (Hensler et al. 2014). Esse complexo é formado pelos corpos de minério Oeste, Central e Leste. As rochas hospedeiras desses corpos de minério são itabiritos quartzosos e dolomíticos. A Formação Cercadinho apresenta uma boa exposição no depósito, estando em contato direto com a Formação Cauê em algumas exposições na mina (Fig. 2.7; Fig. 3, Anexo IV). A Formação Cercadinho é constituída por quartzitos e quartzitos conglomeráticos.

Os corpos de minério de alto teor (> 64%; Sanglard et al. 2014) apresentam controle estrutural em zonas de charneira de dobras e falhas reversas sincrônicas ao dobramento relacionado à orogênese Riacciana, além de ocorrerem em zonas de cisalhamento. O minério de ferro também ocorre como veios magnetíticos maciços, que truncam a Fm. Cauê e rochas do Grupo Piracicaba (Sanglard et al. 2014). Minério de ferro friável ocorre como produto de supergênese sobre os itabiritos, e apresentam coloração ocre quando desenvolvidos sobre o itabirito dolomítico.

Diques de rocha máfica (gabro e diabásio) foram mapeados truncando toda a sequência metassedimentar do Supergrupo Minas (em mapeamento interno realizado por contrato pela empresa). O corpo principal é conhecido como Pau de Vinho (Fig. 2.7).

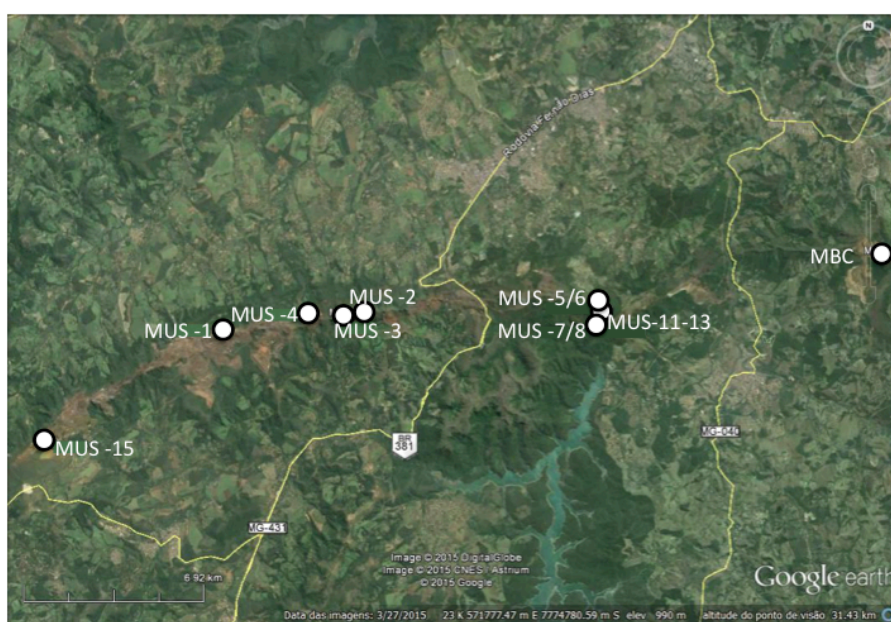


Figura 2.6 – Localização dos pontos amostrados no complexo Usiminas. Fonte: Google Earth.

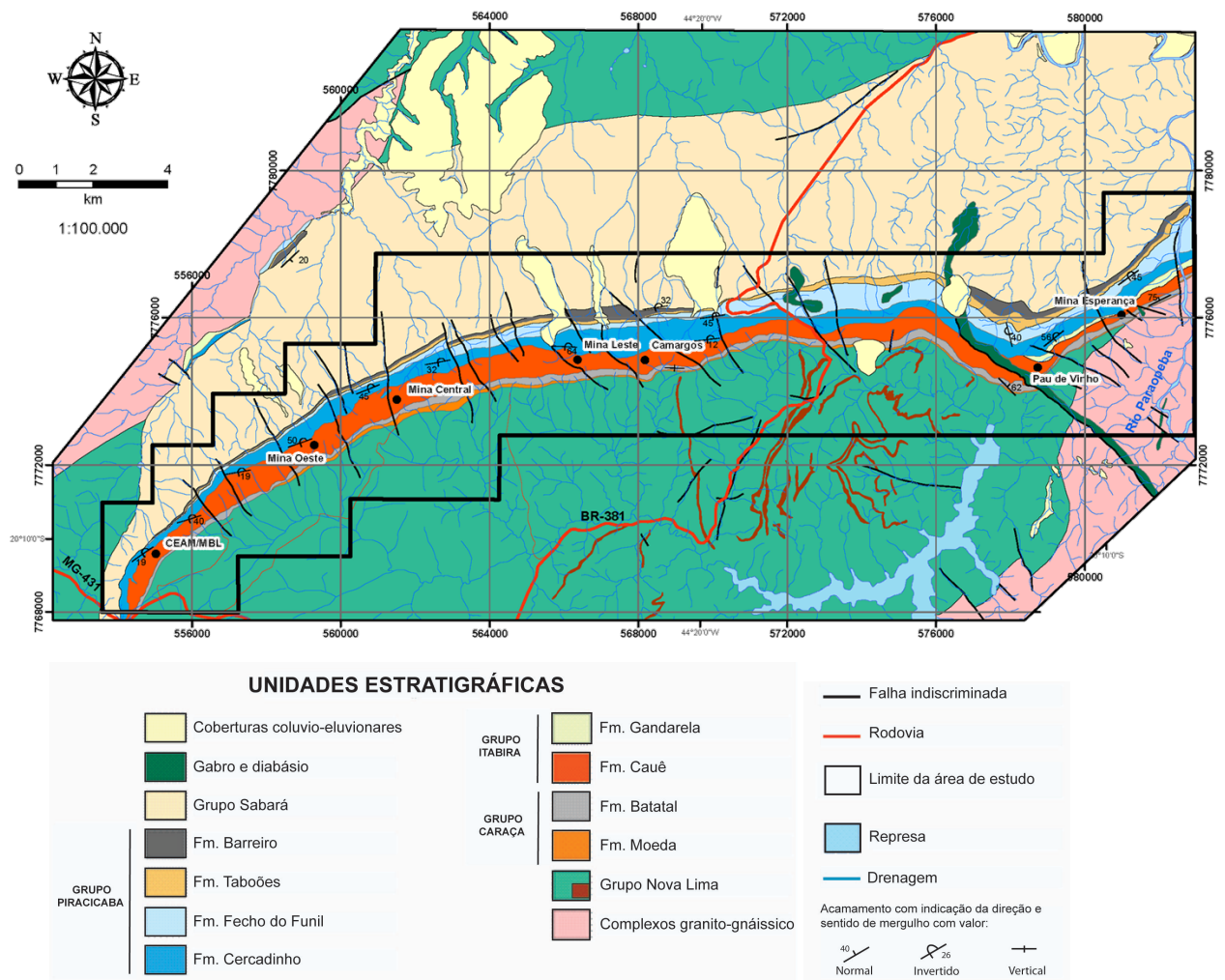


Figura 2.7 – Mapa geológico do segmento oeste da Serra do Curral (modificado de Sanglard 2013).

### 2.5.2 Mina Pau Branco

A Mina Pau Branco (Fig. 2.8, Fig. 2.9), localizada no flanco oeste do Sinclinal Moeda (Fig. 2.2, Fig. 2.5), apresenta exposições de quartzito da Fm. Moeda, filitos da Fm. Bataatal e itabirito da Fm. Cauê (Hensler et al. 2014). Quartzito itabirito constitui o principal litotipo, o qual apresenta-se localmente intercalado com itabirito dolomítico.

A estruturação na região da mina caracteriza-se por dobras intrafoliares apertadas a dobras isoclinais, cujos eixos orientam-se de NW-SE a NNE-SSE, sendo que uma segunda geração de dobras caracteriza-se por estruturas mais abertas, de média a grande escala (Hensler et al. 2014).

Os itabiritos hospedam corpos de minério de alto teor, variando de 45% (itabirito rico, de acordo com a nomenclatura da mina) a 70% de ferro. Os minérios de alto teor formam corpos concordantes ao bandamento, com direção N-S e vergentes para oeste (Hensler

et al. 2014). O minério pode ser do tipo compacto, de origem hidrotermal, formando corpos lenticulares, com 64-70% em ferro, ou friável, de origem supergênica, com teor em ferro variando entre 58 e 64% (informações fornecidas por geólogos da empresa). Hematita especular ocorre em zonas de cisalhamento, formando veios monominerálicos hidrotermais ou associados a quartzo, os quais truncam os corpos de minério e rochas encaixantes.

Rocha máfica trunca a sequência, formando diques de espessuras métricas (Fig. 2.8 e Fig. 3.6 a). Esses encontram-se, localmente, enriquecidos em óxidos de ferro, e encontram-se em avançado estágio de intemperismo nas exposições na área da mina.

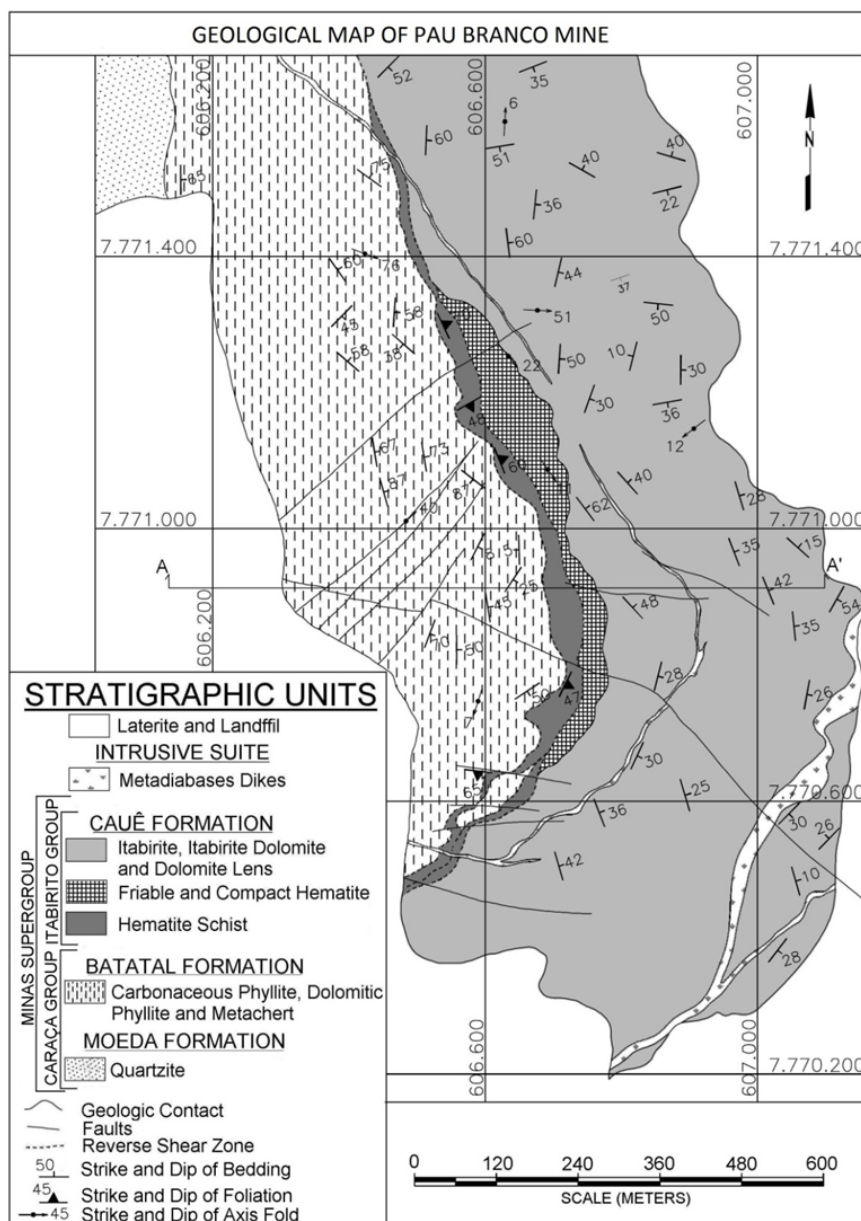


Figura 2.8 – Mapa geológico da Mina de Pau Branco (Sabatini Jr., in Rosière et al. 2013).



Figura 2.9 – Localização dos pontos amostrados em afloramento na Mina Pau Branco. As outras amostras foram coletadas em testemunhos de sondagem. Fonte: Google Earth.

### 2.5.3 Mina Várzea do Lopes

A Mina Várzea do Lopes localiza-se no flanco oeste do Sinclinal Moeda (Fig. 2.5, Fig. 2.10). Na área da cava da mina, os itabiritos consistem em quartzo itabiritos da Fm. Cauê (45-62% em ferro) e itabiritos anfibolítico, dolomítico e quartzoso da Fm. Gandarela.

O minério hipogênico compacto apresenta alto teor, variando entre 64% a 67%. A mineralização hipogênica apresenta controle estrutural por zona de cisalhamento subvertical, de orientação aproximada N10W, formando minério com estrutura foliada. Ocorre ainda minério friável de origem supergênica, com teores em ferro dentro da faixa do minério hipogênico.

Rocha máfica intercepta o minério de ferro em Várzea do Lopes. Essa ocorre paralela à zona de cisalhamento, resultando em mudanças texturais no contato com o minério, que adquire estrutura maciça (**Capítulo 3**, seção 3.1.3)

Veios formados por hematita especular, monominerálicos ou associados a veios de quartzo, truncam o corpo de minério.



Figura 2.10 – Localização dos pontos amostrados em afloramento na Mina Várzea do Lopes. Fonte: Google Earth.

## 2.5.4 Mina de Casa de Pedra

A Mina Casa de Pedra localiza-se ao sul do Sinclinal Moeda, na região de confluência com o Sinclinal Dom Bosco (Figs. 2.2 e 2.5). Ocorrem na mina quartzo itabiritos, predominantemente, e itabiritos dolomíticos e anfibolíticos, de forma subordinada.

Existem três corpos de minério de ferro mapeados na área: Principal, Oeste e Norte (Fig. 2.11, Fig. 2.12). O minério apresenta texturas variadas, podendo ser maciço, bandado e brechado. Os corpos de minério hipogênico apresentam controle estrutural por falhas de empurrão, em zonas de charneira de dobras reclinadas, geralmente circundados por minério friável (Rosière et al. 2008)

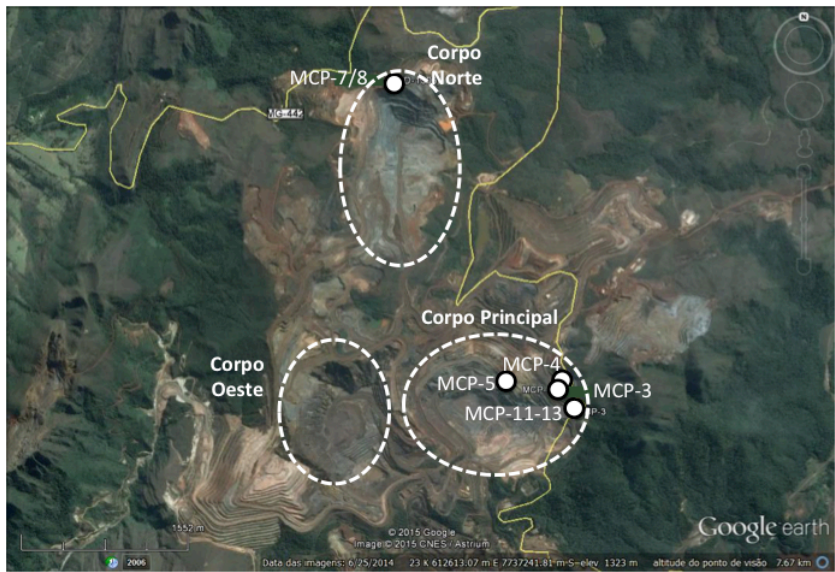


Figura 2.11 – Localização dos pontos amostrados (aflorentos e testemunhos de sondagem). Fonte: Google Earth.

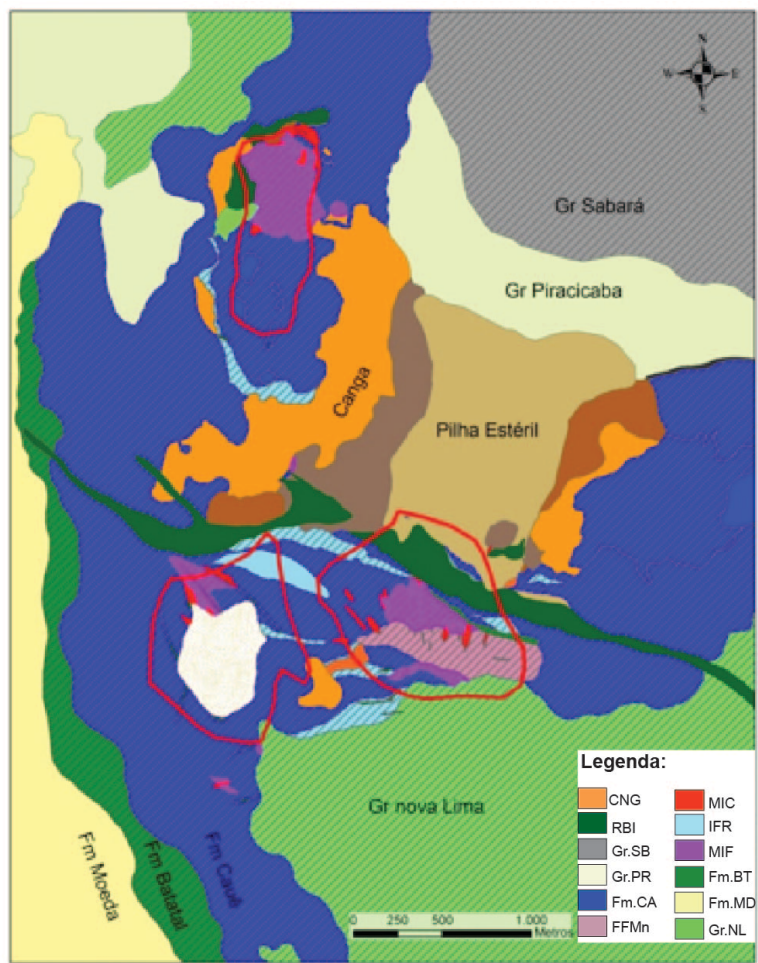


Figura 2.12 – Mapa litológico simplificado da Mina Casa de Pedra (mapa fornecido pela equipe de geologia da mina). Legenda: CNG - Canga; RBI - Rocha básica intrusiva; Gr.SB - Grupo Sabará; Gr. PR - Grupo Piracicaba; Fm. CA - Formação Cauê; FFMn - Filito Friável Manganífero; MIC - minério compacto; IFR - itabirito friável; MIF – minério friável; Fm.BT - Formação Batatal; Fm.MD - Fm. Moeda; Gr.NL – Grupo Nova Lima.

A sequência metassedimentar do Supergrupo Minas ocorre bem representada na região, com exceção da Fm. Gandarela (Fig. 2.12). Há ocorrências locais de rochas pertencentes ao Supergrupo Rio das Velhas (Fig. 2.12). Diques de rocha máfica, de espessura até métrica, truncam a sequência metassedimentar, a norte dos corpos Principal e Oeste e a norte do Corpo Norte (Fig. 2.12).

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 AMOSTRAGEM**

Foram coletadas setenta e três amostras nos depósitos selecionados. A amostragem foi realizada seguindo-se os seguintes critérios:

- Amostragem de exemplares de itabirito e minério de ferro hipogênico em diferentes jazidas localizadas no QF (Fig. 2.2), de forma a realizar uma caracterização geoquímica e de isótopos de ferro de minérios e protominérios;
- Amostragem de rochas detríticas pertencentes ao Grupo Piracicaba, com o objetivo de delimitar a idade de deposição da Formação Cauê;
- Amostragem de diques máficos encaixados tanto em itabiritos quanto em corpos de minério de ferro para análises geocronológicas;
- Seleção de amostras no contato entre dique máfico e itabiritos e corpos de minério, de forma a avaliar as variações macroscópicas observadas e possíveis variações na assinatura geoquímica dessas amostras.

As amostras foram coletadas em afloramentos dentro das áreas das jazidas e em intervalos determinados de testemunhos de sondagem pré-selecionados disponibilizados, com base em descrições litológicas realizadas pela equipe de geólogos de cada mina. A amostragem em campo foi realizada seguindo mapas geológicos locais e com a orientação de geólogos das próprias minas, os quais tinham conhecimento das características mais representativas de itabiritos e minérios, e também das ocorrências de interesse para esse trabalho. As amostras de itabiritos e minérios selecionadas são compactas, e encontram-se preservadas de alteração intempérica, de forma que a assinatura geoquímica dos exemplares reflita as características primárias dessas rochas, foco de interesse nesse trabalho.

As amostras selecionadas para análises geocronológicas em zircões foram coletadas em intervalos de testemunhos de sondagem e em afloramentos, uma vez que não foi possível realizar amostragem dessas rochas em testemunhos de sondagem em todas as minas. Amostras intemperizadas foram coletadas em afloramento nas minas Pau Branco e Várzea do Lopes.

A relação das amostras coletadas encontra-se listada na tabela do Anexo I, a qual apresenta uma breve descrição macroscópica e as análises realizadas em cada amostra.

### 3.1.1 Amostragem no complexo Usiminas

Rochas clásticas (quartzito e quartzito conglomerático) da Fm. Cercadinho, itabiritos, minério de ferro e rochas máficas intrusivas foram amostradas em afloramentos e testemunhos de sondagem nas áreas do complexo Usiminas.

Cerca de 20 kg de amostras de quartzito conglomerático foram coletadas em afloramentos para realização de análises geocronológicas de zircões detriticos. Essas foram coletadas na base da sequência, próximo ao contato com a Fm. Cauê. Os critérios de amostragem e as descrições dessas amostras encontram-se no artigo do Anexo IV.

As rochas máficas provenientes do dique ‘Pau de Vinho’ foram amostradas em testemunhos de sondagem. Os diques amostrados possuem conteúdo variável de feldspato e anfibólio, apresentando granulação média a grossa (Fig. 3.1). Caracterizam-se por seu aspecto isotrópico, apresentando estrutura maciça.

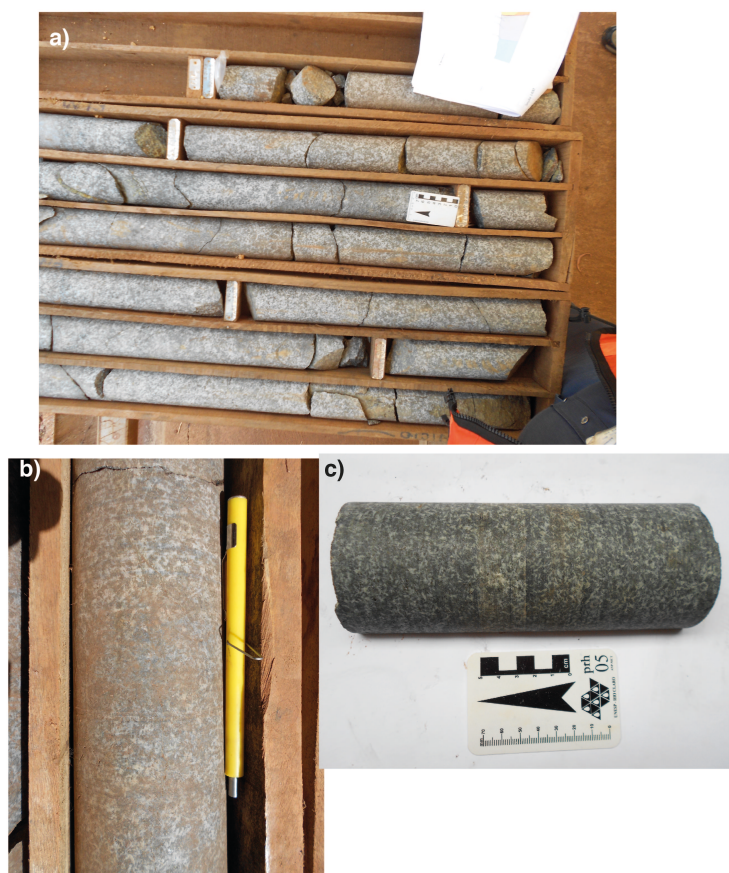


Figura 3.1 – Intervalos de testemunhos de sondagem constituídos por rocha máfica (corpo Pau de Vinho). a) MUS-05. b) MUS-06. c) MUS-09.

Amostras de itabirito e de minério de ferro foram selecionadas tanto em afloramento quanto em testemunhos de sondagem (Fig. 3.2, Fig. 3.3, Fig. 3.4). Uma amostra de itabirito foi coletada em afloramento localizado na porção mais ocidental da Serra do Curral (Fig. 3.2), caracterizada por menor intensidade deformacional no QF (Rosière et al. 2001).



Figura 3.2 – Itabirito amostrado na porção extremo-oeste da Serra do Curral.

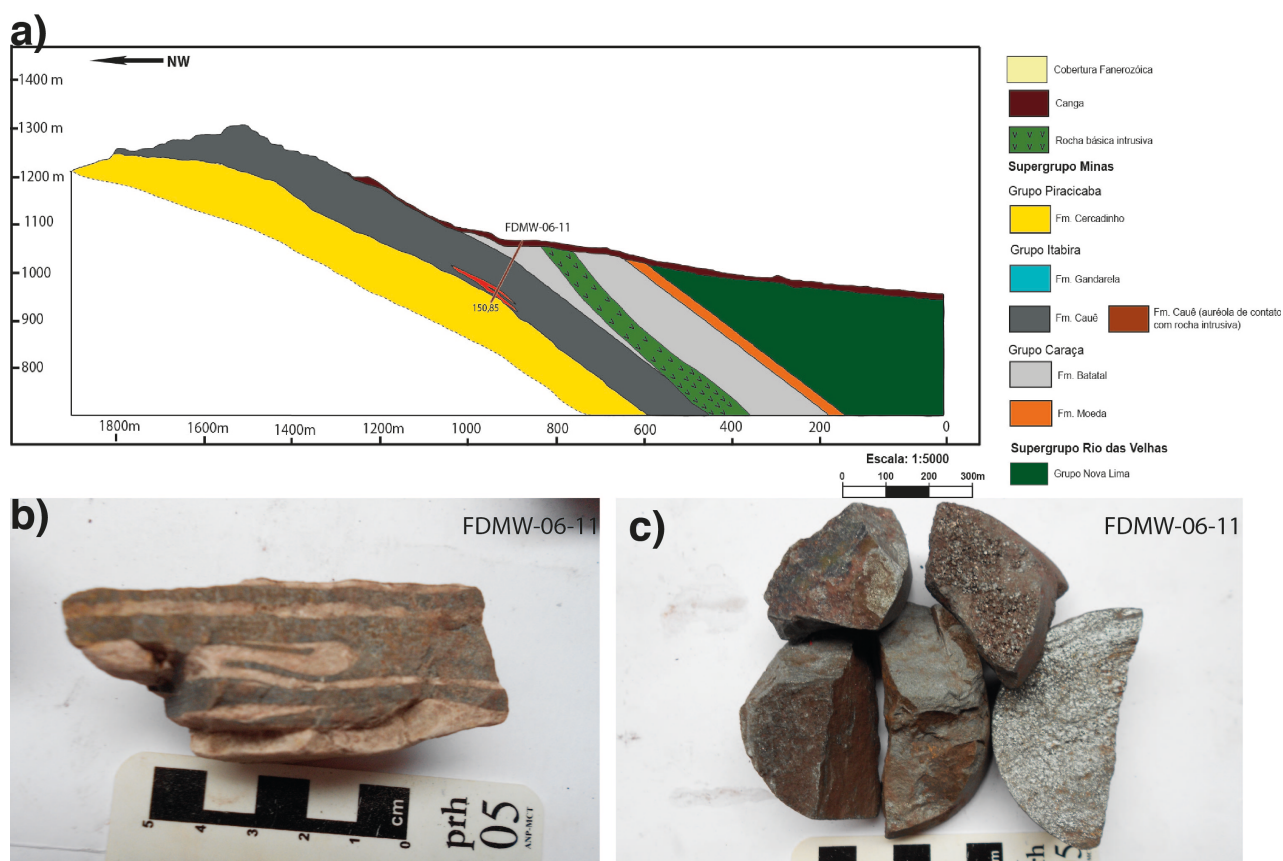


Figura 3.3 - Amostras de itabirito e minério de ferro selecionadas na jazida Usiminas. a) Perfil geológico NW-SW, com a indicação de um dos testemunhos de sondagem amostrados. b) Itabirite e c) minério de ferro amostrados no testemunho (a), apresentando mineralização em ferro em meio ao quartzo itabirite. Seção geológica fornecida pela Usiminas

As outras amostras foram selecionadas a partir de intervalos determinados de testemunhos de sondagem (Fig. 3.3, Fig. 3.4). Amostras de quartzo itabirito e minério de ferro compacto foram selecionadas a partir de um mesmo testemunho (Fig. 3.3), no qual há uma zona de enriquecimento em ferro, formando corpo de minério de estrutura maciça (Fig. 3.3 c) com dimensão métrica (Fig. 3.3 a).

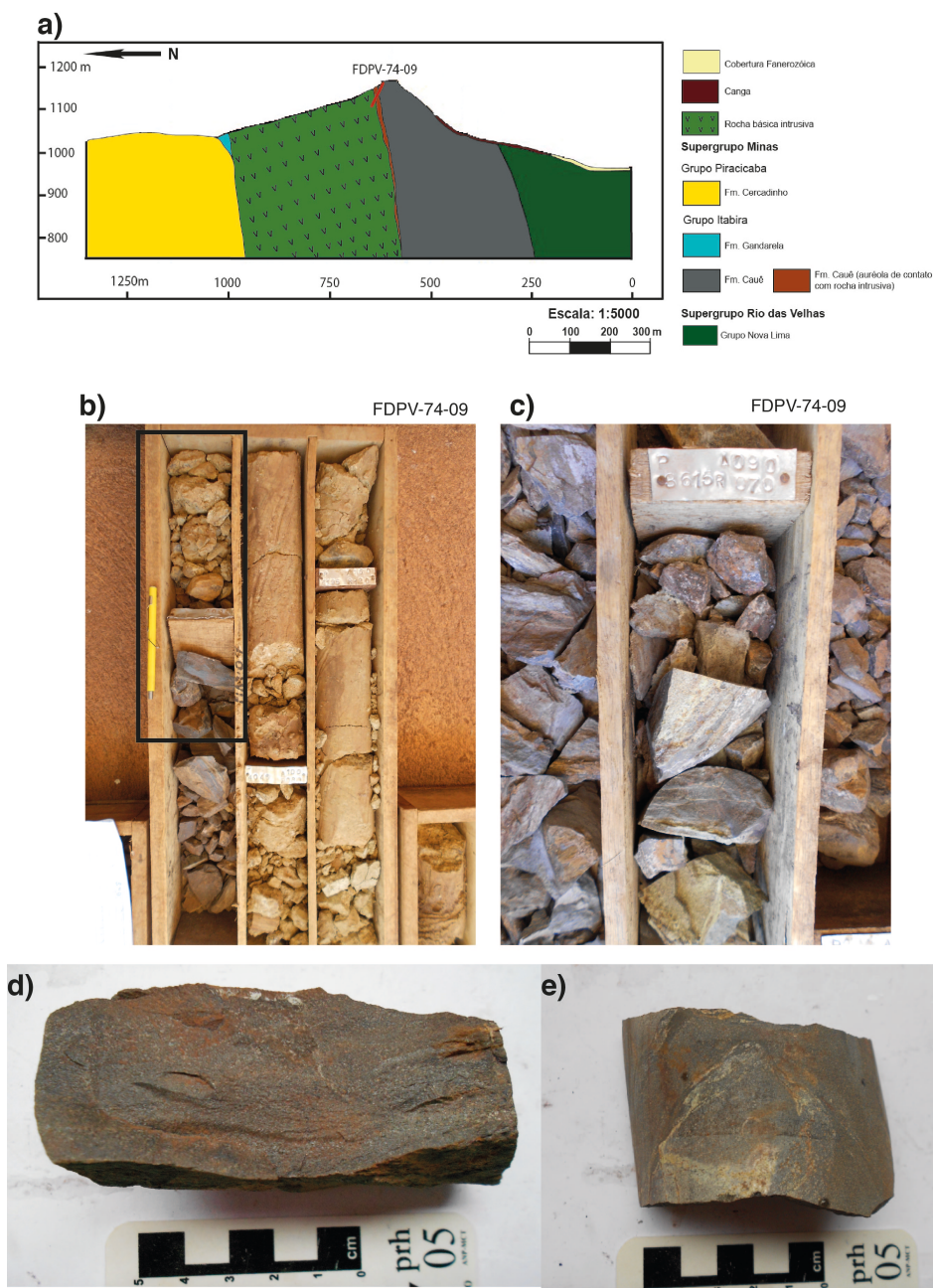


Figura 3.4- Amostras de itabirito selecionadas na jazida Usiminas. a) Perfil geológico N-S, com a indicação de um dos testemunhos de sondagem amostrados. Observa-se na interpretação da seção uma auréola de contato entre o itabirito e a rocha máfica intrusiva. b) Contato entre itabirito e rocha máfica. Há um aparente enriquecimento em óxidos de ferro no itabirito. c) Intervalo em posição mais distante ao contato (profundidade de 36,15 m, 3,3 m do contato). d) Intervalo amostrado no contato (em b). e) Intervalo do itabirito amostrado em posição mais afastada do contato (em c). Seção geológica fornecida pela Usiminas.

Itabirito em contato com rocha máfica foi amostrado no testemunho ilustrado na Figura 3.4. No contato entre essas rochas ocorre um aparente enriquecimento em ferro (Fig. 3.4 a, b, d), o qual foi identificado como uma aureóla de contato através da interpretação do intervalo do testemunho (equipe de geologia da Usiminas; Fig. 3.4 a). No contato com a rocha máfica, o itabirito possui um aparente enriquecimento em ferro (Fig. 3.4 d, e), apresentando magnetismo pronunciado, relacionado ao conteúdo em magnetita. O itabirito exibe estrutura maciça (Fig. 3.4 d) a bandada, com bandamento irregular (Fig. 3.4 e).

### 3.1.2 Amostragem na jazida Pau Branco

Foram selecionadas amostras de itabirito e rocha máfica em intervalos de testemunhos de sondagem (Fig. 3.5) e amostras de minério de ferro, specularita e rocha máfica (Fig. 3.6) em afloramentos dentro da área da mina.

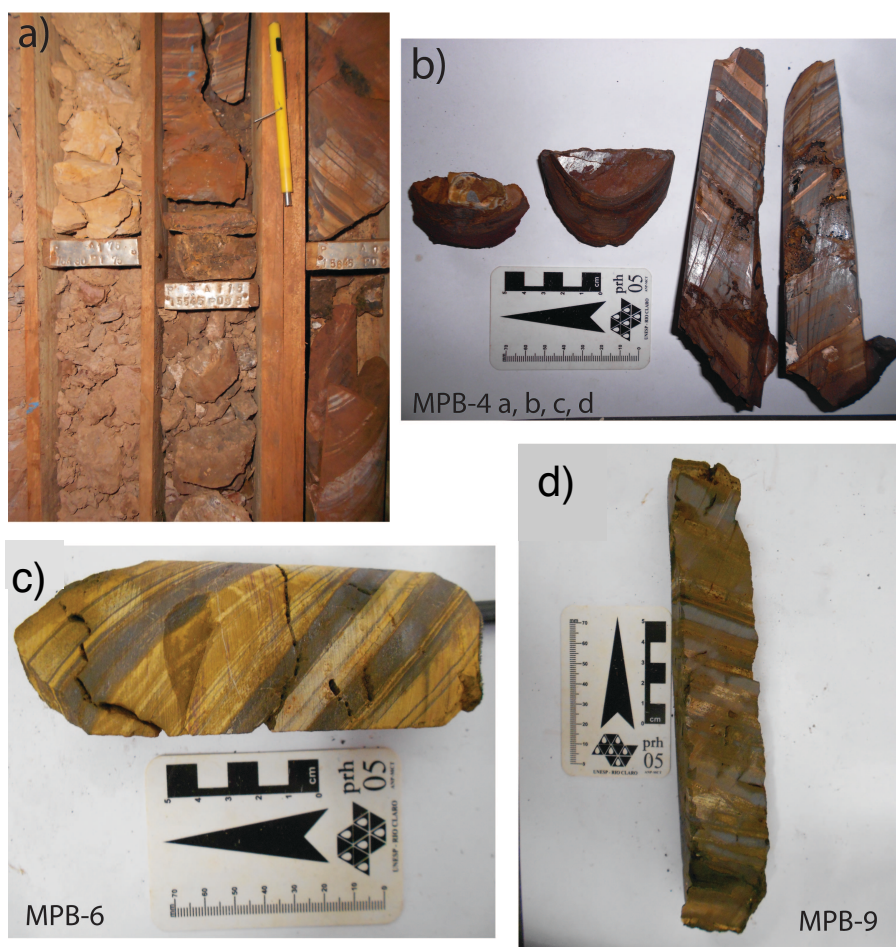


Figura 3.5 – Amostras de itabirito selecionadas em testemunhos de sondagem. a) Contato entre rocha máfica intemperizada e quartzo itabirito. b) Sequência do intervalo do itabirito em contato com a rocha máfica (a), com aparente enriquecimento em ferro no contato. c) e d) Amostras de quartzo itabirito.

As amostras de itabirito caracterizam-se pela intercalação entre níveis constituídos por óxidos de ferro, com algum conteúdo em magnetita, e níveis de quartzo, apresentando espessura milimétrica (Fig. 3.5). Em amostra próxima ao contato com rocha máfica (Fig. 3.5 a, b), o itabirito apresenta aparente enriquecimento em ferro, com aumento do conteúdo em magnetita com relação às porções mais afastadas do contato, onde há diminuição do conteúdo em ferro e preservação do bandamento original. Ocorre ainda venulação especularítica próxima a esse contato.

As amostras de minério de ferro hipogênico selecionadas (Fig. 3.6) apresentam características variáveis, podendo apresentar estrutura maciça ou bandada. O minério maciço caracteriza-se por uma estrutura isotrópica. Minério bandado caracteriza-se pela intercalação entre níveis hematíticos maciços e porosos.

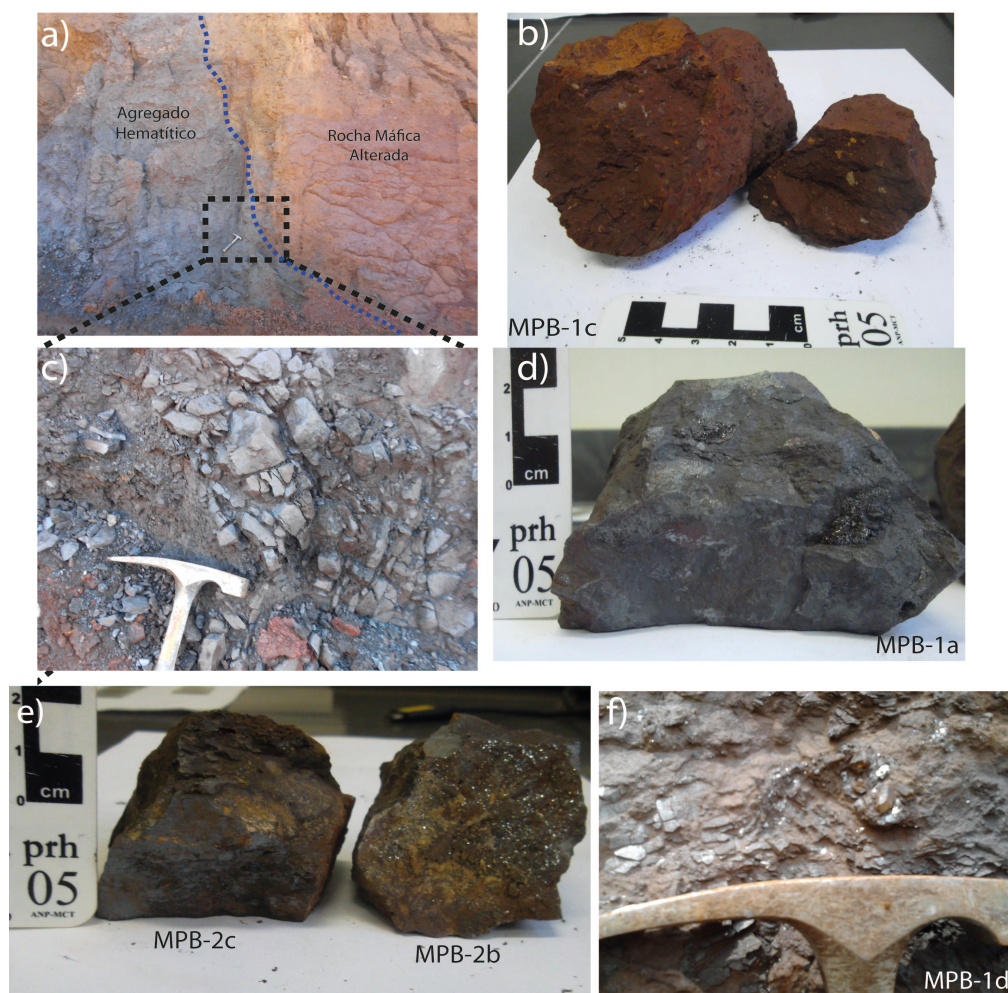


Figura 3.6 – Amostras de rocha máfica, minério de ferro e especularita. a) Contato entre rocha máfica e minério de ferro maciço a bandado. b) Amostra de rocha máfica intemperizada, enriquecida em ferro. c) e d) Minério maciço/bandado amostrado no contato com rocha máfica. e) Amostras de minério maciço. f) Veio especularítico, com cristal de quartzo prismático associado.

Amostras de specularita foram selecionadas em diferentes áreas da mina. Os veios specularíticos representam feições tardias, interceptando corpos de minério. Uma amostra foi selecionada próximo ao contato com a rocha máfica, apresentando cristal de quartzo prismático associado (Fig. 3.6 f).

Rochas máficas que truncam a sequência de itabiritos e minério de ferro foram amostradas em testemunho de sondagem e afloramento (Fig. 3.6 b). A amostra selecionada em testemunho de sondagem tem granulação fina a média, com conteúdo variável de anfíbólio e feldspato. A amostra coletada em afloramento apresenta-se em avançado estágio de intemperismo, não sendo possível observar a composição mineralógica inicial.

### 3.1.3 Amostragem na jazida Várzea do Lopes

Na jazida Várzea do Lopes (Fig. 2.2; Fig. 3.7), o minério caracteriza-se por uma variação em suas feições texturais, devido à influência de deformação local (zonas de cisalhamento) e colocação de rocha intrusiva de composição máfica (segundo informações de geólogos da mina, com base em descrição de testemunho de sondagem não disponibilizado) (Fig. 3.7 c).

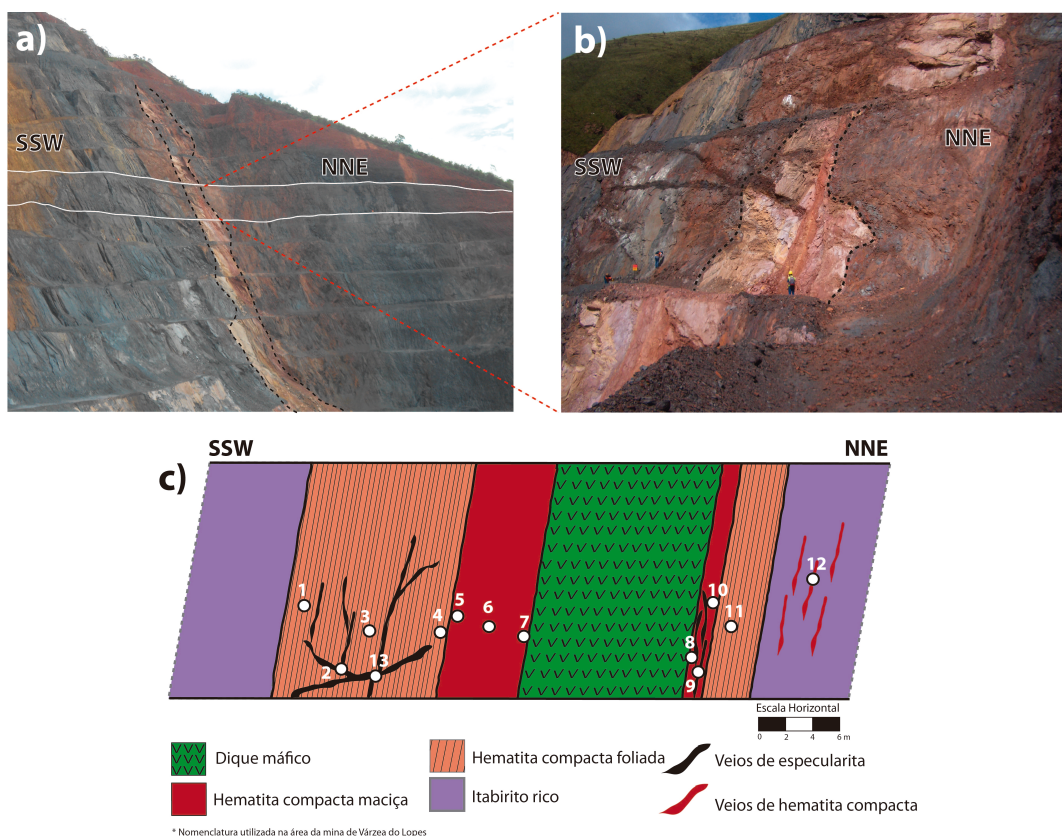
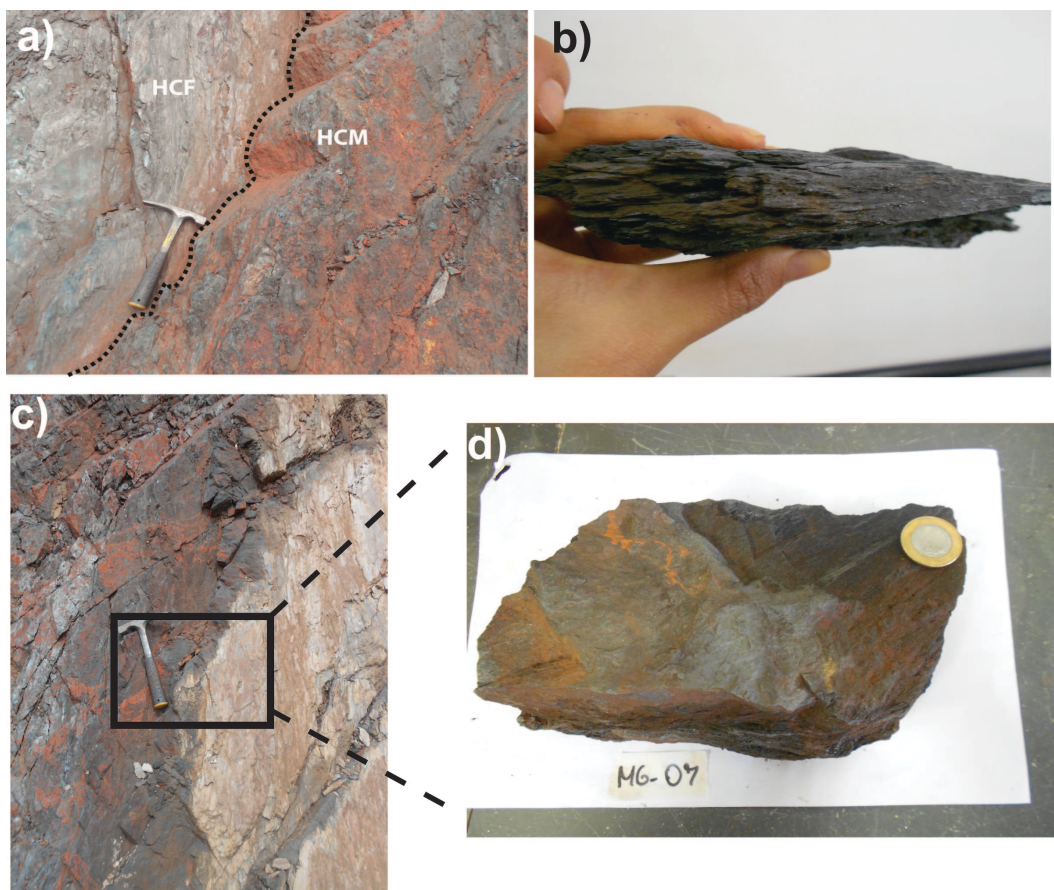


Figura 3.7 – a) Vista panorâmica da área da cava da mina de Várzea do Lopes. Em destaque, o banco 1350, onde foi feita a amostragem. b) Imagem geral do perfil amostrado, com destaque para a rocha intrusiva máfica. c) Perfil esquemático representativo dos tipos de minério aflorantes ao longo do perfil amostrado, com a localização aproximada das amostras coletadas.

A estrutura do minério varia de foliada, dentro da faixa de influência da zona de cisalhamento (Fig. 3.8 a e b), a maciça compacta (Fig. 3.8 c à f), no contato com dique máfico. Essa variação estrutural ocorre ao longo de ambos os planos de contato entre dique e minério (Fig. 3.8 e). As amostras de minérios foram coletadas ao longo do perfil, englobando essas diferentes características texturais e estruturais.

Itabirito e rocha intrusiva em contato com o minério foram também amostrados, além de agregados formados por specularita, que ocorrem como veios tardios monominerálicos, centimétricos, truncando o minério de ferro (Fig. 3.9), ou em associação a veio de quartzo de espessura métrica, o qual trunca o itabirito (em local da mina não associada ao perfil amostrado).



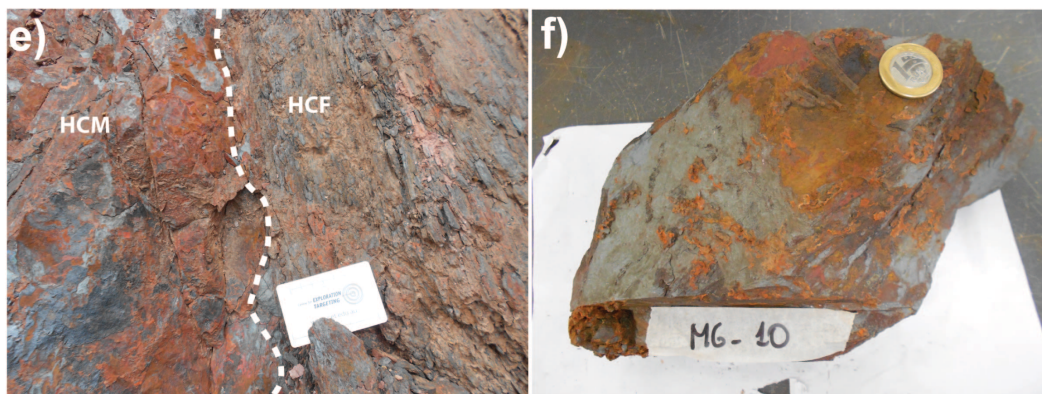


Figura 3.8 – Amostras de minério de ferro selecionadas na jazida Várzea do Lopes. a) Contato entre minério foliado e minério compacto. b) Amostra de minério foliado, com planos de xistosidade bem desenvolvidos. c) Detalhe do contato entre rocha intrusiva e minério de ferro maciço. d) Amostra de minério maciço, coletada no contato com rocha máfica em c). e) Contato entre minério maciço e minério foliado. f) Amostra do minério maciço coletada no afloramento ilustrado em e).

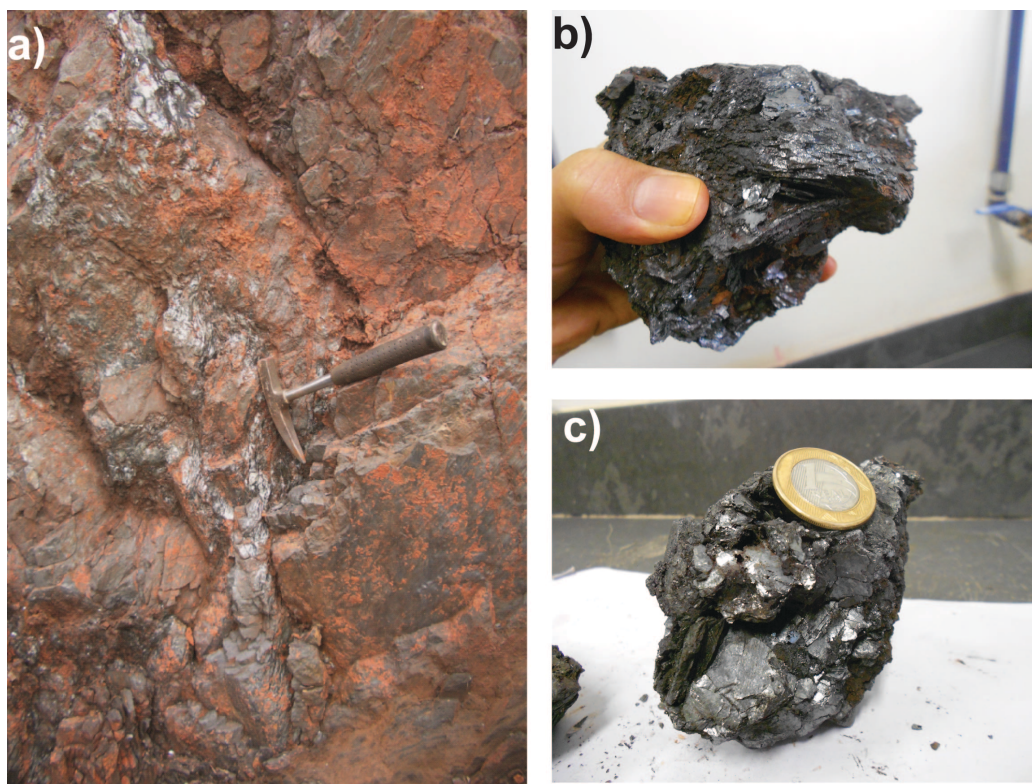


Figura 3.9 – Ocorrências de especularita. a) Veio especularítico associado a minério de ferro. b) e c) Amostras coletadas em veio especularítico.

### 3.1.4 Amostragem na jazida Casa de Pedra

Seguindo o mesmo critério adotado para as outras jazidas, foram amostrados exemplares de itabirito (Fig. 3.10), minério de ferro e especularita (Fig. 3.11), tanto em aflora-

mento quanto em testemunhos de sondagem para análises geoquímicas e isotópicas e amostra de rocha máfica (Fig. 3.10) para análises geocronológicas.

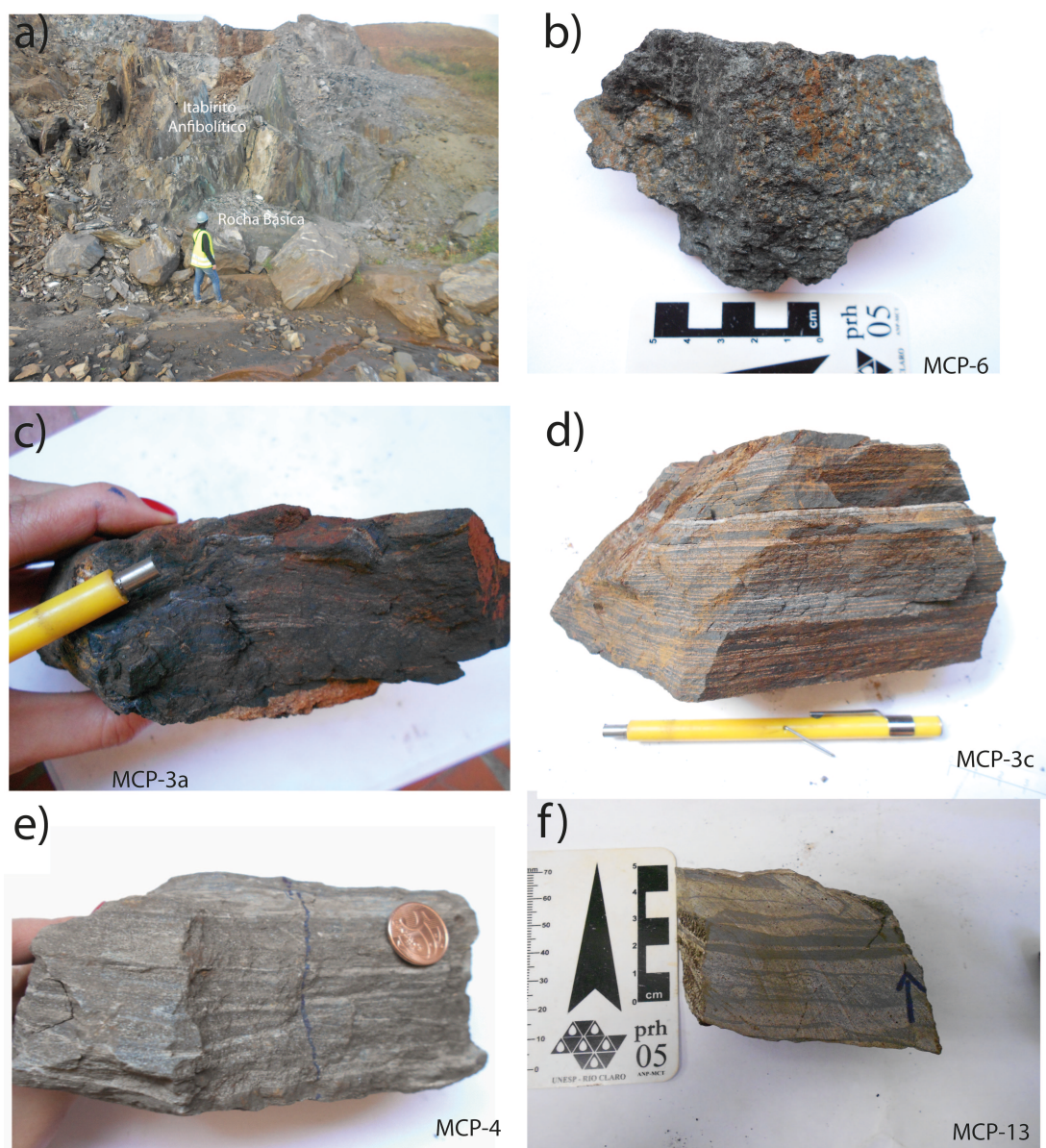


Figura 3.10 – Amostras de itabiritos e rocha máfica coletadas na mina Casa de Pedra. a) Rocha máfica intrusiva em contato com itabirito anfibolítico. b) Rocha máfica rica em anfibólio e feldspato. c) Amostra de quartzo itabirito do contato com rocha máfica, com aparente enriquecimento em ferro. d) Amostra de quartzo itabirito, fora do contato com rocha máfica. e) Amostra de itabirito anfibolítico. f) Amostra de quartzo itabirito selecionada em testemunho de sondagem.

Os itabiritos da jazida Casa de Pedra são predominantemente do tipo quartzo itabirito (Fig. 3.10), com intercalação entre níveis milimétricos constituídos por quartzo e níveis constituídos por óxidos de ferro, incluindo magnetita. Há uma ocorrência local de itabirito anfibolítico (Fig. 3.10 a, e), apresentando alternância entre níveis constituídos por óxidos de ferro, com magnetismo acentuado, e níveis constituídos por anfibólio acicular e

carbonato. Quartzo itabirito em contato com rocha máfica apresenta variação de suas características macroscópicas, sugerindo um enriquecimento local em ferro. Em um mesmo afloramento, o itabirito apresenta feições macroscópicas variáveis, variando de uma rocha com bandamento primário preservado (Fig. 3.10 d) a uma obliteração desse bandamento, por um aparente maior aporte em ferro (Fig. 3.10 c).

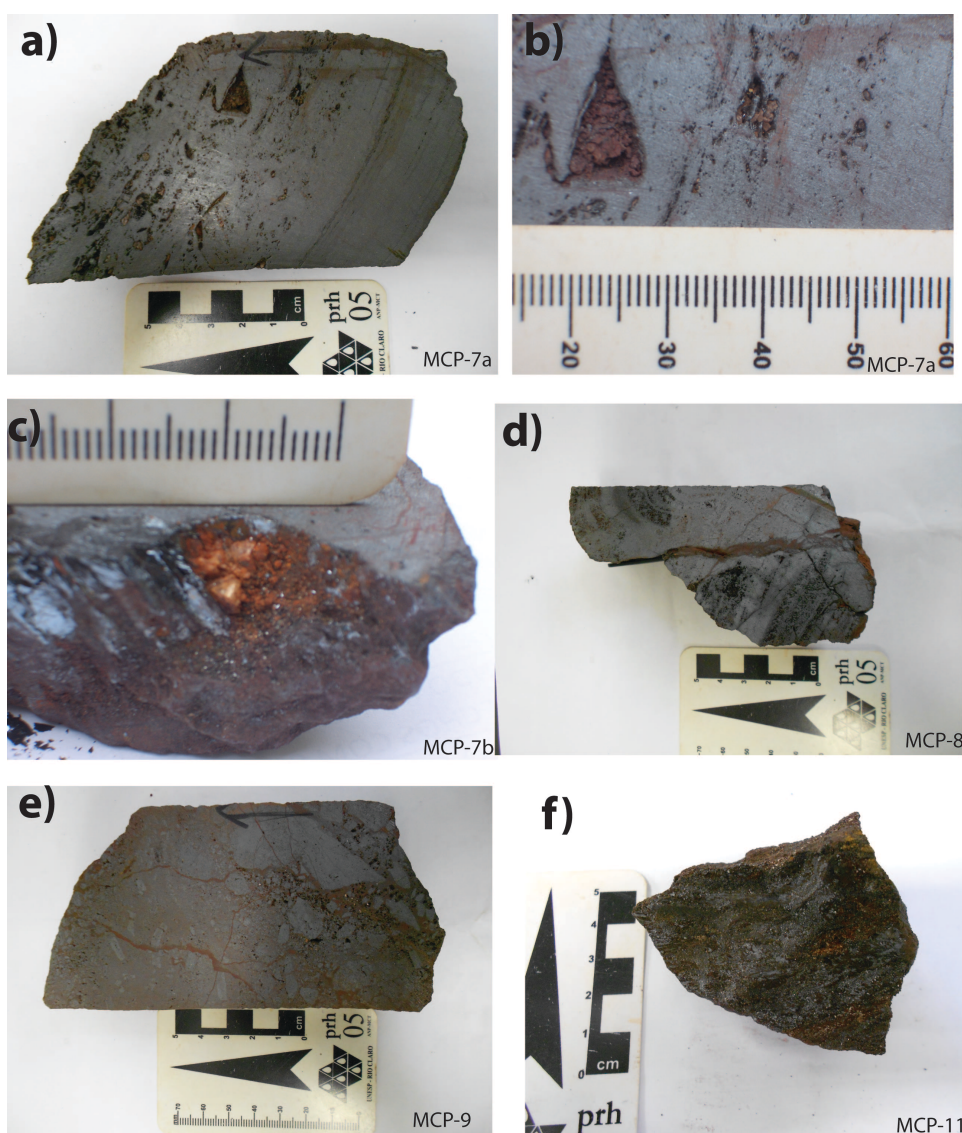


Figura 3.11 - Minério de ferro hipogênico amostrado na mina Casa de Pedra. a) Minério maciço a bandado, com cavidades preenchidas por quartzo e especularita (b). c) Venulação de especularita com quartzo associado em meio ao minério. d) Minério maciço, apresentando porções bandadas. e) Minério brechado. f) Minério maciço.

A rocha máfica apresenta geometria variável em campo, com granulação predominantemente grossa, que torna-se relativamente mais fina no contato com o itabirito encaixante (Fig. 3.10 a, b). A rocha é verde, constituída por anfibólio e feldspato. Apresenta-se

foliada no contato com o itabirito, sendo que essa estrutura pode ser resultante de fluxo magmático. Na sua porção central, o corpo máfico possui estrutura maciça.

As amostras de minério de ferro apresentam características macroscópicas variáveis (Fig. 3.11). Os minérios variam de maciço (Fig. 3.11 a, d, f) a bandado (Fig. 3.11 a) e brechado (Fig. 3.11 e). O bandamento textural é definido pela alternância entre níveis constituídos por óxidos de ferro de textura maciça e porosa. O minério pode apresentar cavidades preenchidas por quartzo e hematita especular (Fig. 3.11 a, b) e venulação de especularita associada a quartzo (Fig. 3.11 c).

### **3.1.5 Amostras provenientes de outras jazidas**

Além das amostras coletadas nas jazidas relacionadas acima, foram utilizadas duas amostras coletadas da mina Bocaina (Fig. 2.2), onde afloram itabiritos carbonáticos e minério maciço associado, além de amostras provenientes do domínio leste de alta deformação (Fig. 1; Rosière et al. 2001) cedidas pelo Prof. Dr. Carlos Alberto Rosière. Foram realizadas análises geoquímicas e isotópicas com essas amostras, com o objetivo de fazer uma comparação da assinatura geoquímica dessas rochas com a das amostras coletadas nas jazidas inseridas no domínio de baixa deformação (Fig. 2.2). Os resultados desse estudo comparativo encontra-se detalhado no artigo no Anexo III.

## **3.2 ANÁLISES PETROGRÁFICAS**

Foram confeccionadas cinquenta e cinco seções polidas das amostras de afloramento e testemunhos de sondagem selecionadas no Laboratório de Laminação do Centro de Pesquisas Manuel Teixeira da Costa (CPMTC/UFMG) e também em laboratório externo à UFMG (Mário Versiac, Mariana, MG). As análises petrográficas em microscópio óptico de luz transmitida e refletida e captura de fotomicrografias foram realizadas no Laboratório de Metalogenia do CPMTC/UFMG.

As análises petrográficas das amostras de itabiritos e minérios tiveram por objetivo identificar e caracterizar as diferentes fases de óxidos de ferro existentes e suas características morfológicas (Fig. 2.4), bem como toda a paragênese mineralógica e características microestruturais. A descrição petrográfica das amostras de rochas máficas tiveram por objetivo identificar as paragêneses minerais existentes, permitindo, dessa forma, sua classifi-

cação mais precisa. As fichas com as descrições petrográficas encontram-se em arquivo digital em anexo (Anexo II).

### 3.3 ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA

#### 3.3.1 Imageamento e microanálises em itabiritos e minérios

Análises de detalhe por microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram realizadas em amostras de itabirito e minério de ferro. Essas foram feitas em um MEV FEG Inspect 400 (FEI), equipado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) Oxford, localizado no Laboratório de Mineralogia do Centro de Desenvolvimento Mineral (CDM) – Vale S/A. Antes de serem levadas ao microscópio, as amostras foram recobertas por carbono, para evitar carregamento em sua superfície durante a análise.

Essas análises foram realizadas com o objetivo de observar as feições texturais sob uma maior magnificação (principalmente das amostras coletadas no contato com dique máfico, as quais aparentam apresentar maior enriquecimento em ferro), identificar as fases minerais silicáticas e carbonáticas existentes, com o auxílio de microanálises por EDS e realizar uma varredura de detalhe, de forma a procurar por fases minerais raras não visíveis ao microscópio óptico. Imagens de elétrons retro-espalhados (*electron backscatter* – BSE) encontram-se no **Capítulo 4** (Estudos Petrográficos).

#### 3.3.2 Imageamento de zircões detríticos e ígneos

Zircões detríticos e magmáticos foram extraídos das rochas datadas nesse trabalho conforme procedimentos descritos no item **Methods** do artigo do Anexo IV (*In situ LA-ICPMS U-Pb dating of detrital zircons from the Cercadinho Formation, Minas Supergroup*, pag. 59).

As seções embutidas contendo os zircões foram recobertas com grafite e analisadas ao MEV, acoplado com detector de catodoluminescência, o qual permite um imageamento da estrutura interna dos cristais de zircão. Esse imageamento é essencial para a identificação de inclusões, descontinuidades e zonas de sobrecrescimento, de forma a orientar, durante as análises geocronológicas (U-Pb e Lu-Hf), os pontos mais propícios para a obtenção dos dados.

O imageamento dos zircões detríticos foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade de Campinas (IG/UNICAMP), utilizando-se um MEV LEO 430i, com um detector de catodoluminescência ChromaCL acoplado (Fig. 4, Anexo IV). O imageamento dos zircões magmáticos extraídos das rochas máficas foi realizado no MULTILAB da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), em um MEV FEI Quanta 250 com detector acoplado. As imagens encontram-se no **Capítulo 6**.

### **3.4 GEOQUÍMICA DE ROCHA TOTAL**

#### **3.4.1 Generalidades**

A composição química de uma rocha fornece importantes informações sobre o seu ambiente deposicional, assim como sobre a influência de agentes externos. Dessa forma, a geoquímica representa uma importante ferramenta para a reconstrução das condições ambientais que controlaram a deposição dessas rochas e de investigação dos fatores secundários que levaram a suas modificações.

No caso das FFB, o estudo da composição em elementos terras raras (ETR) mais Y (elemento com comportamento similar ao Ho) é o mais aplicado para interpretar uma possível fonte do ferro nas bacias de sedimentação e das condições paleo-ambientais do sistema oceano-atmosfera que levaram à sua deposição, uma vez que não há exemplos atuais que possam auxiliar na interpretação da sua história evolutiva (Bau & Möller 1996; Bolhar et al. 2004; Kato et al. 2006; Planavsky et al. 2010; Ilouga et al. 2013). Para amostras preservadas de alteração supergênica, a assinatura geoquímica em ETR reflete a composição inicial dos precipitados marinhos, uma vez que processos pós-deposicionais de baixa temperatura, como diagênese e metamorfismo de baixo grau, não resultam em uma mobilidade significativa desses elementos (Bau 1993; Bau & Möller 1993). A composição química em elementos maiores e traços também é utilizada, de forma a avaliar a presença de contaminantes de origem detrítica nessas FFB, além da variação resultante do processo de mineralização, com modificações principalmente em termos de elementos maiores (Fe e SiO<sub>2</sub>, principalmente).

Com relação aos ETR+Y, os estudos são focados, principalmente, no comportamento anômalo de certos elementos, que representam indícios de condições ambientais

específicas. A anomalia de um dado elemento é calculada como a razão entre a concentração observada para esse elemento e um valor interpolado, a partir das concentrações dos elementos vizinhos a esse na sequência dos ETR (Bolhar et al. 2004). Anomalias positivas de Eu são relacionadas à contribuição de fluidos hidrotermais de alta temperatura na bacia (Bau & Dulski 1996), resultante da lixiviação de rochas máficas e ultramáficas de fundo oceânico. Isso implica que, juntamente com o Eu, Fe (II), Mn (II) e outros ETR tenham sido fornecidos no ambiente oceânico.

Anomalias negativas de Ce em FFBS são interpretadas como reflexo de um ambiente oceânico rico em oxigênio. Isso se deve às rápidas reações de oxi-redução entre Ce (III) e Ce (IV) em resposta às mudanças nas condições redox (Kato et al. 2006). A oxidação do Ce (III) reduz sua solubilidade, resultando em sua remoção preferencial, sendo adsorvido na superfície de partículas reativas (Bau & Dulski 1996; Planavsky et al. 2010). Anomalias negativas de Ce em FFBS, normalizadas ao padrão dos folhelhos PAAS (Post-Archean Australian Shale, McLennan 1989), podem indicar uma anomalia negativa verdadeira ou ser um reflexo da anomalia positiva de La (Bau & Dulski 1996). A presença de uma anomalia negativa verdadeira do Ce indica que as condições de oxidação na bacia eram suficientes para a oxidação do Ce (III) para o Ce (IV). Segundo Bau & Dulski (1996), a ausência de anomalia verdadeira de Ce pode ser indicativa de que as condições de oxidação eram suficientes para oxidar o Fe (II) em Fe (III), formando oxi-hidróxidos de ferro, porém, não suficientes para oxidar o Ce (III) em Ce (IV).

O fracionamento dos ETR pesados (ETRP) com relação aos leves (ETRL) é também comumente avaliado no estudo das FFBS. Em ambiente marinho oxigenado, ocorre a remoção preferencial dos ETRL em relação aos ETRP, uma vez que os ETRL tendem se ligar, preferencialmente, à superfícies reativas de partículas (Planavsky et al. 2010). Por outro lado, o Y é menos reativo do que o Ho, resultando em elevadas razões Y/Ho no ambiente marinho, sendo maiores do que a composição média dos folhelhos (Planavsky et al. 2010).

As anomalias descritas anteriormente foram medidas para as amostras de itabiritos, minérios e specularitas selecionadas para esse estudo, de forma a caracterizar o ambiente deposicional das FFBS, anteriores ao itabirito, e avaliar o efeito da mineralização hidrotermal em sua composição primária. Uma vez que as amostras estudadas são todas provenientes do domínio oeste de baixa deformação, com metamorfismo de fácies xisto-verde baixa, a assinatura geoquímica dos itabiritos deve refletir a composição inicial das FFBS. Os re-

sultados obtidos são apresentados no **Capítulo 5** e no artigo em anexo (*Iron isotope and REE+Y composition of the Paleoproterozoic banded iron formations and their related iron ores from the Quadrilátero Ferrífero, Brazil: Implications for their genesis*, Anexo III).

No caso das rochas ígneas (diques máficos), análises geoquímicas envolvendo elementos maiores, traços e ETRs permitem a classificação e interpretação da ambiência tectônica, além de avaliar a existência de contaminação por outras fontes ou influência de processos secundários (Rollinson 1993). Os dados geoquímicos obtidos para os diques máficos e a interpretação dos mesmos encontram-se no **Capítulo 6**.

### 3.4.2 Procedimentos analíticos

As amostras de itabirito, minério de ferro, specularita e de diques máficos, coletadas nos diferentes depósitos estudados (Fig. 2.2), foram analisadas de forma a determinar sua composição geoquímica e, dessa forma, obter-se um melhor entendimento sobre os processos envolvidos na gênese dessas rochas.

Um total de cinquenta e cinco amostras foram analisadas para obtenção da composição em elementos traços e terras raras e, dentre essas, trinta foram analisadas para determinar sua composição em elementos maiores. Um conjunto de trinta e cinco amostras, incluindo itabiritos, minérios e specularitas, foi preparado e analisado no GEOTOP/UQÀM/McGill (Montréal, Canadá). Outras vinte amostras, incluindo itabiritos, minério de ferro e rochas máficas, foram enviadas ao ACME Labs – Vancouver, Canadá. Algumas amostras foram analisadas em ambos os laboratórios, confirmando a confiabilidade dos resultados obtidos em laboratórios distintos.

A preparação de amostras foi conduzida no GEOTOP-UQÀM em sala limpa (*clean room*). Após processo de moagem e pulverização, uma massa aproximada de 30 mg de cada amostra foi pesada em béquer de Teflon (Savillex) devidamente livres de qualquer tipo de contaminação.

As amostras foram digeridas em uma mistura de ácido clorídrico (HCL), a uma concentração de 6 M, ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e ácido fluorídrico (HF) concentrados, totalizando 2,0 ml. Essa mistura foi levada a uma chapa aquecedora a 80°C por um período de 24 horas. Após o período de digestão, os béqueres foram abertos, até que toda a fase líquida fosse evaporada. Após estarem totalmente secas, essas amostras foram solubilizadas novamente, adicionando-se um volume de 2,0 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado, de forma a asse-

gurar a conversão total de todo o ferro para o estado de oxidação  $\text{Fe}^{3+}$  (requisito fundamental para as análises de isótopos de ferro, Seção 3.6).

Uma pequena alíquota dessa solução final digerida foi retirada para análise de elementos traços, incluindo os ETRs e o Y. Deixou-se evaporar toda a fase líquida dessa alíquota, dissolvendo-a novamente em  $\text{HNO}_3$  (2%). As análises dessas amostras foram realizadas em um espectrômetro de massa ICP-MS (*inductively coupled plasma mass spectrometer*) iCAPQ, no GEOTOP-McGill University. As amostras foram calibradas com soluções mestras preparadas com padrões de ETR em diferentes concentrações, sendo analisados após um conjunto de vinte e cinco amostras. As intensidades de *background* foram medidas na mesma frequência, usando ‘brancos’ de  $\text{HNO}_3$ . As análises atingiram uma acuracidade igual a 6%, com relação ao padrão BHVO-2 (basalto Havaiano).

O conjunto restante de vinte amostras, incluindo amostras de itabiritos, minérios e rochas máficas foi enviado e analisado no Acme Analytical Laboratories (Vancouver, Canadá). As amostras foram digeridas por fusão em tetraborato/metaborato de lítio.

Os tratamento dos dados foi feito pelos programas REFLEX ioGAS e Microsoft Excel.

### 3.5 – ISÓTOPOS DE FERRO

#### 3.5.1 Histórico

Os isótopos de ferro, classificados como isótopos estáveis não-tradicionais (Johnson & Beard 2006) representam importantes traçadores do ciclo biogeoquímico do ferro, e o seu fracionamento isotópico é resultante de processos de oxidação bióticos e abióticos em ambiente marinho (Johnson & Beard 2006).

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre (aprox. 5%). Na natureza ocorrem quatro isótopos estáveis desse elemento:  $^{56}\text{Fe}$  (91,76%),  $^{54}\text{Fe}$  (5,84%),  $^{57}\text{Fe}$  (2,12%) e  $^{58}\text{Fe}$  (0,28%). O fracionamento isotópico do ferro pode ser expresso usando-se as razões  $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$  ou  $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ , sendo a primeira geralmente a mais utilizada, e expressa na notação delta  $^{56}\text{Fe}$  ( $\delta^{56}\text{Fe}$ ), em unidades por mil (‰). O cálculo é feito através da seguinte equação, sendo o IRMM-14 o padrão internacional utilizado:  $\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe} = [((^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{amostra}} / (^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-14}}) - 1] \times 1000$ .

O desenvolvimento dos estudos de isótopos de ferro é relativamente recente. As primeiras análises mais precisas foram realizadas em espectrômetro de massa por ionização térmica (Thermal Ionisation Mass Spectrometry – TIMS). Com o desenvolvimento dos espectrômetros de massa com multicoletores (Multiple collector inductively Coupled Mass Spectrometers – MC-ICPMS), as análises se tornaram ainda mais precisas, e os estudos com relação ao assunto se tornaram mais comuns (Johnson & Beard 2006).

Diversos estudos sobre a composição isotópica do ferro em FF de diferentes idades mostram uma significativa variação em seus valores (Johnson et al. 2003; Dauphas et al. 2004; Frost et al. 2007; Whitehouse & Fedo 2007; Halverson et al. 2011). Por outro lado, são poucos os estudos publicados com relação ao fracionamento isotópico desse elemento como resultado do processo de mineralização hidrotermal em ferro (Horn et al. 2006; Markl et al. 2006).

O estudo do ciclo do ferro é de grande importância, devido à sua abundância dentro dos minerais formadores de rocha (Halverson et al. 2011). Assim como a assinatura geoquímica das FFs contribuem para a reconstrução das condições paleoambientais associadas à sua gênese, a assinatura isotópica em ferro também fornece importantes informações paleoambientais relacionadas ao ambiente deposicional dessas rochas (Rouxel et al. 2005). Isso se deve ao fato de que os fracionamentos isotópicos mais significativos desse elemento estão associados às transformações redox induzidas de forma biótica ou abiótica, levando à oxidação do Fe (II) e precipitação de minerais portadores de Fe (Beard & Johnson 2004).

Estudos desenvolvidos em FF de diferentes idades, do Paleoarqueano ao Neoproterozoico (Johnson et al. 2003; Dauphas et al. 2004b; Whitehouse & Fedo 2007; Frost et al. 2007; Halverson et al. 2011) mostram significativa variação das razões isotópicas do ferro. Formações ferríferas arqueanas apresentam valores predominantemente positivos, como é o caso das FFs de Isua (Whitehouse & Fedo 2007; Czaja et al. 2013) e Carajás (Fabre et al. 2011). Valores positivos de  $\delta^{56}\text{Fe}$  das FFs arqueanas são considerados como um resultado de uma oxidação não-quantitativa do ferro em um oceano pobre em oxigênio, resultando em uma deposição preferencial dos isótopos pesados com relação aos leves (Planavsky et al. 2012). O aumento do oxigênio dissolvido no oceano, principalmente depois do Grande Evento de Oxidação (*Great Oxidation Event* – GOE; Canfield 2005; Holland 2005; Holland 2006), pode estar relacionado à oxidação quantitativa a semi-quantitativa do ferro dissolvido no oceano, levando a valores de  $\delta^{56}\text{Fe}$  próximo àqueles das fontes hidrotermais

( $\delta^{56}\text{Fe} \approx -0,50$  a  $0\%$ ) (Beard et al. 2003; Severmann et al. 2004; Johnson et al. 2008a, Planavsky et al. 2012). A composição isotópica das FFBS paleoproterozoicas apresentam valores negativos a positivos de  $\delta^{56}\text{Fe}$ . Por exemplo, FFBS do Supergrupo Transvaal (2.5 Ga) apresenta valores de  $\delta^{56}\text{Fe} = -2,5\%$  a  $+1,0\%$  (Johnson et al. 2003). Formações ferríferas do Neoproterozoico do Grupo Rapitan também possuem valores variáveis, com  $\delta^{56}\text{Fe}$  entre  $-0,66$  e  $+0,83\%$  (Halverson et al. 2011).

Com relação à determinação do fracionamento isotópico do ferro em minério de ferro hidrotermal, Markl et al. (2006) e Horn et al. (2006) mostram que há significativa variação isotópica resultante do hidrotermalismo. A partir dos dados isotópicos obtidos, Markl et al. (2006) interpretam a existência da interação entre diferentes tipos de fluidos durante a formação do minério. Porém, nesses trabalhos não foi realizada a comparação entre as razões isotópicas do ferro entre o minério e a FF precursora do minério (protominério).

A descrição mais detalhada sobre a aplicação dos isótopos de ferro, bem como as discussões dos resultados obtidos nesse trabalho e interpretação dos mesmos, encontra-se no artigo no Anexo III (*Iron isotope and REE+Y composition of the Paleoproterozoic banded iron formations and their related iron ores from the Quadrilátero Ferrífero, Brazil: Implications for their genesis*).

### 3.5.2 Procedimentos analíticos

O mesmo conjunto de trinta e cinco amostras preparadas para análises geoquímicas no GEOTOP/UQAM/McGill, segundo os procedimentos descritos na Seção 3.5, foi analisado para a obtenção da composição de isótopos de ferro.

Após a adição de  $\text{HNO}_3$  concentrado, para a conversão de todo ferro presente para o estado de oxidação  $\text{Fe}^{3+}$ , os béqueres contendo as amostras foram abertos e colocados sobre uma chapa aquecida, deixando todo o ácido evaporar. Um volume de 2,0 ml de HCl a uma concentração de 2 M foi adicionado para a solubilização da amostra e, posteriormente, evaporado.

O sal resultante do processo de evaporação foi então preparado para o procedimento de cromatografia por troca iônica, de forma a segregar os elementos da matriz e recuperar todo o  $\text{Fe}^{3+}$  presente. Esse sal foi dissolvido em um volume de 0,5 ml de HCL a uma

concentração de 6 M. Para a realização do procedimento, foram utilizadas colunas de Teflon carregadas com resina Bio Rad AG1 X4, 200–400 mesh.

As colunas foram carregadas com a solução final da amostra. Um total de cinco alíquotas com um volume de 0,5 ml de HCl a 6 M foram adicionadas à essas colunas, de forma a eliminar todos os elementos constituintes da amostra, com exceção do ferro. O conteúdo final purificado em ferro foi eluído das colunas utilizando-se HCl a 2 M, até que todo o ferro fosse recuperado e a resina recuperasse a coloração original.

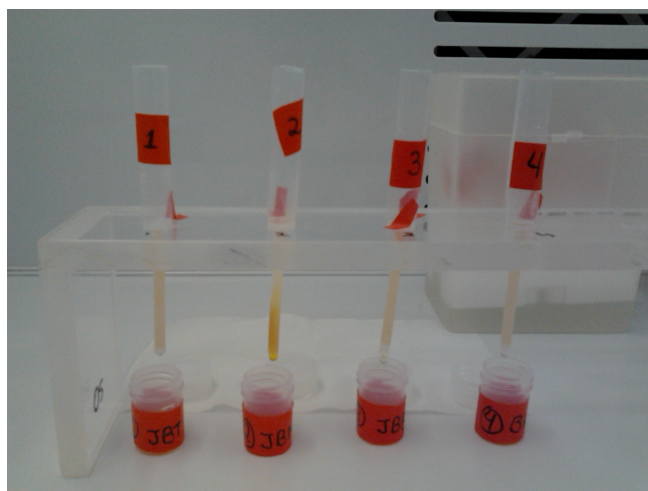


Figura 3.12 – Colunas utilizadas no processo de separação do Fe por cromatografia iônica.

A solução final foi evaporada em uma chapa aquecida, e posteriormente diluída em 0,5 M HNO<sub>3</sub> para as medidas de isótopos de ferro. As soluções foram analisadas no Laboratório de Isótopos Radiogênicos do GEOTOP, UQÀM. As análises foram realizadas em um espectrômetro de massa com multi-coletores (MC-ICP-MS - *multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer*) Nu Plasma II, em modo de alta resolução via introdução de amostras em solução. O desvio instrumental de massa foi corrigido usando-se a medição sequencial entre padrão-amostra-padrão, onde os valores de variação delta são calculados para cada amostra individual, considerando-se a média dos valores dos padrões utilizados. Cada amostra foi analisada por três vezes, fornecendo valores de erros sigma < 0,05 para o  $\delta^{56}\text{Fe}$  e < 0,1 para o  $\delta^{57}\text{Fe}$ . Os dados são apresentados na notação padrão delta per mil ( $\delta$  ‰) relativos ao padrão de referência IRMM-14.

Os resultados das análises de isótopos de ferro das amostras de itabirito, minério de ferro e specularitas são apresentados no Anexo III, no artigo *Iron isotope and REE+Y*

*composition of the Paleoproterozoic banded iron formations and their related iron ores from the Quadrilátero Ferrífero, Brazil: Implications for their genesis*'.

### 3.6 ANÁLISES GEOCRONOLÓGICAS U-Pb EM ZIRCÕES POR LA-ICP-MS

Análises geocronológicas U-Pb foram realizadas em zircões provenientes das rochas detríticas da Formação Cercadinho, unidade basal do Grupo Piracicaba (Dorr 1969) e em zircões extraídos de rochas máficas que truncam os itabiritos e corpos de minério nas jazidas amostradas.

O zircão é um mineral de grande importância para a geocronologia, devido à sua elevada resistência a processos magmáticos, metamórficos e erosivos (Košler et al. 2002; Corfu et al. 2003). Dessa forma, o zircão é amplamente utilizado na geocronologia para o estudo da gênese e evolução de rochas magmáticas, metamórficas e sedimentares.

O zircão é um mineral portador de quantidades significativas de U, Th e Hf, elementos que formam sistemas isotópicos radiogênicos e que permitem a determinação da idade de sua rocha hospedeira (Hoskin & Schaltegger 2003). Estudos geocronológicos em zircões representam uma importante ferramenta para a compreensão dos processos de evolução crustal.

O zircão é utilizado como um geocronômetro baseado no decaimento do U e Th em Pb, sendo que os elevados tempos de meia-vida permitem a datação de rochas consideravelmente antigas no tempo geológico. O  $^{235}\text{U}$  decai para  $^{207}\text{Pb}$ , com um tempo de meia vida igual a 0,704 Ga; o  $^{238}\text{U}$  decai para  $^{206}\text{Pb}$ , apresentando um tempo de meia vida igual a 4,47 Ga; o  $^{232}\text{Th}$  decai para  $^{208}\text{Pb}$ , com um tempo de meia vida igual a 14,01 Ga (valores de Jeffrey et al. 1971, *in* Dicking 2005).

As razões  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ , em um sistema fechado para a entrada de U e Pb, são plotados dentro de uma curva a qual se estende desde os tempos atuais até a idade de formação do sistema solar e da Terra, há aproximadamente 4,53 Ga, e fornecem valores concordantes de tempo  $t$ . Quando plotados em um gráfico, esses pontos definem uma curva, chamada de concórdia (Wetherill 1956a, *in* Dickin 2005).

Quando essas razões são plotadas nesse diagrama, e o ponto correspondente é discordante à concórdia, indica que o zircão passou por uma perda episódica de Pb (Wetherill 1956a, *in* Dickin 2005). Segundo esse autor, pontos discordantes apresentam uma tendência linear no diagrama da concórdia, sendo que o intercepto superior dessa reta com a

curva da concórdia corresponde à idade de formação dos minerais ( $t_1$ ), e o intercepto inferior ( $t_2$ ) corresponde à idade de um evento termal que tenha causado a perda de Pb no mineral datado.

No caso das rochas sedimentares clásticas, análises geocronológicas de zircões detríticos representam uma importante ferramenta no estudo de proveniência dos sedimentos constituintes do protólito dessas rochas e a história deposicional das mesmas (Košler et al. 2002). Devido à sua elevada resistência aos processos físicos, os zircões detríticos ‘sobrevivem’ à múltiplos ciclos sedimentares (Thomas 2011). Para que um estudo de proveniência sedimentar seja bem embasado, com relação às várias áreas fontes que podem fornecer os sedimentos detríticos para uma bacia sedimentar, é necessária a utilização de um elevado número de zircões (ca. de oitenta a cem grãos, Košler et al. 2002).

A utilização da técnica analítica de ablação a laser, associada a um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS), constitui importante ferramenta para a geocronologia. O feixe de laser de alta potência é focado em uma área diminuta da amostra, resultando na ablação de uma pequena quantidade dessa amostra. O material vaporizado gerado é transportado por gases carreadores (Ar ou He) até o equipamento de ICP-MS para a quantificação isotópica (Jackson et al. 2004). Esse método permite a datação de cristais individuais e de diferentes zoneamentos presentes no mesmo cristal, fornecendo as idades de diferentes zonas de crescimento em um mineral individual (Fedó et al. 2003).

Essa técnica apresenta várias vantagens, principalmente pelo seu baixo custo e por ser um método rápido para obtenção de dados, uma vez que o feixe incide diretamente em um ponto escolhido do cristal (Jackson et al. 2004). Dessa forma, o LA-ICP-MS representa importante ferramenta não somente para a determinação da idade de cristalização de uma rocha e identificação de eventos subsequentes que resultaram em um zoneamento em sua estrutura, mas também para o estudo de proveniência de sedimentos clásticos, uma vez que permite rápida análise do grande número de zircões requeridos para gerar informações de grande confiabilidade.

As amostras de quartzitos e rochas máficas foram preparadas e analisadas no LOPAG (Laboratório de Geocronologia e Geoquímica), na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). A metodologia de preparação das amostras iniciais até a montagem dos embutimentos com os zircões e os parâmetros analíticos utilizados para a obtenção dos dados encontram-se no artigo em anexo *In situ LA-ICPMS U-Pb dating of detrital zircons*

*from the Cercadinho Formation, Minas Supergroup* (Anexo IV). Os resultados obtidos para a datação de zircões detríticos da Fm. Cercadinho encontram-se no mesmo anexo, e os dados relativos à datação de zircões provenientes dos diques máficos encontram-se no **Capítulo 6**, Seção 6.2.

### **3.7 ANÁLISES DE ISÓTOPOS RADIOATIVOS Lu/Hf EM ZIRCÕES POR LA-ICP-MS**

#### **3.7.1 Generalidades**

Além da determinação da idade de cristalização de uma rocha através da análise U-Pb em zircões, estudos isotópicos no sistema Lu-Hf fornecem informações complementares acerca da origem e evolução desse zircão, e conseqüentemente, da diferenciação ocorrida desde a formação do magma que gerou sua rocha hospedeira. Sendo assim, o sistema isotópico Lu-Hf é utilizado no estudo da diferenciação da crosta silicática (BSE – *Bulk Silicate Earth*), que levou à formação do sistema crosta-manto (Matteini et al. 2010). Como mencionado na seção anterior, o zircão apresenta quantidades significativas de Hf, com concentrações no nível de porcentagem (0,5-2,0 % Hf<sub>2</sub>O; Hoskin & Schaltegger 2002), e acomoda ainda os produtos do decaimento radioativo desse elemento (Kinny & Mass 2002). O Lu também apresenta afinidade à estrutura do zircão, além de outros minerais portadores de ETR (Kinny & Mass 2002).

O <sup>176</sup>Lu é um radionuclídeo instável que apresenta decaimento espontâneo para o isótopo estável <sup>176</sup>Hf, com emissão β<sup>-</sup> e meia-vida de aproximadamente 35 milhões de anos (Kinny & Mass 2002). As variações na abundância do <sup>176</sup>Hf são expressas em relação ao <sup>177</sup>Hf, o qual apresenta concentração constante no sistema. Dessa forma, a equação básica para o cálculo da idade pelo método Lu-Hf, para um sistema fechado, define-se como:

$$(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_t = (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{inicial}} + (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_t * (e^{\lambda t} - 1),$$

Onde:

t = tempo decorrido desde o fechamento do sistema;

λ = constante de decaimento do <sup>176</sup>Lu

O método se baseia na premissa de que a Terra apresentava, na sua origem, uma razão Lu/Hf inicial semelhante ao condrito. Esse reservatório inicial é referido como CHUR (*Chondritic Uniform Reservoir*), o qual foi modificado progressivamente com o tempo

como resultado de fusão parcial do manto superior. Ao gerar magmas basálticos, resultou em depleção do manto residual em Hf em relação ao Lu, uma vez que o último é mais compatível do que o Hf. Consequentemente, durante um evento de geração de crosta juvenil, essa torna-se relativamente mais enriquecida em Hf, enquanto o manto residual torna-se depletado nesse elemento e enriquecido em Lu. Com o passar do tempo, a razão isotópica Lu/Hf do manto depletado em Hf torna-se maior do que a composição condritica ( $(Lu/Hf)_{\text{manto}} > (Lu/Hf)_{\text{CHUR}}$ ), enquanto que a crosta enriquecida em Hf resulta em uma razão Lu/Hf menor do que a do reservatório condritico ( $(Lu/Hf)_{\text{crosta}} < (Lu/Hf)_{\text{CHUR}}$ ). O manto residual não fracionado teria razão Lu/Hf igual à do condrito (Kinny & Mass 2002).

Em um tempo  $t$ , o desvio da composição isotópica em relação ao condrito é dada por:

$$\varepsilon_{\text{Hf}} = [ ({}^{176}\text{Hf}/{}^{177}\text{Hf})_t / ({}^{176}\text{Hf}/{}^{177}\text{Hf})_{\text{condrito}} - 1 ] \times 10^4,$$

sendo que o fator  $\varepsilon_{\text{Hf}}$  constitui um indicativo da fonte magmática formadora da rocha. Amostras que têm razão  ${}^{176}\text{Hf}/{}^{177}\text{Hf}$  maior do que o condrito em um tempo  $t$  apresentam valores positivos de  $\varepsilon_{\text{Hf}}$ , enquanto que amostras com  ${}^{176}\text{Hf}/{}^{177}\text{Hf}$  menor do que o condrito têm  $\varepsilon_{\text{Hf}}$  negativo. O condrito, por sua vez, apresenta  $\varepsilon_{\text{Hf}} = 0$ .

A idade modelo, a qual corresponde ao tempo decorrido desde a separação do magma da fonte mantélica, é dada por:

$$Hf T_{\text{DM}} = 1/\lambda \times \ln \{ ({}^{176}\text{Hf}/{}^{177}\text{Hf})_{\text{amostra}} - ({}^{176}\text{Hf}/{}^{177}\text{Hf})_{\text{Dm}} / ({}^{176}\text{Lu}/{}^{177}\text{Hf})_{\text{amostra}} - ({}^{176}\text{Lu}/{}^{177}\text{Hf})_{\text{DM}} + 1 \}.$$

A idade TDM para um zircão é calculada a partir de sua composição inicial em Hf, usando uma média crustal da razão Lu/Hf, a qual representa o valor  ${}^{176}\text{Hf}/{}^{177}\text{Hf}$  calculado no momento em que o zircão cristalizou, sendo esse correspondente à idade U-Pb obtida no mesmo cristal. A idade modelo indica o tempo de residência crustal para a rocha hospedeira do zircão (Matteini et al. 2010).

Conforme assinalado por Matteini et al. (2010), é fundamental realizar as medições das razões isotópicas de Lu-Hf nas mesmas regiões dos cristais de zircão onde foram realizadas as medições das razões U-Pb, de forma a calcular valores de  $\varepsilon_{\text{Hf}}$  e  $Hf T_{\text{DM}}$  no momento da cristalização desse zircão. Sendo assim, a técnica LA-ICP-MS torna-se essencial para a realização de análises isotópicas no sistema Lu-Hf em diferentes zonas de intercrescimento em um mesmo grão, e em porções próximas àquelas analisadas para o sistema isotópico U-Pb. Dessa forma, torna-se possível integrar as informações de idades de diferentes regiões de um mesmo cristal com os valores de  $\varepsilon_{\text{Hf}}$  e  $Hf T_{\text{DM}}$  correspondentes.

O sistema isotópico Lu-Hf apresenta comportamento similar ao sistema Sm-Nd durante os processos magmáticos na crosta e no manto, sendo que os fatores  $\epsilon_{\text{Hf}}$  e  $\epsilon_{\text{Nd}}$  apresentam uma forte correlação para as rochas crustais de todas as idades (Vervoort & Blichert-Toft 1999; White 2015). Isso se deve ao fato do Nd e do Hf serem mais incompatíveis do que o Sm e o Lu, resultando em aumento das razões Sm-Nd e Lu-Hf na fonte residual. Dessa forma, espera-se que a evolução isotópica do Hf e do Nd no manto depletado seja similar. Entretanto, White (2015) aponta algumas vantagens da utilização do sistema Lu-Hf frente ao sistema Sm-Nd. Uma dessas é com relação à meia-vida do  $^{176}\text{Lu}$  (37 Ga), menor do que a do  $^{147}\text{Sm}$  (106 Ga). Outra, é que a variação da razão Lu-Hf em rochas e minerais é maior do que a variação da razão Sm-Nd, e a variação na razão  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  e no fator  $\epsilon_{\text{Hf}}$  são maiores do que as razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  e  $\epsilon_{\text{Nd}}$ . Mais uma vantagem apontada pelo autor é a maior similaridade química do Hf com o Zr, o que implica em uma concentração maior desse elemento em zircão.

### 3.7.2 Procedimentos analíticos

As medições no sistema isotópico Lu-Hf em zircões foram realizadas no laboratório de geocronologia da UFOP em um MC-ICP-MS Thermo-Finnigan Neptune acoplado a um sistema a laser Photon-Machines 193 nm. Os dados foram coletados no modo estático durante 60 s de ablação, com um feixe de diâmetro igual à 40  $\mu\text{m}$ . Os pontos foram amostrados nos zircões com uma taxa de repetição igual a 8 Hz, próximos aos pontos amostrados para as medições no sistema U-Pb.

Nitrogênio foi introduzido ao gás argônio (carregador da amostra) por meio de um sistema de nebulização Aridus. A intensidade típica do sinal foi cerca de 10 V para o  $^{180}\text{Hf}$ . Os isótopos  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{173}\text{Yb}$  e  $^{175}\text{Lu}$  foram monitorados simultaneamente durante cada etapa analítica de forma a corrigir interferências isobáricas dos isótopos Lu e Yb na massa 176. Os isótopos  $^{176}\text{Yb}$  e  $^{176}\text{Lu}$  foram calculados utilizando-se a razão  $^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$  igual a 0,796218 (Chu et al. 2002). O fracionamento instrumental de massa para as razões isotópicas de Hf foi corrigido por uma razão  $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  igual a 0,7325 (Patchett & Tatsumoto 1980a). A acurácia e reprodutibilidade foram verificadas pelas análises dos zircões GJ-1 ( $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  de  $0,282015 \pm 0,000019$ ; Jackson et al. 2004), Plešovice ( $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$   $0,282483 \pm 0,000017$ ; Sláma et al. 2008), Temora ( $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$   $0,282683 \pm 0,000019$ ; Black et al. 2003; Wu et al. 2006).



## **CAPÍTULO 4**

### **ESTUDOS PETROGRÁFICOS**

Estudos petrográficos foram realizados com o objetivo de determinar a composição mineralógica de itabiritos, minérios e rochas associadas (quartzitos e rochas máficas) além de realizar uma caracterização das principais feições de cada rocha. As descrições individuais de cada amostra encontram-se no Anexo II (arquivo digital). A seguir, serão apresentados os resultados por jazida amostrada e interpretações sobre processos formadores dessas rochas, com base nas texturas e estruturas observadas.

#### **4.1 USIMINAS**

O estudo petrográfico foi feito em quatro amostras de quartzito e quartzito conglomerático, cinco amostras de itabiritos, uma de minério de ferro e duas de rochas máficas. As descrições petrográficas das amostras de quartzito e quartzito conglomerático, amostradas para datação de zircões detríticos, encontram-se no artigo do Anexo IV (página 59 do artigo).

As amostras de itabirito são caracterizadas por bandamento definido pela alternância entre níveis de óxidos de ferro, com predominância de martita e magnetita, com hematita granoblástica subordinada, e níveis quartzosos, podendo conter óxidos de ferro disseminados (Fig. 4.1 a à d). A amostra MUS-11 apresenta um bandamento bem definido (Fig. 4.1 a), com o conteúdo em óxidos de ferro formado predominantemente por hematita do tipo granoblástica (Fig. 4.1 b). As amostras MUS-07 e MUS-08 caracterizam-se por apresentar também stilpnomelana, que ocorre disseminada ou paralela ao bandamento (MUS-08, Fig. 4.1 c). A amostra MUS-07, coletada próximo ao contato com a rocha máfica (Fig. 3.4 b e d), aparenta ser mais enriquecida em óxidos de ferro, ao se comparar, em nível macroscópico, com a amostra MUS-08, proveniente do mesmo intervalo do testemunho de sondagem (Fig. 3.4 c, e), devido à coloração mais escura. Em lâmina polida, esse enriquecimento não é observado, sendo a composição mineralógica em termos de óxidos de ferro semelhante à amostra fora do contato (Fig. 4.1 c). Essas duas amostras apresentam magnetita em diferentes estágios de transformação para hematita (Fig. 4.1 d). A amostra MUS-15, de afloramento em porção mais ocidental da Serra do Curral, possui bandamento me-

nos definido, e maior conteúdo em quartzo. O óxido predominante é a magnetita, a qual se encontra em diferentes estágios de martitização.

O minério de ferro amostrado (Fig. 4.1 e, f) constitui-se de um agregado hematítico maciço, formado predominantemente por hematita granoblástica, a qual pode apresentar relictos de martita, evidenciando a formação da hematita granoblástica a partir da recristalização da martita

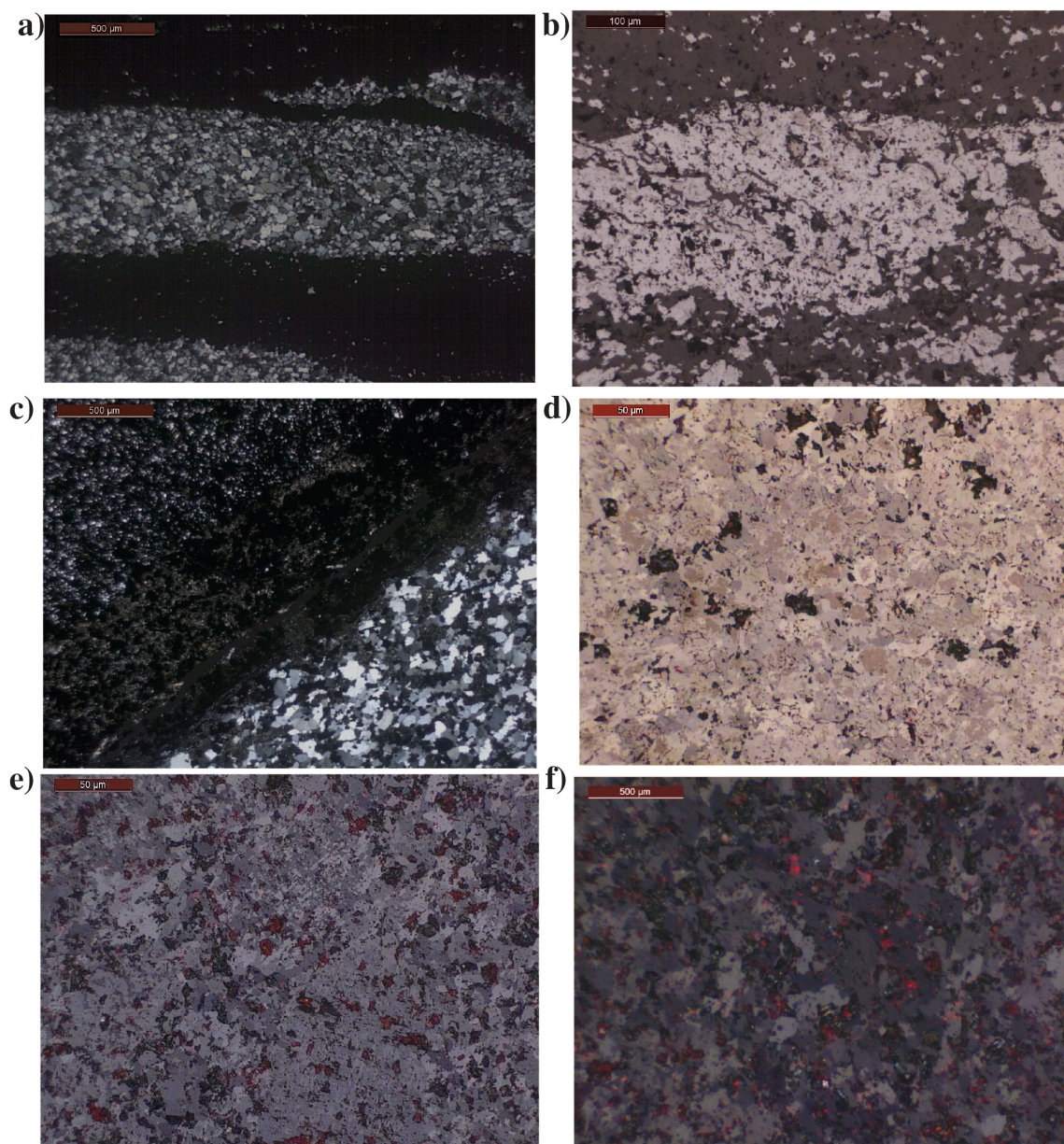


Figura 4.1 – Fotomicrografias de amostras provenientes das jazidas da Usiminas. a) Quartzo itabirito (MUS-11) (LT/NC). c) Detalhe de nível formado por óxidos de ferro (MUS-11) (LR/NP). b) Nível constituído por stilpnomelana entre nível quartzoso e nível quartzo-ferruginoso (MUS-08) (LT/NC). d) Detalhe da banda formada por óxidos de ferro, com magnetita relíquia em núcleos de hematita (MUS-08) (LR/NP). e) e f) Minério de ferro granoblástico, com cristais formados a partir da recristalização da martita (MUS-13) (LR/NC).

As amostras do dique máfico Pau de Vinho apresentam estrutura maciça, e são constituídas predominantemente por albita e actinolita, contendo quantidades menores de clorita, biotita e quartzo (Figs. 4.2; descrições no Anexo II). Ocorre ainda stilpnomelana associada à amostra MUS-05. Apatita e ilmenita ocorrem como fases acessórias, e calcopirita ocorre como cristais muito finos disseminados. De acordo com sua composição mineralógica, essa amostra pode ser classificada como gabro a monzogabro (classificação IUGS; Le Bas & Streckeisen 1991). Os cristais de albita se encontram geralmente cloritizados, indicando a ocorrência de processos secundários de alteração.

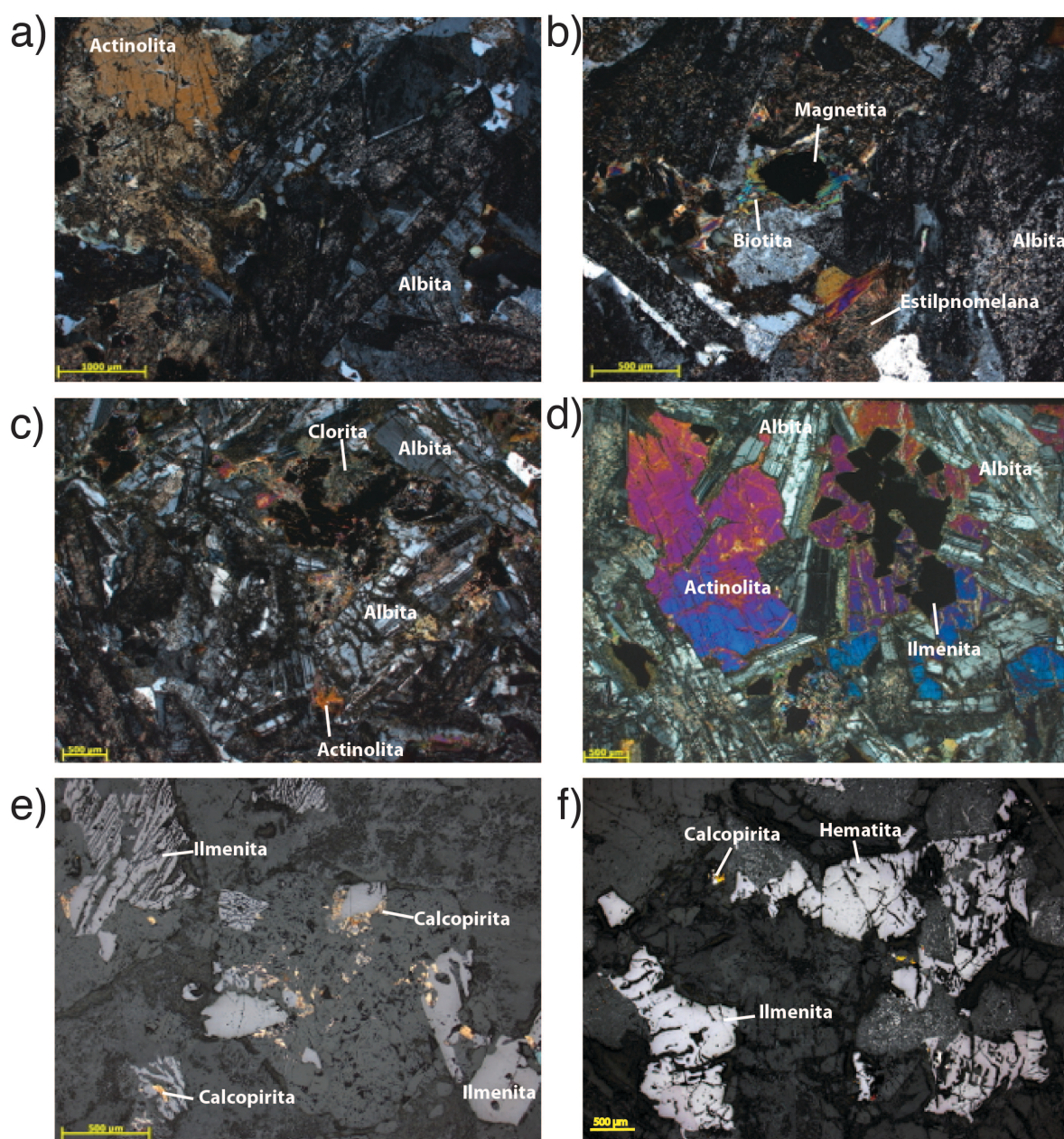


Figura 4.2 – Fotomicrografias das amostras do dique máfico Pau de Vinho. a) Cristais de albita cloritizada e actinolita. b) Biotita, stilpnomelana e cristais de apatita em meio à albita. c) Cristais de albita com clorita e

actinolita associadas. d) Cristais de albita com actinolita e ilmenita associadas. Cloritização dos cristais de albita. e) Imagem sob luz refletida do campo anterior, ilustrando cristais de ilmenita e pirita. f) Cristais de ilmenita e calcopirita associados. a) à d) – luz transmitida, nicóis cruzados; e), f) – luz refletida, nicóis paralelos.

## 4.2 PAU BRANCO

De um total de vinte e duas amostras provenientes da jazida Pau Branco, foram selecionadas doze para estudos petrográficos: sete amostras de quartzo itabirito, cinco de minério de ferro e uma de rocha máfica. As descrições petrográficas encontram-se no Anexo II, e as fotomicrografias referentes a alguns exemplares encontram-se na Figura 4.3.

Os itabiritos estudados possuem características semelhantes (Fig. 4.3). Esses possuem bandamento definido pela alternância entre níveis de óxidos de ferro e níveis de quartzo, apresentando espessura variável, de fina a muito fina (micrométricos a milimétricos). Esses níveis são predominantemente plano-paralelos (Fig. 4.3 a), podendo apresentar microdobramentos de origem primária (Fig. 4.3 b). Os níveis de óxidos de ferro são formados predominantemente por martita, com relictos de magnetita (Fig. 4.3 c), ocorrendo ainda goethita associada, paralelamente ao bandamento (Fig. 4.3 d e e). Hematita lamelar ocorre de forma mais restrita, mas é aparentemente secundária (Fig. 4.3 f). Os cristais de martita são finos, com tamanho médio de 30  $\mu\text{m}$ . Os níveis quartzosos são formados por cristais granoblásticos muito finos, com tamanho médio de 10  $\mu\text{m}$ .

As amostras MPB-2a e MPB-9 são provenientes do contato com rocha máfica, em afloramento e em testemunho de sondagem, respectivamente. Apesar de não apresentarem características macroscópicas diferenciadas com relação a outros exemplares de quartzo itabirito, domínios com estrutura brechada são identificados ao microscópio (Fig. 4.3 f, g e h). Esses domínios são caracterizados por uma matriz hematítica muito fina, microcristalina (Fig. 4.3 g), ou goethítica (Fig. 4.3 h), ambas com fragmentos sub-angulares de quartzo. A goethita da matriz possui características ópticas diferentes da goethita comumente encontrada nos itabiritos em geral. A goethita que constitui a matriz das amostras brechadas é cinza ao microscópio e homogênea, enquanto que a segunda é avermelhada, com aspecto mais ‘terroso’. A amostra MPB-2a apresenta ainda cristais microlamelares de hematita associados a essa matriz hematítica microcristalina (Fig. 4.3 h).

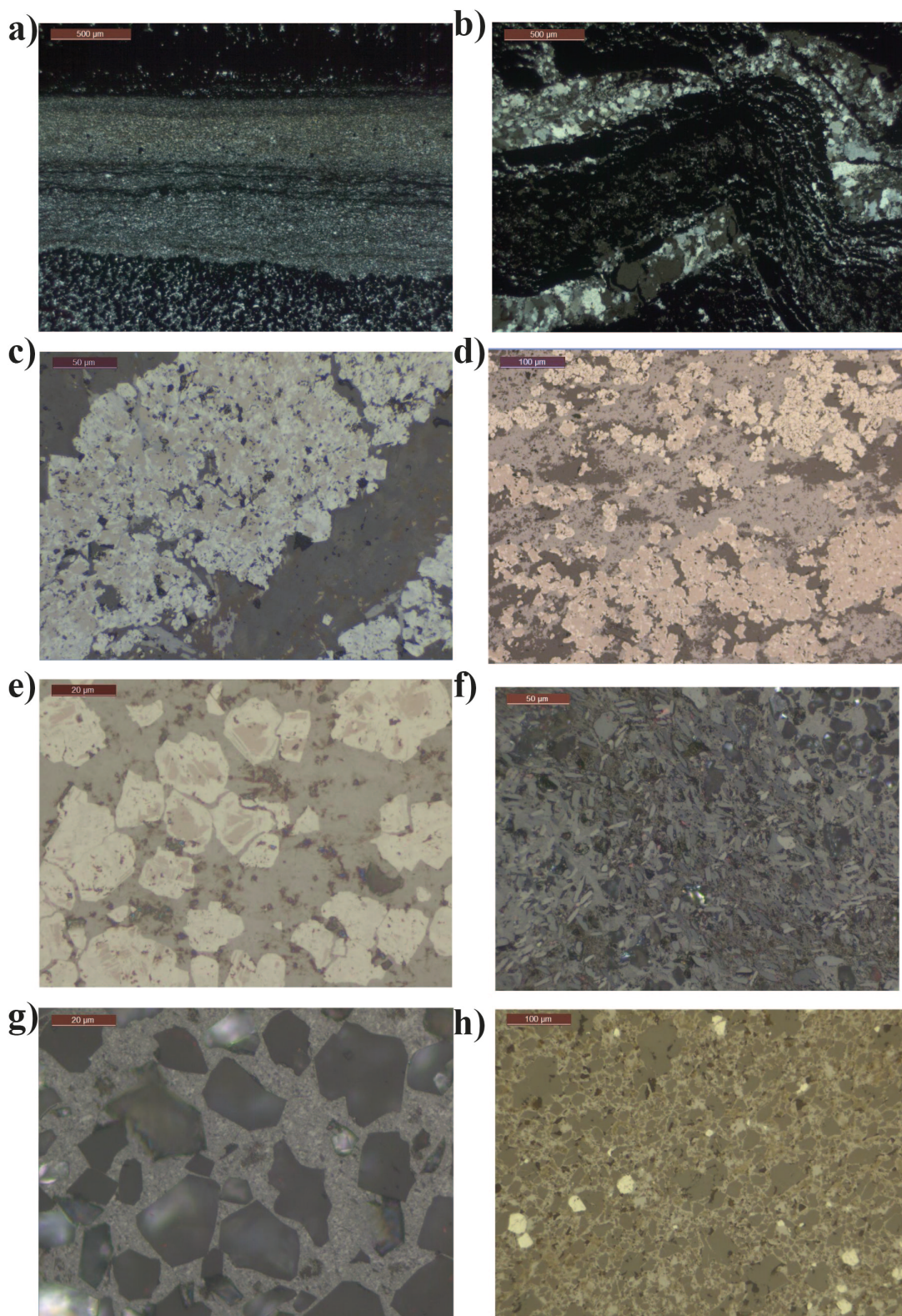


Figura 4.3 – Fotomicrografias de amostras da mina Pau Branco. a) e b) Bandamento característico das amostras de quartzito itabirito, definido pela alternância entre níveis predominantemente quartzosos e níveis constituídos por óxidos de ferro. Esses níveis podem ter orientação plano-paralela e apresentar microbandamentos de origem primária (LT/NC). c), d) e e) Detalhe de níveis constituídos por óxidos de ferro. Cristais de martita apresentam comumente relictos de magnetita. Goethita pode ocorrer associada. (LR/NP). f), g) e h) Porções brechadas em amostras de quartzito itabirito. Essas caracterizam-se por ma-

triz hematítica microlamelar (f), microcristalina (g) ou goethita (f), com fragmentos de quartzo imersos (g e h) (LR/NP).

No testemunho de sondagem amostrado, foram selecionados intervalos constituídos por quartzo itabirito, no contato com rocha máfica (MPB 4 a, b). Essas amostras possuem aparente enriquecimento em óxidos e/ou hidróxidos de ferro em nível macroscópico. Porém não se observa, tanto ao microscópio óptico quanto ao microscópio eletrônico de varredura, nenhuma diferença com relação às outras amostras de itabiritos provenientes do mesmo testemunho, exceto pelo maior conteúdo em goethita e presença de cristais muito finos de hematita (Fig. 4.3 g, h; Fig. 4.4). A rocha máfica no contato com o itabirito encontra-se em avançado estágio de alteração intempérica, e o contato entre rocha máfica e itabirito representa uma zona de descontinuidade, favorável para a percolação de água, o que resulta na hidratação dos óxidos de ferro.

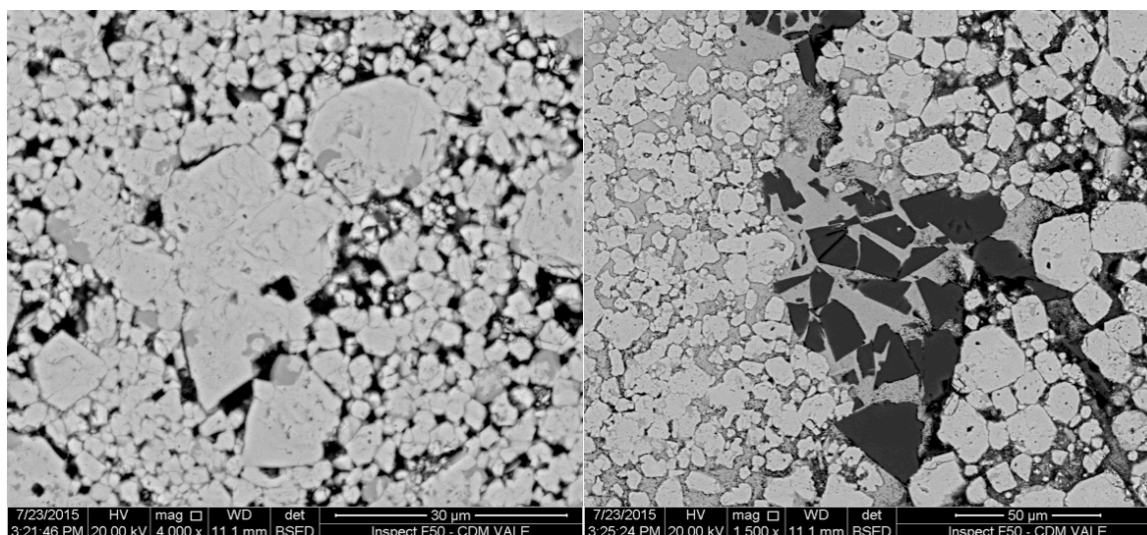


Figura 4.4 – Imagens BSE obtidas ao MEV para a amostra MPB-4a, amostrada no contato com rocha máfica. Observa-se a granulação fina dos óxidos de ferro e a presença de goethita associada.

As amostras de minério de ferro (Fig. 4.5) tem estruturas bandada e maciça. O minério bandado caracteriza-se por intercalações entre níveis com hematita de diferentes tipos texturais. Nas descrições petrográficas nesse trabalho (Anexo II), o termo ‘bandamento textural’ é comumente utilizado para classificação desses minérios. A Figura 4.5 a, b, c ilustra esse tipo de bandamento.

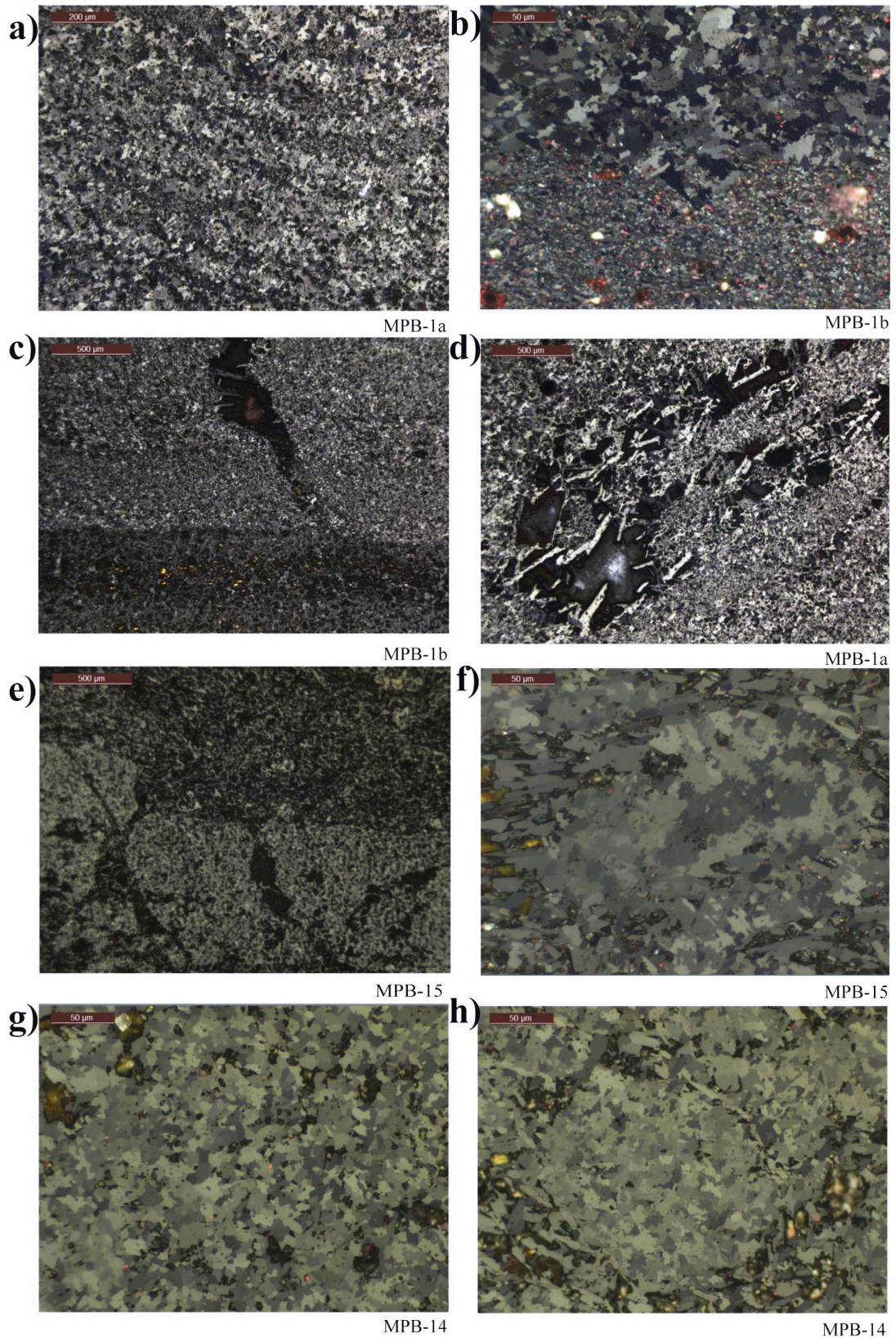


Figura 4.5 – Fotomicrografias das amostras provenientes da mina Pau Branco. a), b), c) Minério bandado caracterizado pela intercalação entre níveis hematíticos de diferentes granulações. d) Cavidade preenchida por hematita microlamelar. e) Minério apresentando bandamento textural, com intercalação entre nível hematítico granoblástico e nível hematítico microlamelar. f), g), h) Agregados hematíticos granoblásticos, característicos do minério maciço. LR/NC.

As amostras de minério bandado caracterizam-se pela intercalação entre níveis formados por óxidos de ferro, com predominância de hematita anédrica e granoblástica, exibindo diferentes granulações nos diferentes níveis (Fig. 4.5 a, b, c). Martita ocorre de forma subordinada, e magnetita ocorre com rara frequência.

O bandamento textural pode ser também caracterizado pela intercalação entre níveis formados por hematita de diferentes morfologias. A Figura 4.5 e indica esse tipo de bandamento, definido pela alternância entre níveis formados por hematita anédrica e granoblástica e níveis de hematita microlamelar. Hematita do tipo lamelar ocorre preenchendo cavidades (Fig. 4.5 c, d).

O minério do tipo maciço é constituído por hematita dos tipos anédrica e granoblástica, predominantemente (Fig. 4.5 f, g, h), podendo ocorrer raros relictos de martita e magnetita. É possível observar agregados de hematita anédrica e granoblástica. Esses agregados são provavelmente formados a partir da recristalização de martita (Fig. 4.5 g e h). Cristais de hematita microlamelar ocorrem de forma isolada, e provavelmente são também resultantes do processo de oxidação da magnetita ao longo de seus planos octaédricos (Mendes & Lagoeiro 2012).

Rocha máfica amostrada em testemunho de sondagem é maciça, constituída predominantemente por albita e anfíbólio (Fig. 4.6), com quantidades menores de quartzo, epidoto, titanita e ilmenita. Os cristais de albita apresentam intensa cloritização. Essa rocha pode ser classificada como monzogabro.

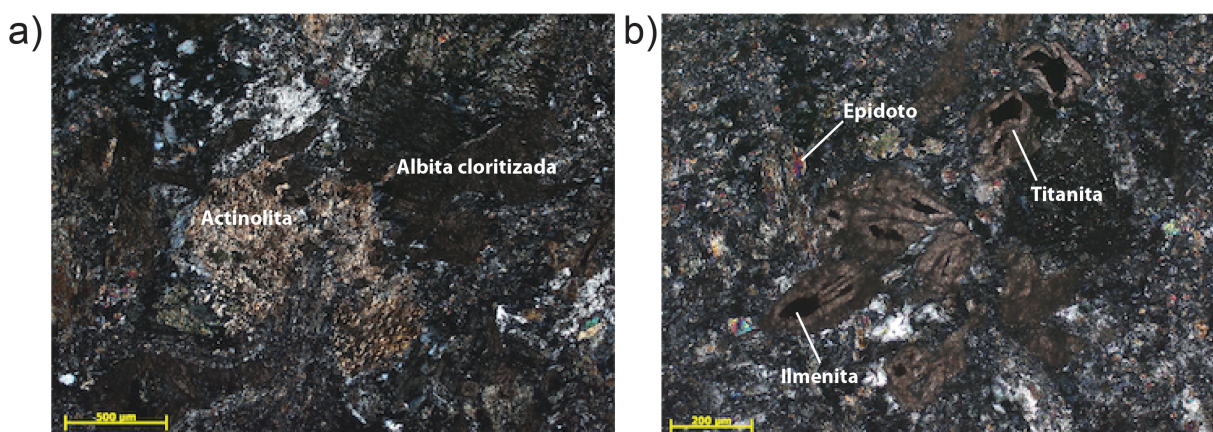


Figura 4.6 – Fotomicrografias ilustrando a composição mineralógica da amostra de dique máfico da mina Pau Branco (MPB-10). a) Cristal de actinolita em meio à albita cloritizada, apresentando titanita disseminada. b) Cristais de titanita apresentando ilmenita em seu núcleo. Cristais de epidoto ocorrem disseminados na amostra. Imagens sob luz transmitida, nicóis cruzados.

### 4.3 VÁRZEA DO LOPES

As variações estruturais macroscópicas observadas nas amostras da jazida Várzea do Lopes (Seção 3.1.3) refletem em suas características microestruturais. As descrições individualizadas das amostras estudadas provenientes desse depósito encontram-se no Anexo II.

O itabirito amostrado é do tipo quartzo itabirito. Esse é formado por níveis milimétricos a submilimétricos constituídos por quartzo granoblástico fino, anédrico a subédrico, intercalados com níveis formados por minerais de ferro (Fig. 4.7 a). Esses últimos são constituídos predominantemente por martita, com raros relictos de magnetita, e hematita granoblástica fina, com goethita substituindo ambas as fases (Fig. 4.7 b).

O minério de ferro desse depósito apresenta uma significativa variação de suas características microestruturais. O minério maciço é formado predominantemente por hematita anédrica a granoblástica, com martita subordinada e com raros relictos de magnetita (Fig. 4.7 c, d). Hematita microlamelar ocorre de forma subordinada (Fig. 4.7 c).

O minério xistoso caracteriza-se pela predominância de hematita do tipo lamelar (Fig. 4.7 e, f). A orientação preferencial da hematita lamelar ao longo de seu eixo maior, com a paralelização entre os planos basais dos cristais individuais, resulta na formação de planos de foliação. Hematita dos tipos anédrica e granoblástica ocorre de forma subordinada. Agregados hematíticos anédricos (Fig. 4.8 f) correspondem, provavelmente, a agregados hematíticos resultantes da recristalização da martita, envoltos pela foliação definida pela hematita lamelar. Cristais de hematita do tipo especular ocorrem preenchendo cavidades (Fig. 4.7 g), apresentando orientação aleatória, e em venulações (Fig. 4.7 h), com orientação subparalela entre os cristais.

No contato entre o minério de ferro e o dique máfico que trunca a sequência, há obliteração parcial ou total da estrutura foliada da amostra (Fig. 4.8). Cristais de hematita de granulação fina a média (Fig. 4.8 a, b), martita de granulação média (Fig. 4.8 c, d e e) e magnetita (Fig. 4.8 f) sobrecrescem à trama original.

Esse crescimento de cristais granoblásticos de hematita deve estar relacionado a um processo de recristalização estática resultante da colocação de uma rocha ígnea com maior temperatura do que a rocha encaixante. A presença de proporção significativa de martita, em equilíbrio textural (cristais com distribuição homogênea de tamanhos; Fig. 4.8 c, d e e) pode ser indicativa de uma blastese inicial de magnetita, e consequente oxidação

para magnetita. Porfiroblastos de magnetita em desequilíbrio textural com a matriz da rocha (Fig. 4.8 f) possuem, provavelmente, gênese distinta, podendo ser relacionados à cristalização resultante da percolação de fluidos hidrotermais

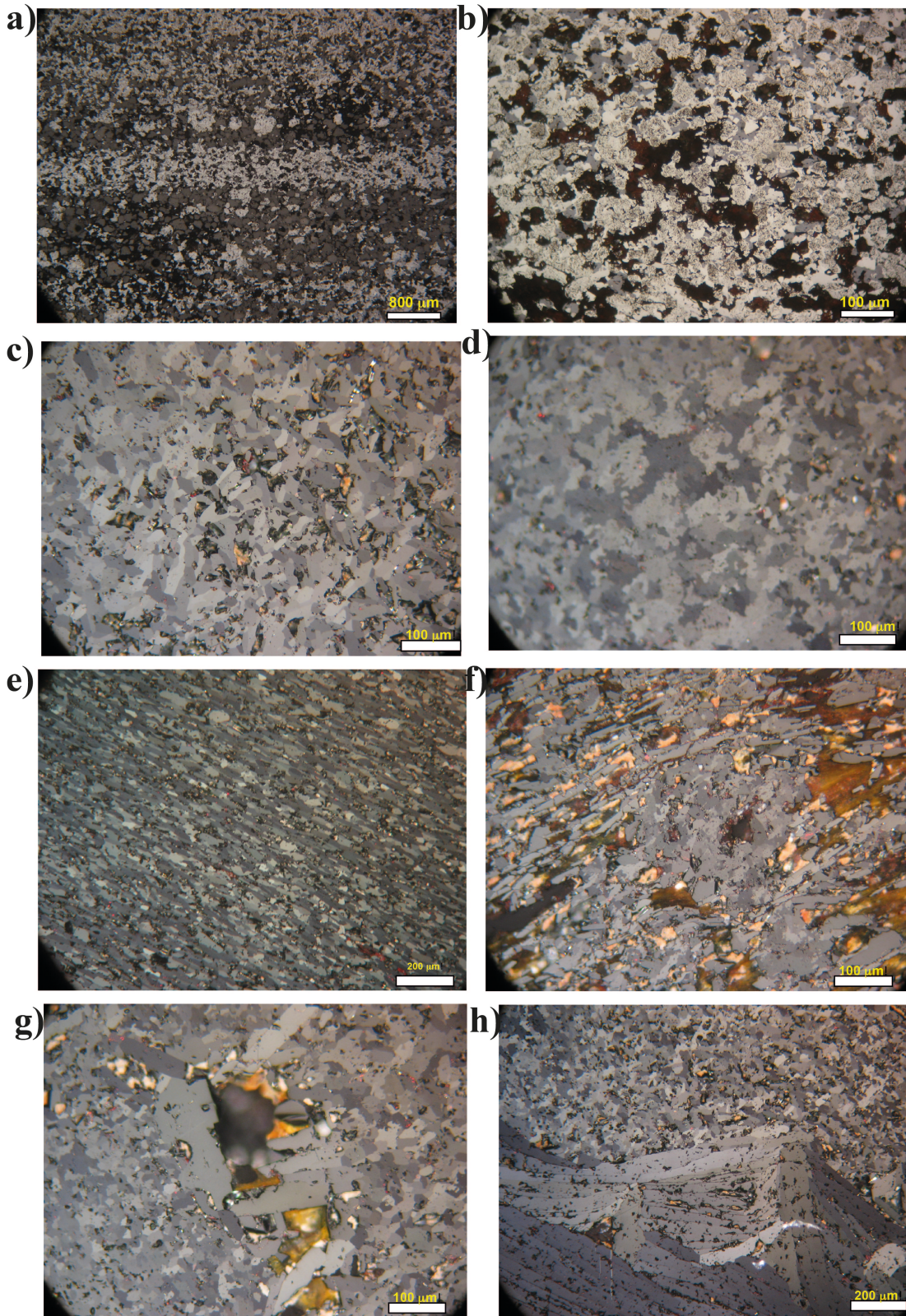


Figura 4.7 – Fotomicrografias de amostras da mina Várzea do Lopes. a) e b) Quartzo itabirito definido pela intercalação entre níveis quartzosos e níveis de martita e hematita, com goethita associada (b). c, d) Minério maciço, constituído predominantemente por hematita granoblástica e anédrica, com raros relictos de magnetita. e), f), Minério do tipo xistoso, com predominância de hematita do tipo lamelar orientada. Hematita dos tipos granoblástica e anédrica ocorrem de forma subordinada, podendo formar agregados envoltos pela foliação (f). g) Cristais de especularita preenchendo cavidade. h) Cristais de especularita formando venulação . Luz refletida, nicóis paralelos – a e b; luz refletida, nicóis cruzados – c à h.

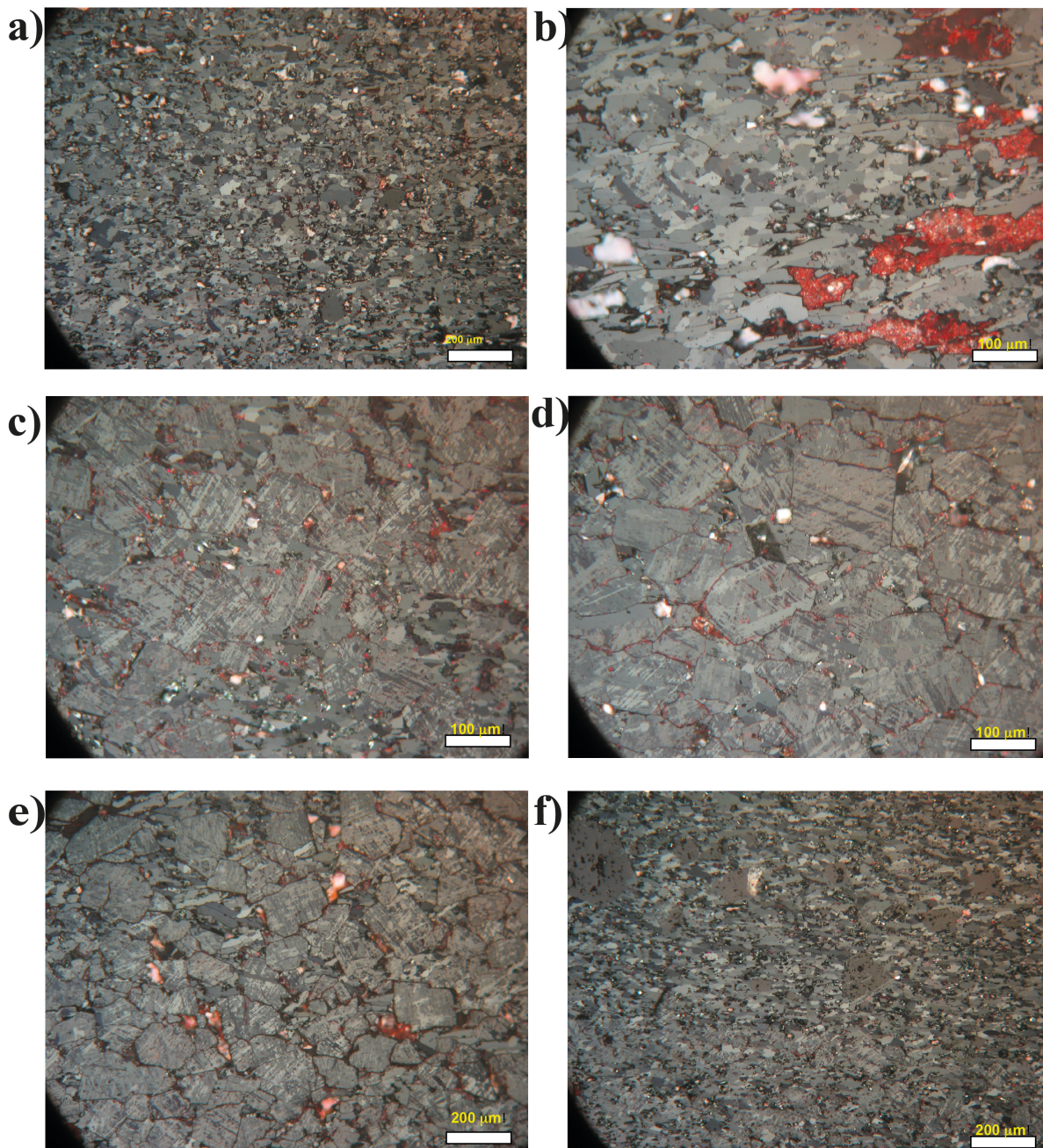


Figura 4.8 – Fotomicrografias de minério granoblástico da mina Várzea do Lopes. a), b) Minério constituído por hematita do tipo granoblástica, de granulação fina. c), d) e e) Cristais de magnetita oxidados para martita sobre a trama foliada. A martita cristalizou-se em equilíbrio textural com a amostra, enquanto que a magnetita (f) possui granulação mais grossa do que a matriz da rocha. Fotomicrografias em LR/NC.

#### 4.4 CASA DE PEDRA

As amostras provenientes da mina Casa de Pedra incluem itabiritos (quartzoso e anfíbolítico), minério de ferro e rocha máfica. A descrição individual de cada amostra encontra-se no Anexo II. A Figura 4.9 ilustra as microestruturas típicas e a composição mineralógica dos itabiritos amostrados.

O itabirito típico nessa jazida é o quartzoso (Fig. 4.9 a, b), definido pela alternância entre níveis milimétricos a submilimétricos constituídos por quartzo granoblástico anédrico, de granulação fina, e níveis constituídos por óxidos de ferro e quartzo associado. Esses níveis possuem orientação plano-paralela (Fig. 4.9 a), podendo ainda apresentar-se dobrados e falhados (Fig. 4.9 b). O óxido de ferro predominante nesses níveis é a hematita sob a forma de martita (Fig. 4.9 c), podendo apresentar relictos de magnetita. Ocorrem ainda cristais de magnetita mais preservados, em processo incipiente de martitização (Fig. 4.9 d). Goethita pode estar associada a esses níveis (Fig. 4.9 c).

Itabirito anfíbolítico, de ocorrência restrita na área, caracteriza-se pela alternância entre níveis magnetíticos, constituídos por cristais dispersos, e níveis formados predominantemente por anfíbólio (Fe-cummingtonita), com ankerita associada (Fig. 4.9 e). Esse itabirito caracteriza-se pela presença de cristais prismáticos de anfíbólio bem desenvolvidos, com orientação paralela a subparalela ao bandamento (Fig. 4.9 e). A proporção de cristais preservados de magnetita é uma característica distinta dessa amostra (Fig. 4.9 f), comparada ao quartzo itabirito.

O minério de ferro hipogênico apresenta diferentes características estruturais (Fig. 4.10). O minério maciço caracteriza-se pela predominância de cristais de hematita do tipo anédrica e granoblástica, formando uma trama coesa (Fig. 4.10 a e b). É comum a presença de aglomerados hematíticos pseudomorfos de martita, formados por cristais anédricos (Fig. 4.10 b).

O minério bandado é formado pela intercalação entre níveis de diferentes características texturais. O minério bandado de Casa de Pedra pode ser formado pela intercalação entre níveis formados por hematita anédrica a granoblástica e níveis microlamelares e granoblástica de granulação fina (Fig. 4.10 c) e intercalação entre níveis constituídos por martita e hematita microlamelar (Fig. 4.10 d). O minério brechado caracteriza-se pela presença de fragmentos hematíticos (monominerálicos) (Fig. 4.10 e e f) e fragmentos policristalinos, formados por hematita anédrica a granoblástica. Esses fragmentos encontram-se imersos

em matriz hematítica microcristalina a microlamelar, podendo estar localmente goethitizada (Fig. 4.10 e).

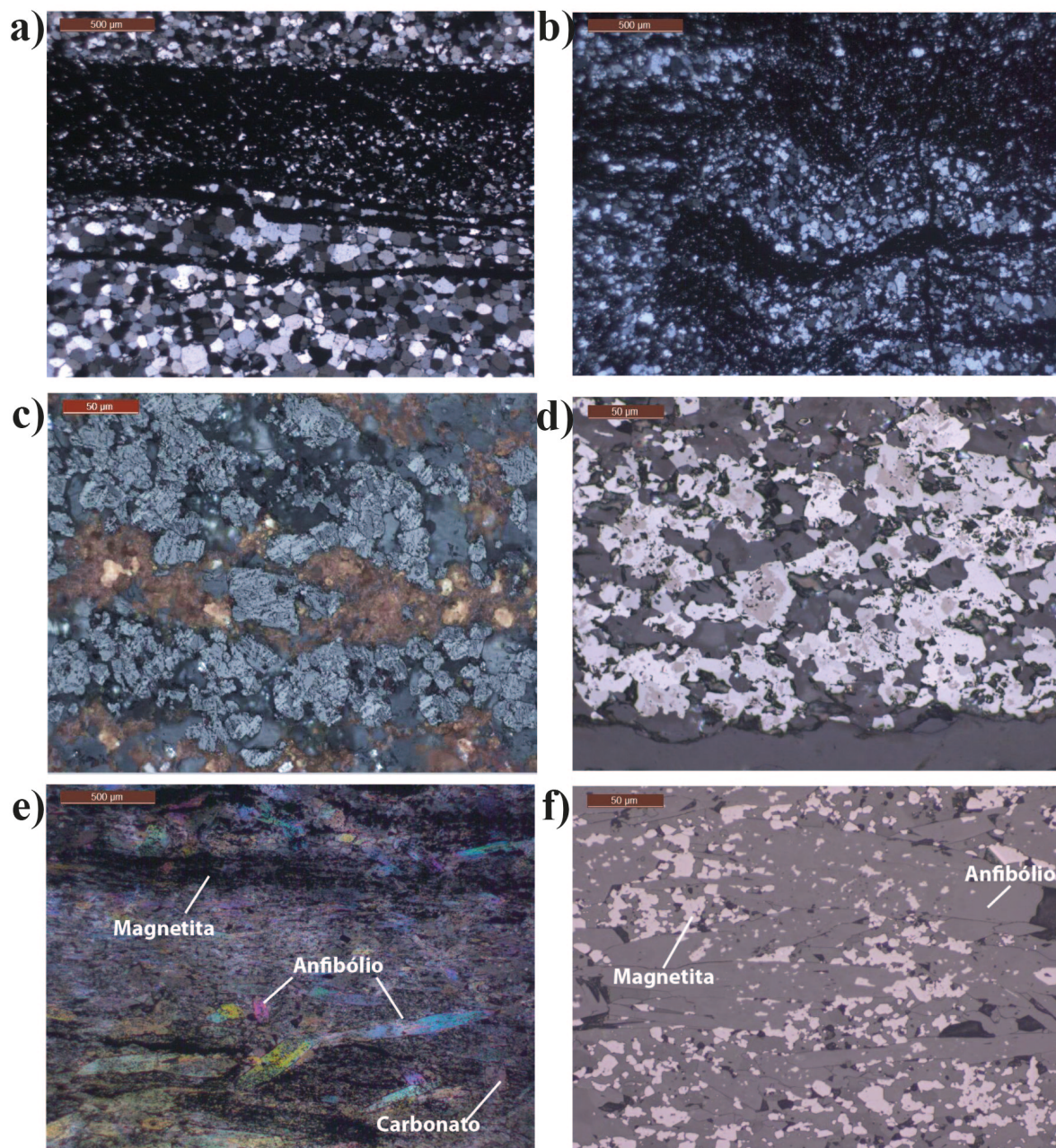


Figura 4.9 – Fotomicrografias ilustrando os diferentes tipos de itabiritos amostrados na mina Casa de Pedra. a) Quartzito itabirito caracterizado por bandamento subparalelo. b) Quartzito itabirito apresentando bandamento com microdobramento e falhamento. c) Nível formado por martita, com goethita associada. d) Detalhe de nível em quartzito itabirito formado por magnetita martitizada. e) Itabirito anfibolítico, caracterizado pela alternância entre níveis formados por anfibólio e carbonato e níveis magnéticos. f) Detalhe de nível enriquecido em magnetita no itabirito anfibolítico. a, b e e – luz transmitida, nicóis cruzados; c – luz refletida, nicóis cruzados; d e f – luz refletida, nicóis paralelos.

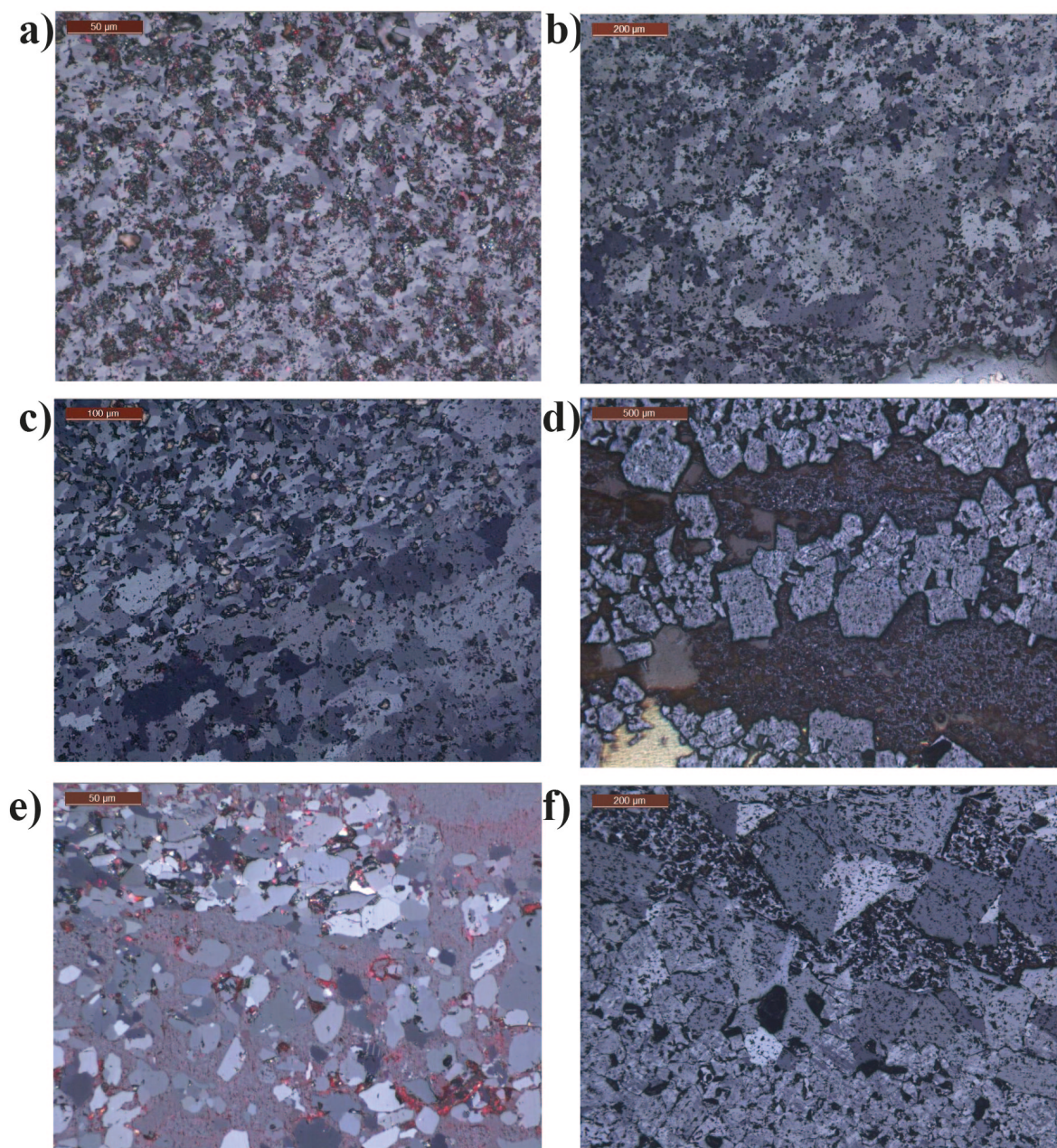


Figura 4.10 - Fotomicrografias dos diferentes tipos de minério da mina Casa de Pedra. a) Minério maciço. b) Minério maciço, formado por hematita do tipo anédrica e granoblástica, com aglomerado hematítico pseudo-morfo da martita. c) Minério bandado com níveis constituídos por hematita anédrica e microlamelar. d) Minério bandado formado pela alternância entre níveis martíticos e níveis formados por hematita microcristalina. e) e f) Exemplos de minério brechado, formados por fragmentos hematíticos monocristalinos. Fotomicrografias em luz refletida, nicóis cruzados.

Tanto o minério brechado quanto o bandado podem ter sido originados pela infiltração de fluidos ricos em ferro na rocha primária (FFB), resultando na substituição dos minerais primários (quartzo ou carbonato) por hematita neo-formada. No caso do minério bandado, essa substituição teria ocorrido com preservação do bandamento primário, e no caso do minério brechado, a infiltração desse fluido teria gerado fraturamento desse bandamento, resultando em uma estrutura brechada.

As amostras coletadas em dique máfico aflorante na mina (MCP-05 e MCP-06) exibem estrutura maciça e composição semelhante às outras amostras descritas, apresentando constituição gabróica. É constituída predominantemente por albita e hornblenda (Figs. 4.11), apresentando biotita, quartzo e diopsídio de forma subordinada. Cloritização é também observada nessas rochas. Fases metálicas constituem-se de ilmenita, pirita e magnetita martitizada (Fig. 4.11 e, f).

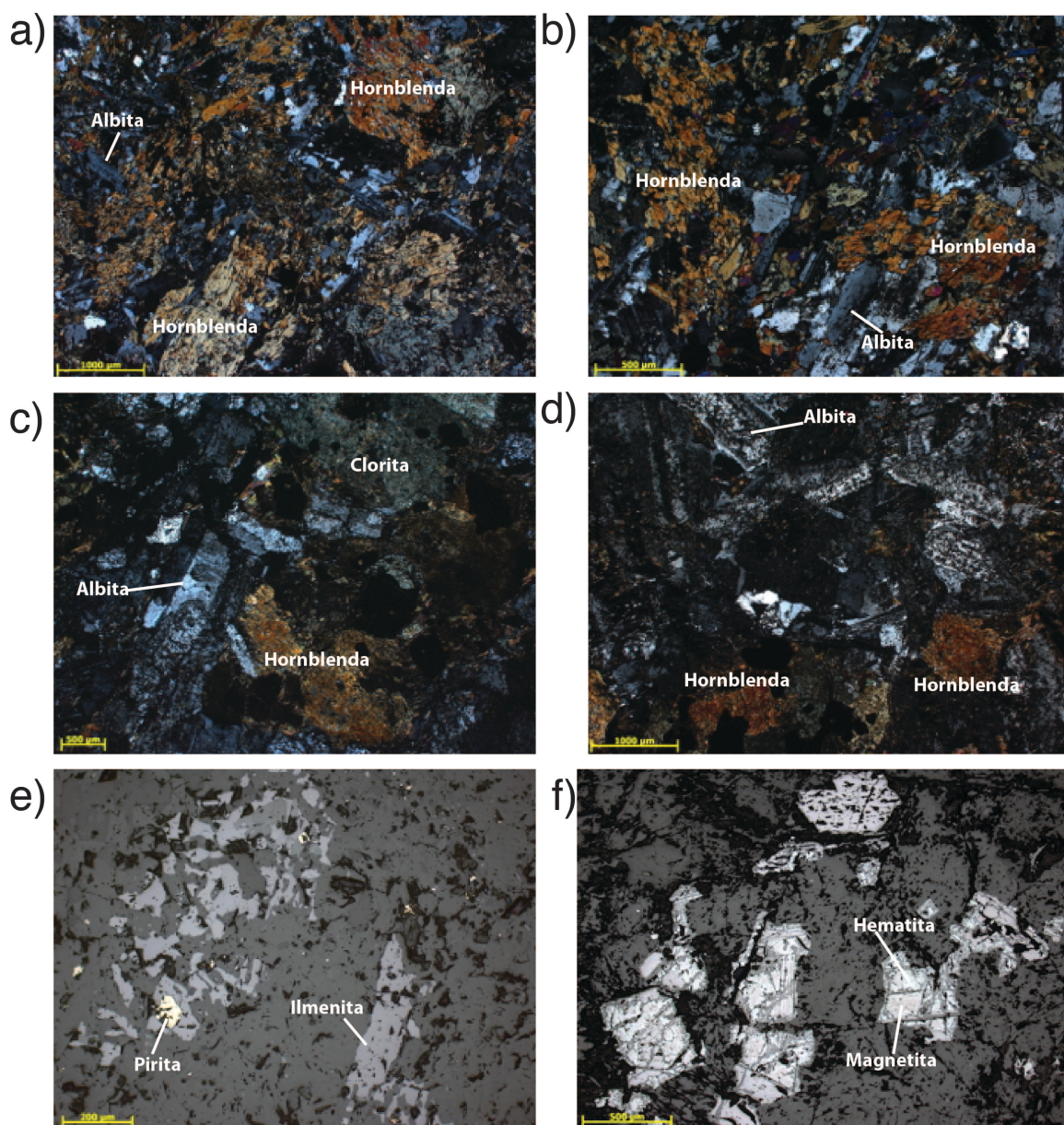


Figura 4.11 – Fotomicrografias ilustrando a composição mineralógica do dique máfico da mina Casa de Pedra. a) e b) Albita e hornblenda, fases minerais principais na amostra. c) e d) Predominância de albita com relação à hornblenda. Albita encontra-se cloritizada. e) Cristais de ilmenita e pirita disseminada em matriz formada por hornblenda e albita. f) Cristais de magnetita martitizados. a) à d) – luz transmitida, nicóis cruzados. e), f) – luz refletida, nicóis paralelos.



## **CAPÍTULO 5**

### **ESTUDOS GEOQUÍMICOS**

#### **5.1 APRESENTAÇÃO**

São apresentados nessa seção os resultados obtidos para as análises geoquímicas e isotópicas das amostras de itabiritos, minérios e specularitas. Esses resultados são discutidos de forma mais detalhada e completa no artigo *Iron isotope and REE+Y composition of the Paleoproterozoic banded iron formations and their related iron ores from the Quadrilátero Ferrífero, Brazil: Implications for their genesis* (Anexo III).

Análises geoquímicas de rocha total de cinquenta e uma amostras, envolvendo elementos maiores, menores e traços, foram realizadas em amostras de itabirito e minério de ferro selecionadas nos diferentes depósitos (Fig. 2.2). Os dados geoquímicos de rocha total referentes aos elementos maiores e traços são abordados de forma mais completa nessa seção, uma vez que não estão incluídos no artigo em anexo. Os dados de ETR também são apresentados com mais detalhe, separadamente, por depósito. Ao fim de cada seção, é feita breve discussão e conclusão referente a cada tópico.

#### **5.2 GEOQUÍMICA DE ROCHA TOTAL**

Essas análises são fundamentais para caracterizar o ambiente deposicional das FFBS precursoras dos itabiritos, uma vez que a assinatura geoquímica dessas rochas reflete a composição da geoquímica da água do mar a partir da qual essas rochas se formaram. Com relação às análises das amostras de minério de ferro, buscou-se verificar a existência de variação na assinatura geoquímica como resultado do enriquecimento hidrotermal em ferro, comparando-se a sua composição geoquímica com a do protominério (itabirito).

##### **5.2.1 Geoquímica de elementos maiores**

As composições químicas em elementos maiores de parte das amostras selecionadas encontram-se listadas a seguir na Tabela 5.1, e representadas graficamente nos diagramas das Figuras 5.1 à 5.4, para cada depósito selecionado. A Tabela 5.2 relaciona os valores composicionais médios para itabiritos e minérios de cada depósito.

A composição em elementos maiores dessas amostras é bastante simples, com a predominância de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sendo que, de forma geral, o somatório da concentração desses dois compostos representam valores superiores a 95% p/p, tanto para as amostras de itabirito quanto para as amostras de minério. O conteúdo em sílica para as amostras varia entre 3,33 à 59%. Já o conteúdo em ferro varia entre 18,10 à 88,84%. Os outros compostos formados por elementos maiores apresentam pouca representatividade em todas as amostras, apresentando conteúdos abaixo de 1%, com exceção do  $\text{MnO}$ , que apresenta valor anômalo para uma das amostras do depósito Pau Branco (29,73%).

Tabela 5.1 - Dados de elementos maiores (em % p/p) obtidos para parte das amostras selecionadas, incluindo itabiritos e minérios de ferro (em negrito).

Sample	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	MnO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	K <sub>2</sub> O	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	LOI	Total
MUS-7	48,00	50,85	0,33	0,55	0,03	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,20	100
MUS-8	40,46	57,22	0,39	0,63	0,07	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	1,10	100
MUS-11	33,00	66,30	0,08	0,01	0,02	0,89	0,00	0,00	-	0,02	-	100
<b>MUS-13</b>	<b>0,00</b>	<b>99,17</b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>	<b>0,53</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	-	<b>0,01</b>	-	100
MUS-15	53,00	47,15	0,01	0,01	0,01	0,27	0,00	0,00	-	0,00	-	100
MPB-2A	45,00	18,10	0,02	0,01	29,73	0,27	0,03	0,75	0,10	0,01	5,90	100
<b>MPB-2B</b>	<b>2,85</b>	<b>96,21</b>	<b>0,06</b>	<b>0,05</b>	<b>0,06</b>	<b>0,43</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>	<b>0,30</b>	100
MPB-4A	13,63	80,42	0,02	0,03	1,46	1,10	0,01	0,03	0,18	0,05	3,00	100
MPB-4B	3,33	88,84	0,02	0,06	0,70	1,50	0,01	0,01	0,22	0,09	1,10	96
MPB-4C	15,00	83,20	0,01	0,04	0,10	1,92	0,00	0,01	-	0,05	-	100
MPB-4D	25,48	66,68	0,02	0,03	0,28	0,44	0,01	0,01	0,26	0,02	5,10	98
MPB-5	35,68	58,58	0,02	0,04	1,63	0,22	0,01	0,04	0,09	0,02	3,70	100
MPB-6	44,10	53,46	0,03	0,01	0,04	0,19	0,01	0,01	0,03	0,01	2,10	100
MPB-8	59,00	40,25	0,02	0,04	0,01	0,35	0,00	0,00	-	0,01	-	100
<b>MPB-14</b>	<b>0,00</b>	<b>99,06</b>	<b>0,17</b>	<b>0,16</b>	<b>0,01</b>	<b>1,43</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	-	<b>0,02</b>	-	101
<b>MPB-15</b>	<b>0,00</b>	<b>98,40</b>	<b>0,04</b>	<b>0,03</b>	<b>0,05</b>	<b>1,46</b>	<b>0,00</b>	<b>0,04</b>	-	<b>0,02</b>	-	100
MCP-3A	49,80	47,67	0,03	0,01	0,21	0,65	0,01	0,01	0,09	0,03	1,50	100
MCP-3B	39,02	58,98	0,02	0,01	0,47	0,17	0,01	0,01	0,05	0,01	1,20	100
MCP-3C	46,00	52,84	0,03	0,02	0,27	0,34	0,00	0,00	-	0,00	-	100
MCP-3D	45,58	51,78	0,50	0,03	0,41	0,08	0,01	0,01	0,05	0,01	1,60	100
<b>MCP-7A</b>	<b>0,56</b>	<b>98,52</b>	<b>0,04</b>	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>	<b>0,10</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,04</b>	<b>0,01</b>	<b>0,80</b>	100
<b>MCP-7B</b>	<b>3,00</b>	<b>96,22</b>	<b>0,02</b>	<b>0,00</b>	<b>0,03</b>	<b>0,52</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	-	<b>0,01</b>	-	100
<b>MCP-11B</b>	<b>2,00</b>	<b>96,61</b>	<b>0,03</b>	<b>0,03</b>	<b>0,04</b>	<b>1,25</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	-	<b>0,02</b>	-	100
<b>MG-1</b>	<b>0,37</b>	<b>99,42</b>	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>	<b>0,08</b>	<b>0,12</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	100
<b>MG-2</b>	<b>0,59</b>	<b>98,67</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,09</b>	<b>0,15</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>	<b>0,50</b>	100
<b>MG-3</b>	<b>0,41</b>	<b>96,58</b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	<b>0,13</b>	<b>1,40</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,04</b>	<b>1,40</b>	100
<b>MG-4</b>	<b>1,68</b>	<b>95,63</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,12</b>	<b>1,37</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,10</b>	<b>6,80</b>	106
<b>MG-8</b>	<b>0,25</b>	<b>98,73</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,07</b>	<b>0,36</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	<b>0,60</b>	100
<b>MG-12</b>	<b>0,17</b>	<b>96,85</b>	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>	<b>0,28</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>2,80</b>	100
MG-16	24,00	75,17	0,02	0,02	0,03	0,29	0,00	0,00	-	0,00	-	100
Valor médio geral Itabiritos	36,48	58,68	0,09	0,09	2,09	0,51	0,01	0,05	0,10	0,02	2,41	101
Valor médio geral Minério	0,91	97,70	0,04	0,02	0,06	0,72	0,00	0,01	0,01	0,02	1,65	101

Tabela 5.2 – Valores composicionais médios para itabiritos e minérios dos diferentes depósitos estudados.

	Sample	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	LOI
Itabirito	MUS	43,62	55,38	0,20	0,30	0,03	0,30	0,02	0,00	0,01	0,01	0,65
	MPB	30,15	61,19	0,02	0,03	4,24	0,75	0,01	0,11	0,15	0,03	3,48
	MCP	45,10	52,82	0,15	0,01	0,34	0,31	0,00	0,00	0,06	0,01	1,43
	MG	24,00	75,17	0,02	0,02	0,03	0,29	0,00	0,00	-	0,00	-
Minério	MUS	0,00	99,17	0,02	0,01	0,03	0,53	0,00	0,00	-	0,01	-
	MPB	0,95	97,89	0,09	0,08	0,04	1,11	0,00	0,01	0,01	0,02	0,30
	MCP	1,85	97,12	0,03	0,01	0,03	0,63	0,00	0,00	0,04	0,01	0,80
	MG	0,58	97,65	0,02	0,01	0,09	0,61	0,01	0,01	0,01	0,03	2,02

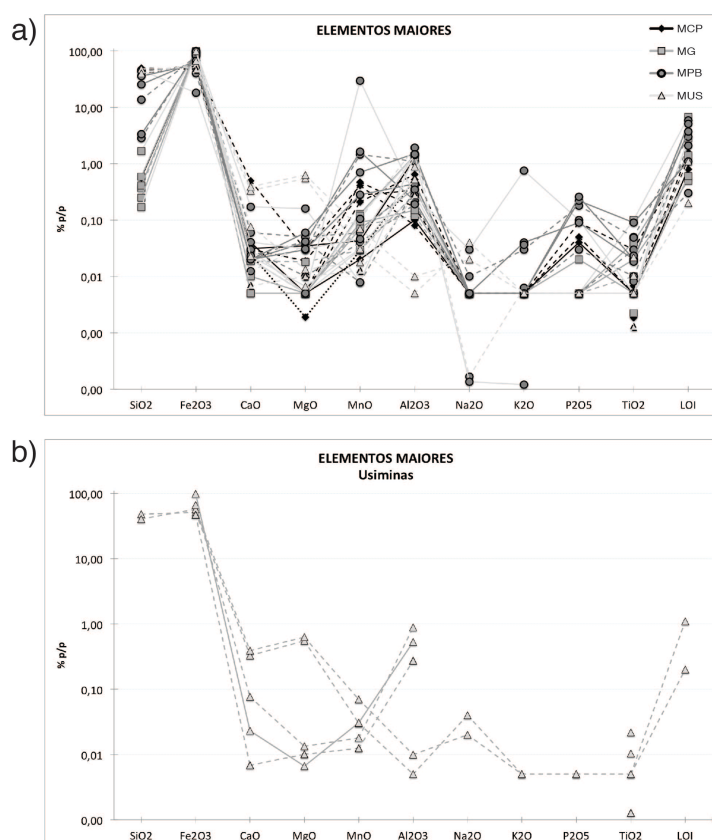


Figura 5.1 – Diagramas ilustrando a distribuição de elementos maiores (em óxidos, % p/p) para todas as amostras analisadas (a) e para o depósito Usiminas (b). Nota-se a diferença significativa em MgO para as amostras deste último depósito. Linha tracejada: itabiritos; linha cheia: minério.

As amostras de itabirito provenientes do depósito Usiminas têm, em sua maior parte, conteúdo em SiO<sub>2</sub> maior do que a média de todos os itabiritos (Tabela 5.2), variando entre 33 e 53%. A amostra com menor concentração de SiO<sub>2</sub> é a mais enriquecida em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (66,30%). A concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varia entre 47,15% e 66,30%. Duas amostras de itabirito (MUS-7 e 8) mostram conteúdo de MgO significativamente maior do que a média geral das amostras (Tabelas 5.1 e 5.2; Fig. 5.1). Esse valor reflete o conteúdo de stilpnomena presente nas amostras (Fig. 4.1 c). Apenas uma amostra de minério de ferro proveni-

ente desse depósito foi analisada, a qual é constituída predominantemente por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99,17%).

As amostras de itabirito do depósito Pau Branco mostram conteúdo em  $\text{SiO}_2$  entre 3,3% e 59%, com valor médio igual a 30,15% (Tabela 5.2). Esse baixo valor médio é influenciado pelas amostras da sequência MPB-4, uma vez que essas apresentam um maior conteúdo em ferro, que reflete a concentração local em goethita (contato com dique máfico). Outra amostra de itabirito com menor conteúdo médio em  $\text{SiO}_2$ , com relação às outras amostras desse mesmo depósito, é a amostra MPB-2A, a qual apresenta uma concentração de  $\text{MnO}$  igual a 29,73%. A Figura 5.2 ilustra de forma gráfica essa concentração anômala, em comparação com as amostras de outros depósitos. De forma geral, as amostras do depósito Pau Branco exibem maior conteúdo em  $\text{MnO}$ , comparando-se com as amostras de outros depósitos, o que reflete em uma maior média geral (Tabela 5.2).

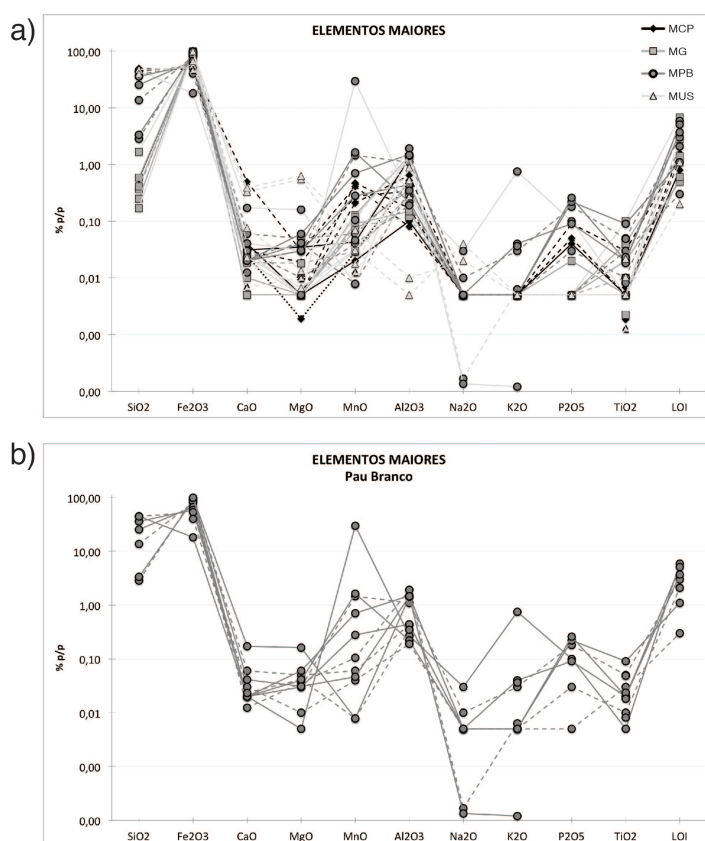


Figura 5.2 – Diagramas ilustrando de forma gráfica a distribuição de elementos maiores (em óxidos, % p/p) para todas as amostras analisadas (a) e para o depósito Pau Branco (b). Observar a maior concentração em  $\text{MnO}$  em relação às outras amostras. Linha tracejada: itabiritos; linha cheia: minério.

As amostras de minério de ferro de Pau Branco têm composição bastante simples, sendo constituídas predominantemente por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , com conteúdo em  $\text{SiO}_2$  inferior a 3%.

As amostras de minério de ferro do depósito Várzea do Lopes também apresentam composição química bastante simples, com concentração de  $Fe_2O_3$  variando entre 95,63 a 99,42%, com valor médio superior a 97%, próximo ao valor médio de todos os depósitos. Algumas amostras apresentam conteúdo em  $Al_2O_3$  superior à média geral das amostras de minério (MG-3 e 4). As amostras de minério apresentam, de forma geral, concentração média de  $SiO_2$  inferior à média geral. A única amostra de itabirito analisada apresenta alta concentração em  $Fe_2O_3$  (75,17%) em relação à média geral dos itabiritos (58,68%).

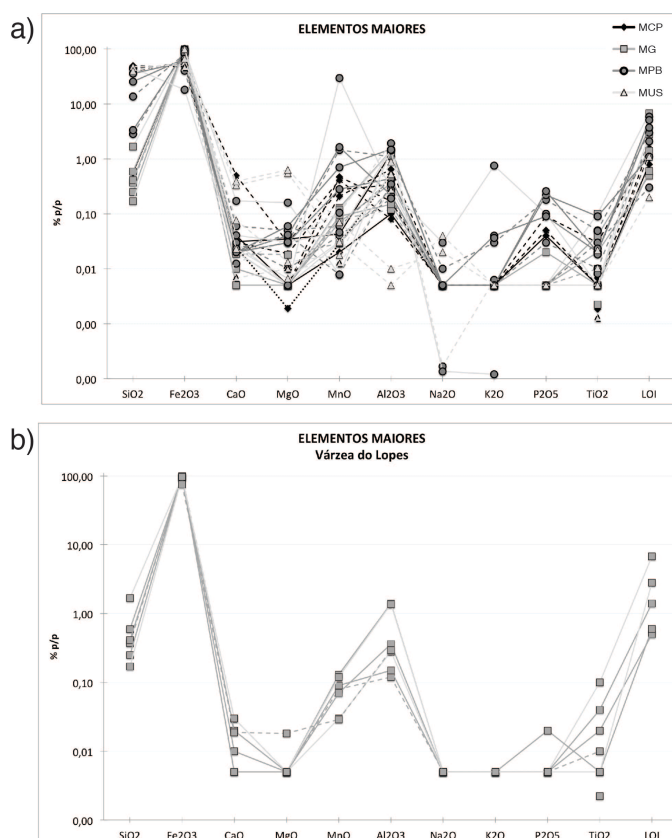


Figura 5.3 - Diagramas ilustrando a distribuição de elementos maiores (em óxidos, % p/p) para todas as amostras analisadas (a) e para o depósito Várzea do Lopes (b). Linha tracejada: itabiritos; linha cheia: minério.

As amostras de itabirito do depósito de Casa de Pedra (Fig. 5.4) mostram conteúdo em sílica relativamente maior, se comparado ao valor médio das amostras de todos os depósitos (36,48%), com concentrações variando entre 39,02 a 49,80%, e valor médio igual a 45,10% (Tabs. 5.1 e 5.2). O conteúdo em ferro varia entre 47,67 a 58,98%, com valor médio de 52,83%, inferior ao valor médio de todos os depósitos (58,68%). Já as amostras de minério de ferro apresentam valores bastante elevados de  $Fe_2O_3$ , estando entre 96,22 e 98,52%. As amostras de minério de ferro desse depósito apresentam o maior valor médio

de concentração de sílica (1,85%, Tabela 5.2). Esse maior conteúdo em sílica reflete a presença de quartzo secundário em cavidades.

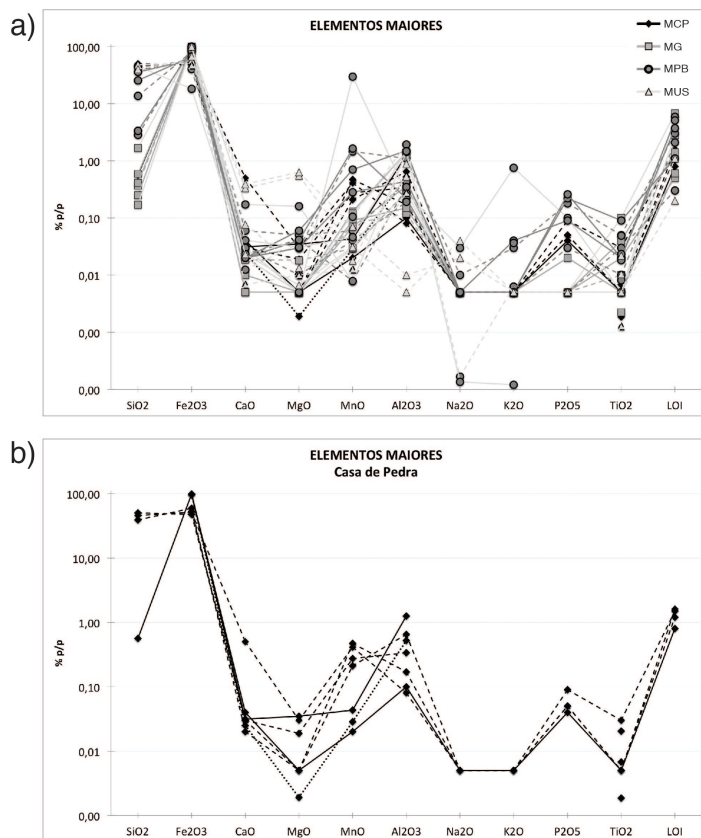


Figura 5.4 – Diagramas ilustrando de forma gráfica a distribuição de elementos maiores (em óxidos, % p/p) para todas as amostras analisadas (a) e para o depósito Casa de Pedra (b). Linha tracejada: itabirites; linha cheia: minério.

## 5.2.2 Geoquímica de elementos traço

As concentrações em elementos traço para as amostras de itabirites e minérios analisadas encontram-se representadas no diagrama de distribuição da Figura 5.5 (dados normalizados ao Post Archean Australian Shale - PAAS). Dados referentes aos quartzo itabirites da Fm. Cauê obtidos por outros autores (Spier et al. 2007, Selmi et al. 2009), além de teores médios de elementos traço de FFBs Paleoproterozoicas do tipo Lago Superior de outras localidades (Gole & Klein 1981, Klein & Beukes 1992, Bau & Dulski 1996), são também representados a título de comparação.

A distribuição dos elementos traço nos itabirites e minérios apresentam, de forma geral, padrões similares entre si e com os valores de outras localidades representados. Os elementos traço têm baixa concentração em relação ao PAAS, sendo que a maior parte das

amostras exibe valores normalizados menores do que um. As anomalias mais comuns identificadas, com relação ao PAAS, são de Cr, Ni, Zn, U e Cu, em padrão similar nos itabiritos e minérios.

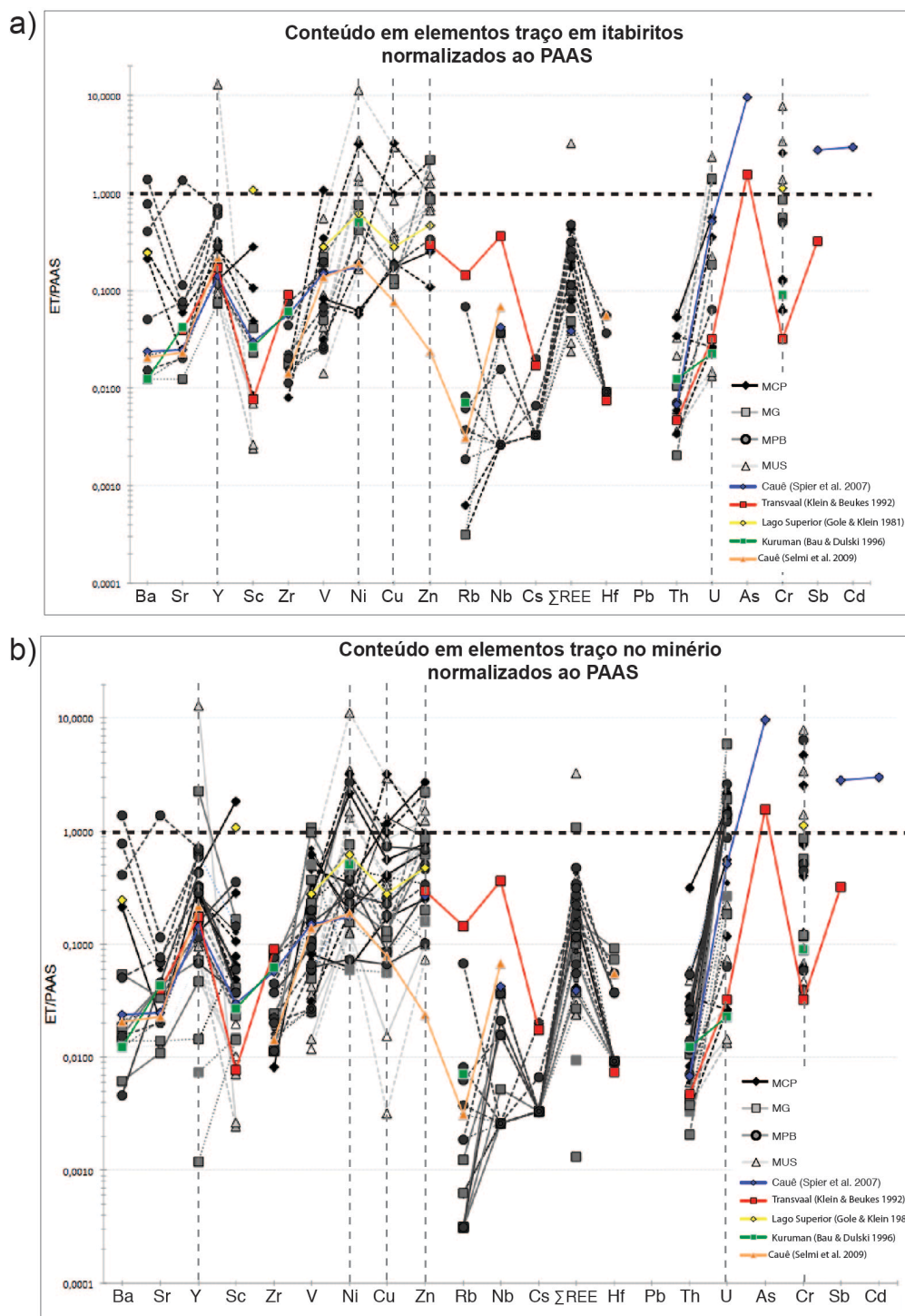


Figura 5.5 – Diagrama de distribuição dos elementos traço para as amostras de itabirito (a) e minério de ferro (b) dos depósitos selecionados normalizados ao PAAS. Os elementos com concentração anômala em relação ao padrão estão marcadas com linhas tracejadas. Dados referentes a outros autores (valores médios) para FFBs do QF e de outros depósitos foram plotados a título de comparação.

As anomalias geoquímicas de algumas amostras só podem ser explicadas pela composição mineralógica diferenciada no caso de MUS-07 (com anomalia de Cr) e MUS-08, onde stilplomelana é presente na paragênese (ver **Capítulo 4**). Conforme observado por Alkmim (2014), para itabiritos da mesma região, a presença de stilplomelana pode estar associada à atividade vulcânica. Assim, um conteúdo maior em Cr pode estar relacionado também à mesma fonte. Outras amostras de itabiritos provenientes do mesmo depósito (MUS-11 e MUS 15) são anômalas em Ni e Zn, os quais podem ter a mesma origem do Cr. As amostras MCP-04, a qual apresenta anomalia de Cu, e a amostra MCP-3c, a qual apresenta anomalias de Ni, Cu e Cr, foram amostradas no contato com dique máfico, ambas no contato com o mesmo corpo ígneo. O valor anômalo desses elementos pode estar relacionado ao contato dessas rochas com o dique máfico. Com relação aos minérios, apenas as amostras MG-09 e MPB-1a foram amostradas no contato com rocha máfica, e apresentam anomalia apenas de U. As amostras MCP-7a, MCP-11b, as quais apresentam anomalias de Cu e Cr, foram amostradas em testemunho de sondagem com intervalo constituído por rocha máfica intemperizada. Porém, essas amostras não estavam em contato com o dique, não sendo então possível estabelecer nenhuma relação direta dessas anomalias, como transferência metálica.

A Tabela 5.3 lista os valores médios dos elementos traço para as amostras de itabiritos e minérios de cada depósito e somatório dos valores médios. Notar os elevados valores médios e somatório resultantes da presença de elementos com concentração anômala, como por exemplo, a concentração anômala de Cr da amostra de minério do depósito Usiminas (amostra MUS-13).

Elementos traço indicadores de contaminação clástica, como Ti, Nb, Y, Sr, Sc, Zr, Hf e Th (Bau 1993; Bau & Alexander 2009; Bolhar et al. 2004), têm concentrações muito baixas nas amostras analisadas (Fig. 5.5 a). Ao serem plotados em função de  $Al_2O_3$  (Figura 5.6), observa-se que não há, de forma geral, relação direta entre eles, sugerindo ausência de contribuição clástica. Apenas o Ti aparenta apresentar uma correlação positiva com o  $Al_2O_3$  (Fig. 5.6). Porém, as amostras que constituem esse trend são de um único testemunho de sondagem amostrado (mina Pau Branco), não sendo assim conclusivo com relação à contaminação clástica de forma geral.

Tabela 5.3 – Valores médios (em ppm) dos conteúdos em elementos traço para as amostras de itabirito e minério de ferro de cada depósito e somatório dos valores médios.

	MUS		MPB		MG		MCP	
	Itabirito	Minério*	Itabirito	Minério	Itabirito*	Minério	Itabirito	Minério
Ba	-	-	238,33	266	-	13	105	-
Sr	-	-	9,72	273,3	-	5,23	7,13	-
Y	90,69	2,63	14,87	10,12	4,8	7,9	6,25	6,4
Sc	0,16	0,12	1,18	2,12	0,69	0,91	0,91	6,79
Zr	0	0	6,4	0,4	0	4,5	1,37	0
V	6,85	83,17	16,51	15,19	7,41	61,36	45,57	59,5
Ni	96,58	673,38	74,58	43,71	25,22	17,98	68,34	34,02
Cu	24,14	147,41	16,39	13,7	6,51	4,81	73,3	33,46
Zn	73,91	128,56	87,05	34,68	72,76	67,61	91,28	79,11
Rb	0	0	0,42	1,82	0	0,05	0,08	0
Nb	0	0	0,22	0,01	0	0,19	0,03	0
Cs	0	0	0,08	0,01	0	0,03	0,03	0
Hf	0	0	0,12	0,01	0	0,11	0,03	0
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0
Th	0,33	0,48	0,31	0,39	0,03	0,08	0,21	1,04
U	2,02	4,33	0,88	4,68	0,57	7,39	0,42	3,77
As	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr	319,16	2782,14	232	149,6	56,49	25,9	91,97	110,2
Sb	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0
ΣET <sub>M</sub>	613,84	3822,22	699,06	815,74	174,48	217,05	491,92	334,29

\* Valor único para o depósito

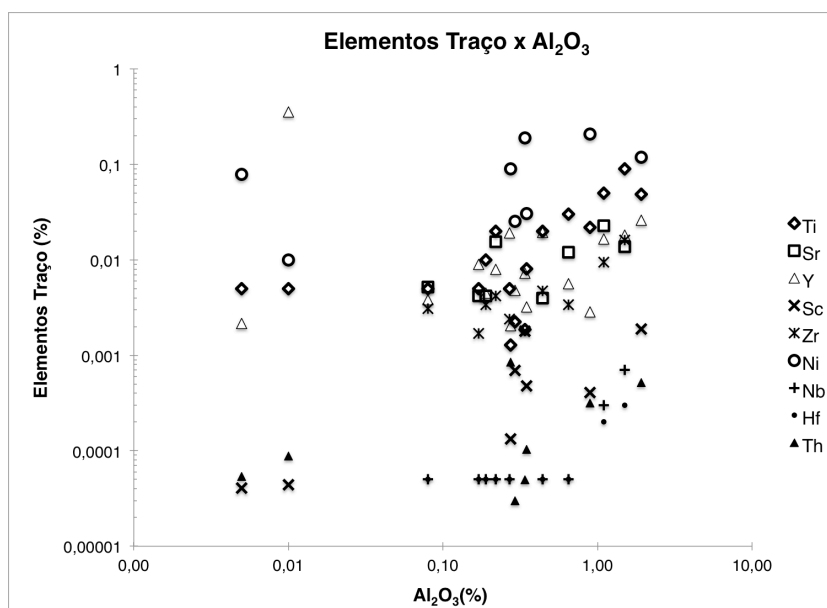


Figura 5.6 – Distribuição de elementos traço em função do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para itabiritos amostrados.

### 5.2.3 Geoquímica de elementos terras raras-ETR

Os dados de ETR foram utilizados nesse trabalho com o objetivo de se realizar uma interpretação geral sobre as condições ambientais e a origem do ferro dentro da Bacia Minas que resultaram na deposição do grande volume de FFBS da Fm. Cauê. Os dados, interpretações e conclusões gerais são apresentados no artigo do Anexo III, aceito para publicação com revisões no periódico *Mineralium Deposita (Iron isotope and REE+Y composition of the Paleoproterozoic banded iron formations and their related iron ores from the Quadrilátero Ferrífero, Brazil: Implications for their genesis)*. A seguir, a título de informação complementar, são apresentados os diagramas de distribuição de ETR para cada depósito.

Os valores médios em ETR para itabiritos e minérios de cada depósito são listados na Tabela 5.4. As concentrações para todas as amostras de cada depósito estão relacionadas nas Tabelas 5.5 à 5.8. Os dados obtidos foram normalizados ao padrão das rochas sedimentares PAAS, segundo os valores de McLeenan (1989), e também ao padrão do condrito (Taylor & McLennan 1985). As curvas de distribuição dos ETR normalizados aos dois padrões são ilustrados nas Figuras 5.6 à 5.9, para cada depósito selecionado. Nos casos em que a composição de um dado elemento é inferior ao limite de detecção da técnica analítica utilizada, as razões de ETRs e anomalias foram calculadas utilizando-se metade do limite de detecção para essas amostras (Spier et al. 2007; 2008). Os padrões de distribuição dos ETR são abordados com mais detalhe em relação ao PAAS, uma vez que esse padrão é o mais utilizado na literatura relacionada às FFBS do Paleoproterozoico, e também pelo fato dessas serem de origem sedimentar. Os padrões de distribuição de outras FFBS conhecidas foram inseridos nos diagramas de cada depósito a título de comparação.

A anomalia de Eu foi calculada pela relação  $Eu/Eu^* = Eu_{SN}/(0,66Sm_{SN} + 0,33Tb_{SN})$ , enquanto que a anomalia de Y foi calculada através da razão  $Y_{SN}/Ho_{SN}$ . O fracionamento dos ETR com relação aos pesados foi calculado pela razão  $Pr_{SN}/Yb_{SN}$ . A anomalia de Ce verdadeira foi calculada através das relações  $Ce/Ce^* = Ce_{SN}/(0,5Pr_{SN} + 0,5La_{SN})$  e  $Pr/Pr^* = Pr_{SN}/(0,5Ce_{SN} + 0,5Nd_{SN})$ , de acordo com Bau & Dulski (1996). A anomalia negativa verdadeira de Ce é definida por  $Ce/Ce^* < 1$  e  $Pr/Pr^* > 1$ . Caso essas relações não sejam obedecidas, a anomalia negativa de Ce é, na verdade, um reflexo da anomalia verdadeira do La (Bau & Dulski 1996). Os valores médios para os ETRs em itabiritos e minérios de cada depósito, e o somatório médio desses elementos, encontram-se na Tabela 5.4. Observa-se,

de forma geral, que os ETRs têm concentrações consideravelmente baixas para todos os depósitos estudados.

Tabela 5.4 – Valores médios dos ETRs para itabiritos e minérios de cada depósito e somatório dos valores médios.

	Usiminas		Pau Branco		Várzea do Lopes		Casa de Pedra	
	Itabirito	Minério	Itabirito	Minério	Itabirito	Minério	Itabirito	Minério
La	2,72	0,49	4,76	3,78	2,69	5,96	4,47	4,35
Ce	1,32	0,93	12,24	8,92	5,38	10,59	6,75	9,73
Pr	0,58	0,12	1,20	0,96	0,80	0,96	1,21	1,19
Nd	3,50	0,60	5,66	5,00	3,68	3,35	5,05	5,44
Sm	1,28	0,17	1,50	1,09	0,68	0,67	1,05	1,32
Eu	0,66	0,06	0,49	0,39	0,19	0,20	0,29	0,42
Gd	5,75	0,24	1,87	1,04	0,52	0,88	1,00	1,36
Tb	1,19	0,05	0,33	0,16	0,08	0,16	0,17	0,23
Dy	8,82	0,33	2,04	0,94	0,52	1,30	0,96	1,46
Y	78,41	2,63	14,34	7,18	4,80	7,90	6,25	10,12
Ho	2,17	0,08	0,45	0,18	0,13	0,28	0,19	0,32
Er	6,34	0,25	1,38	0,55	0,42	0,55	0,56	0,99
Tm	0,87	0,04	0,21	0,09	0,07	0,05	0,08	0,14
Yb	5,63	1,48	2,77	2,38	2,62	0,71	1,26	4,01
Lu	1,54	-	0,24	0,12	-	0,03	0,07	0,03
<b>ΣREE</b>	<b>120,78</b>	<b>7,46</b>	<b>49,49</b>	<b>32,76</b>	<b>22,58</b>	<b>33,57</b>	<b>29,35</b>	<b>41,13</b>

### 5.2.3.1 Usiminas

As amostras do depósito Usiminas apresentam, de forma geral, valores muito baixos em ETR (Tabela 5.5). Essas apresentam  $\Sigma\text{ETR}+\text{Y}$  entre 5,59 e 465,31 ppm. Esse valor anômalo do somatório é devido à alta concentração de Y na amostra MUS-8. As amostras apresentam anomalias positivas de Eu e Y, negativas de Ce e depleção dos ETRL em relação aos ETRP.

Os diagramas da Figura 5.7 representam a distribuição dos ETRs normalizados ao PAAS (Fig. 5.7a) e ao condrito (Fig. 5.7b). Os dados obtidos para a mina Bocaina foram inseridos nesses diagramas, uma vez que essas apresentam o mesmo contexto tectônico.

Tabela 5.5 – Composição de elementos terras raras das amostras do depósito Usiminas.

Usiminas					
	MUS-7	MUS-8	MUS-11	MUS-13	MUS-15
La	0,28	8,10	2,13	0,49	0,36
Ce	0,33	0,80	3,47	0,93	0,69
Pr	0,05	1,76	0,40	0,12	0,10
Nd	0,23	11,50	1,77	0,60	0,52
Sm	0,05	4,60	0,33	0,17	0,13
Eu	0,03	2,46	0,11	0,06	0,04
Gd	0,13	22,33	0,37	0,24	0,18
Tb	0,03	4,61	0,07	0,05	0,04
Dy	0,22	34,36	0,45	0,33	0,24
Y	2,17	306,60	2,85	2,63	2,04
Ho	0,06	8,47	0,10	0,08	0,06
Er	0,17	24,76	0,25	0,25	0,18
Tm	0,02	3,39	0,03	0,04	0,03
Yb	0,82	19,51	1,22	1,48	0,98
Lu	0,02	3,06	-	-	-
<b>ΣREE</b>	<b>4,59</b>	<b>456,31</b>	<b>13,55</b>	<b>7,46</b>	<b>5,59</b>
<b>Eu/Eu*</b>	<b>1,27</b>	<b>0,91</b>	<b>1,48</b>	<b>1,27</b>	<b>1,29</b>
<b>Ce/Ce*</b>	<b>0,64</b>	<b>0,05</b>	<b>0,86</b>	<b>0,87</b>	<b>0,85</b>
<b>Pr/Pr*</b>	<b>1,02</b>	<b>1,14</b>	<b>0,95</b>	<b>0,96</b>	<b>0,92</b>
<b>Pr(SN)/Yb(SN)</b>	<b>0,02</b>	<b>0,03</b>	<b>0,10</b>	<b>0,03</b>	<b>0,03</b>
<b>Sm/Yb</b>	<b>0,03</b>	<b>0,12</b>	<b>0,14</b>	<b>0,06</b>	<b>0,07</b>
<b>Y/Ho</b>	<b>1,39</b>	<b>1,33</b>	<b>1,08</b>	<b>1,22</b>	<b>1,29</b>

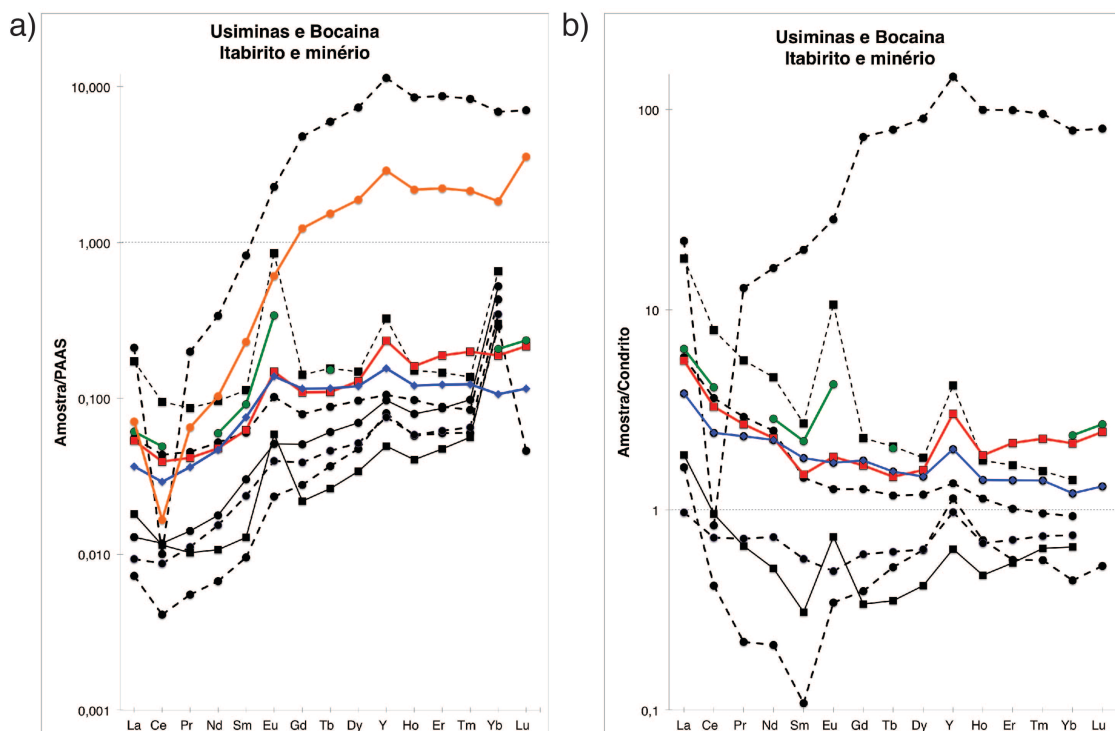


Figura 5.7 – Diagramas de distribuição de ETR normalizados ao a) PAAS e b) Condrito. As amostras de itabirito estão representadas pelas linhas tracejadas, enquanto que as amostras de minério estão representadas pelas linhas cheias. O valor médio das amostras de itabirito está representado pela curva laranja. Os valores

de FFBs de outras localidades foram representados a título de comparação (verde: Isua; Dymek & Klein 1988; vermelho: Kuruman; Klein & Beukes 1992; azul: Fm. Cauê; Spier et al. 2007).

Os dados normalizados ao PAAS mostram uma depleção geral nos ETRs, sendo clara a depleção dos ETRL com relação aos pesados. As anomalias positivas de Eu e Y são bastante significativas, sendo que uma das amostras apresenta valor normalizado anômalo (MUS-08).

Já a normalização com relação ao condrito ilustra um enriquecimento em ETR, principalmente em relação aos ETRL, com anomalia significativa de Eu e Y.

As amostras de itabirito apresentam distribuição semelhante aos valores de referência plotados na Figura 5.7. O padrão de distribuição das amostras de minério plotadas se assemelham aos itabiritos.

### 5.2.3.2 *Pau Branco*

As amostras do depósito Pau Branco também mostram baixas concentrações em ETR, com baixos valores totais, e  $\Sigma\text{ETR}+\text{Y}$  variando de 10,73 a 100,54 ppm (Tabela 5.6). A amostra MPB-00 (especularita) apresenta um valor significativamente anômalo, em comparação às amostras de itabirito e minério. De forma geral, as amostras de itabirito desse depósito apresentam maior valor médio de ETR, comparando-se com os itabiritos de outros depósitos (Tabela 5.4). Amostras de itabirito da sequência MPB-4 apresentam valores relativamente maiores de conteúdo de ETR, e valores relativamente mais altos de Ce e Y, comparando-se com as outras amostras. A amostra MPB-4a, a qual apresenta o maior somatório em ETR entre os itabiritos, apresenta-se no contato com rocha máfica.

As amostras têm anomalias positivas de Eu e Y e negativas e positivas de Ce. O diagrama de ETR normalizados ao PAAS (Fig. 5.8 a) mostra depleção geral dos ETR, com uma maior depleção dos ETRL com relação aos ETRP. Os itabiritos apresentam padrão de distribuição bastante semelhante aos outros valores da literatura. Itabiritos e minérios apresentam padrão semelhante de distribuição, sendo que os valores médios para essas rochas, representados pelas linhas laranja, apresentam concentrações semelhantes de ETRL. Os itabiritos são, em média, mais enriquecidos em ETRP com relação aos minérios.

O diagrama de normalização dos ETR em relação ao condrito (Fig. 5.8 b) mostra enriquecimento geral de todos os elementos com relação ao padrão, havendo maior enri-

quecimento de ETRL com relação aos pesados. Anomalias de Ce e Y são observadas no diagrama.

Tabela 5.6 – Composição de elementos terras raras das amostras do depósito Pau Branco.

Pau Branco														
	MPB-00	MPB-1a	MPB-1d	MPB-2A	MPB-2B	MPB-4A	MPB-4B	MPB-4D	MPB-4D	MPB-5	MPB-6	MPB-8	MPB-14	MPB-15
La	4,83	1,93	1,35	2,20	10,70	8,20	9,80	5,40	4,10	3,70	3,00	1,71	2,42	2,48
Ce	8,38	3,01	26,45	10,60	5,10	51,60	13,40	7,94	5,80	4,20	1,70	2,69	5,21	4,82
Pr	6,93	0,35	0,31	0,72	2,81	2,13	2,41	1,53	0,99	0,71	0,77	0,37	0,69	0,62
Nd	8,15	1,55	1,36	4,50	15,60	9,30	10,20	7,29	4,90	2,90	4,70	1,52	3,48	2,99
Sm	11,71	0,27	0,37	2,61	3,35	2,15	2,26	1,81	1,05	0,69	1,11	0,29	0,82	0,65
Eu	21,44	0,10	0,18	0,96	1,07	0,57	0,68	0,60	0,43	0,25	0,33	0,08	0,31	0,27
Gd	64,41	0,31	0,38	4,00	2,82	2,25	2,53	2,23	1,80	1,07	0,75	0,31	1,00	0,68
Tb	16,65	0,06	0,07	0,69	0,36	0,39	0,48	0,43	0,32	0,17	0,10	0,06	0,19	0,12
Dy	17,96	0,29	0,45	3,72	1,76	2,40	2,79	3,01	2,41	1,12	0,48	0,39	1,41	0,80
Y	24,80	1,88	4,31	19,20	11,90	16,50	18,20	25,86	19,40	7,90	4,50	3,20	9,03	8,77
Ho	19,58	0,06	0,11	0,76	0,25	0,52	0,66	0,70	0,55	0,19	0,10	0,09	0,28	0,20
Er	21,05	0,16	0,34	2,08	0,79	1,87	1,80	2,13	1,92	0,58	0,37	0,31	0,71	0,74
Tm	23,37	0,03	0,06	0,30	0,13	0,31	0,23	0,32	0,34	0,08	0,06	0,05	0,09	0,14
Yb	125,48	0,73	2,08	1,81	0,83	2,01	1,58	11,48	2,45	0,59	0,35	1,90	2,85	5,40
Lu	-	-	-	0,29	0,12	0,34	0,26	-	0,40	0,08	0,06	-	-	-
$\Sigma$ REE	374,74	10,73	37,81	54,15	57,59	100,54	67,28	59,25	46,46	24,15	18,32	12,96	28,52	28,69
Eu/Eu*	1,62	1,63	2,36	1,47	1,80	1,25	1,33	1,39	1,52	1,50	1,75	1,26	1,59	1,93
Ce/Ce*	1,43	0,84	9,47	1,91	0,21	2,84	0,64	0,64	0,66	0,60	0,26	0,78	0,92	0,90
Pr/Pr*	0,84	0,96	0,19	0,61	1,21	0,52	1,16	1,10	1,03	1,16	1,09	1,06	0,93	0,94
Pr <sub>(BN)</sub> /Yb <sub>(BN)</sub>	0,06	0,15	0,05	0,13	1,08	0,34	0,49	0,04	0,13	0,38	0,70	0,06	0,08	0,04
Sm/Yb	0,09	0,19	0,09	0,73	2,05	0,54	0,73	0,08	0,22	0,59	1,61	0,08	0,15	0,06
Y/Ho	1,27	1,08	1,50	0,93	1,75	1,16	1,01	1,35	1,29	1,53	1,65	1,29	1,17	1,61

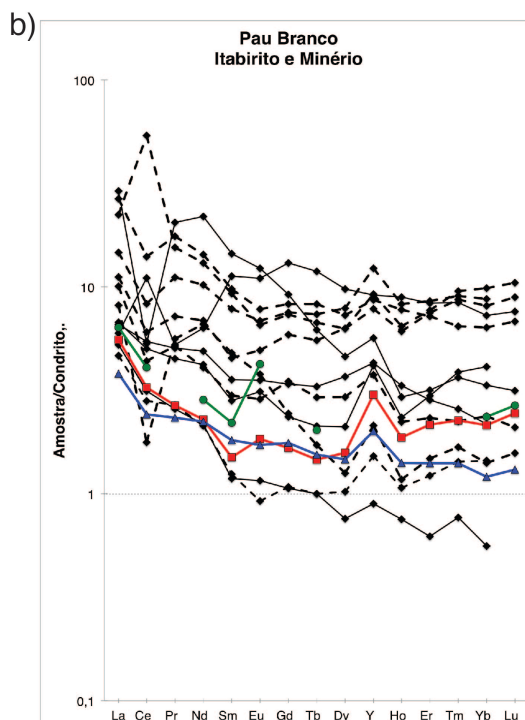
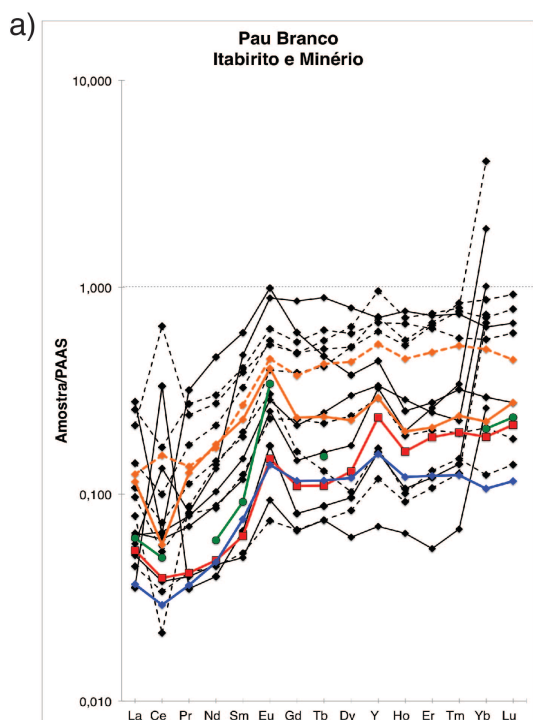


Figura 5.8 – Diagramas de distribuição de ETR normalizados ao a) PAAS e b) condrito. As amostras de itabirito estão representadas pelas linhas tracejadas, enquanto que as amostras de minério estão representadas pelas linhas cheias. Os valores médio das amostras de itabiritos e minérios estão representados pelas curvas laranja. Os valores de FFBs de outras localidades foram representadas a título de comparação (verde: Isua; Dymek & Klein 1988; vermelho: Kuruman; Klein & Beukes 1992; azul: Fm. Cauê; Spier et al. 2007).

### 5.2.3.3 Várzea do Lopes

A concentração em ETR das amostras do depósito Várzea do Lopes são muito baixas. O somatório de ETR+Y das amostras de minério de ferro varia entre 1,76 a 211,12 ppm, enquanto amostra de itabirito proveniente desse depósito forneceu um valor total de 22,58 ppm. A amostra de minério com maior  $\Sigma$ ETR+Y (MG-09) apresenta elevados conteúdos em La, Ce e Y. Essa foi retirada no contato com dique máfico nesse depósito (Fig. 3.7 c).

Tabela 5.7 – Composição de elementos terras raras das amostras do depósito Várzea do Lopes.

Várzea do Lopes											
	MG-1	MG-2	MG-3	MG-4	MG-8	MG-9	MG-11	MG-12	MG-13	MG-16	MG-18
La	2,60	2,20	7,40	4,80	1,50	35,13	3,58	1,90	0,40	2,69	0,06
Ce	4,20	3,00	14,90	11,40	3,00	60,57	6,27	1,90	0,53	5,38	0,10
Pr	0,52	0,32	1,40	1,12	0,26	5,04	0,62	0,21	0,08	0,80	0,01
Nd	2,30	1,20	5,50	4,40	0,90	16,05	2,16	0,70	0,28	3,68	0,02
Sm	0,40	0,25	0,99	0,97	0,21	3,32	0,34	0,14	0,06	0,68	0,00
Eu	0,16	0,07	0,26	0,30	0,07	0,96	0,11	0,04	0,02	0,19	0,00
Gd	0,61	0,26	0,92	0,84	0,18	5,27	0,51	0,13	0,04	0,52	0,00
Tb	0,10	0,04	0,11	0,10	0,04	1,08	0,10	0,03	0,01	0,08	0,00
Dy	0,65	0,29	0,49	0,64	0,23	9,78	0,70	0,16	0,03	0,52	0,01
Y	3,60	2,10	2,00	3,10	1,30	62,81	3,43	0,40	0,21	4,80	0,03
Ho	0,14	0,07	0,08	0,13	0,05	2,15	0,14	0,03	0,01	0,13	0,00
Er	0,37	0,24	0,22	0,33	0,11	3,81	0,32	0,08	0,01	0,42	0,00
Tm	0,05	0,03	0,03	0,06	0,01	0,27	0,03	0,01	0,00	0,07	0,00
Yb	0,34	0,24	0,26	0,37	0,08	4,81	0,88	0,00	0,09	2,62	0,02
Lu	0,05	0,04	0,04	0,06	0,01	-	-	0,01	-	-	-
$\Sigma$ REE	16,09	10,35	34,60	28,62	7,95	211,06	19,18	5,73	1,76	22,58	0,26
Eu/Eu*	1,64	1,39	1,46	1,76	1,54	1,04	1,21	1,26	1,47	1,50	1,30
Ce/Ce*	0,83	0,80	1,06	1,13	1,10	1,02	0,96	0,65	0,68	0,84	1,11
Pr/Pr*	0,98	0,99	0,91	0,93	0,92	0,92	0,98	1,07	1,24	1,03	0,88
Pr <sub>(SN)</sub> /Yb <sub>(SN)</sub>	0,49	0,43	1,72	0,97	1,04	0,33	0,22	26,83	0,30	0,10	0,14
Sm/Yb	0,60	0,53	1,93	1,33	1,33	0,35	0,20	28,45	0,34	0,13	0,12
Y/Ho	0,94	1,10	0,92	0,88	0,95	1,07	0,88	0,49	1,43	1,39	1,11

As amostras apresentam anomalias positivas de Eu, e positivas e negativas de Ce e Y. As amostras podem apresentar depleção ou enriquecimento em ETRL com relação aos pesados. A amostra de itabirito (MG-16) apresenta forte depleção dos ETRL com relação aos pesados.

A amostra de itabirito desse depósito apresenta padrão de distribuição de ETR semelhante ao das amostras de FFBS de outras localidades plotadas para comparação (Fig. 5.9). Quando normalizadas ao PAAS, tanto a amostra de itabirito quanto as de minério mostram-se depletadas em ETR, com exceção da amostra MG-09. Os padrões de distribuição dos elementos é variável. Com relação ao condrito, as amostras apresentam, de forma geral, enriquecimento em ETRL e depleção em ETRP.

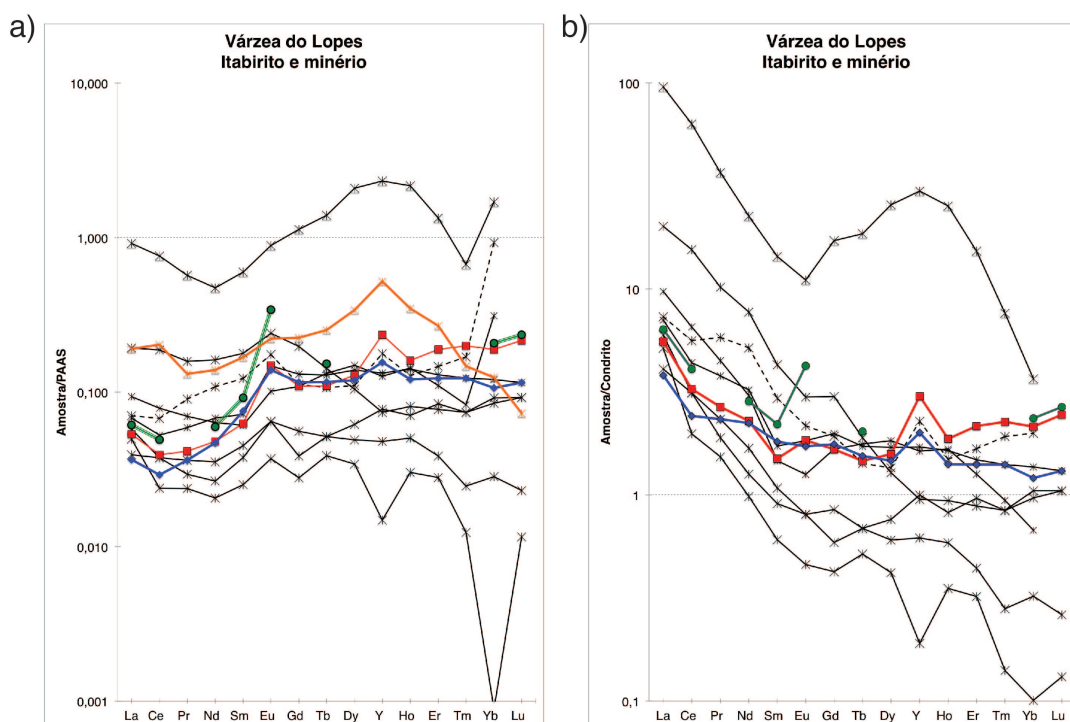


Figura 5.9 – Diagramas de distribuição de ETR normalizados ao a) PAAS e b) condrito. A amostra de itabirito está representada pela linha tracejada, enquanto que as amostras de minério estão representadas pelas linhas cheias. O valor médio das amostras de minérios está representados pelas curvas laranja. Os valores de FFBS de outras localidades foram representadas a título de comparação (verde: Isua; Dymek & Klein 1988; vermelho: Kuruman; Klein & Beukes 1992; azul: Fm. Cauê; Spier et al. 2007).

#### 5.1.3.4 – Casa de Pedra

As amostras de itabiritos e minérios do depósito Casa de Pedra apresentam, de forma geral, valores baixos de  $\Sigma\text{ETR}+\text{Y}$ , variando entre 8,90 a 90,69 ppm. Em média, as amostras de minério têm somatório médio um pouco maior do que o somatório dos itabiritos. As amostras exibem anomalia positiva de Eu e anomalias variáveis de Y. As anomalias

de Ce são, em sua maioria, negativas. A maior parte das amostras estão depletadas em ETRL com relação aos pesados, sendo que apenas uma amostra (MCP-3a) apresenta tendência inversa. Essa amostra apresenta teor de Ce significativamente maior do que as outras amostras (28,4 ppm). Outra amostra que também apresenta elevado teor em Ce é a MCP-10 (18,67 ppm). Essas amostras foram coletadas próximo a diques máficos.

Tabela 5.8 – Composição de elementos terras raras das amostras do depósito Casa de Pedra.

Casa de Pedra												
	MCP-3A	MCP-3B	MCP-3c	MCP-3D	MCP-4	MCP-7a	MCP-7b	MCP-9	MCP-10	MCP-11a	MCP-11b	MCP-13
La	19,00	4,40	0,81	1,20	0,73	2,70	1,43	5,45	7,53	1,88	2,77	0,70
Ce	28,40	5,90	2,59	1,30	1,45	5,70	3,18	12,95	18,67	3,27	4,87	0,89
Pr	5,30	1,33	0,15	0,17	0,19	1,07	0,39	1,64	1,75	0,47	0,64	0,12
Nd	20,20	6,90	0,82	0,80	0,99	5,80	1,66	7,62	6,68	2,26	3,16	0,57
Sm	3,82	1,78	0,21	0,17	0,23	1,78	0,33	1,67	1,57	0,54	0,73	0,11
Eu	0,97	0,49	0,09	0,05	0,07	0,52	0,08	0,47	0,43	0,23	0,38	0,04
Gd	2,86	2,00	0,37	0,28	0,32	2,08	0,19	1,21	1,79	0,72	0,80	0,18
Tb	0,43	0,34	0,08	0,05	0,06	0,32	0,03	0,18	0,34	0,14	0,15	0,04
Dy	2,25	1,94	0,58	0,25	0,46	2,04	0,10	0,87	2,35	1,01	0,94	0,26
Y	5,60	9,00	7,28	3,80	7,73	20,30	0,39	3,51	12,23	7,47	6,73	4,07
Ho	0,29	0,41	0,15	0,08	0,13	0,45	0,02	0,15	0,53	0,24	0,20	0,07
Er	0,82	1,10	0,46	0,30	0,44	1,55	0,04	0,38	1,68	0,75	0,58	0,21
Tm	0,10	0,15	0,07	0,05	0,07	0,18	0,00	0,04	0,28	0,11	0,08	0,03
Yb	0,56	1,02	2,32	0,35	2,48	0,98	0,14	1,52	10,70	4,15	2,57	0,85
Lu	0,09	0,15	0,05	0,05	-	0,16	-	-	-	-	-	-
<b>ΣREE</b>	<b>90,69</b>	<b>36,91</b>	<b>16,04</b>	<b>8,90</b>	<b>15,36</b>	<b>45,63</b>	<b>7,98</b>	<b>37,67</b>	<b>66,52</b>	<b>23,25</b>	<b>24,59</b>	<b>8,14</b>
<b>Eu/Eu*</b>	<b>1,41</b>	<b>1,27</b>	<b>1,48</b>	<b>1,11</b>	<b>1,21</b>	<b>1,38</b>	<b>1,51</b>	<b>1,57</b>	<b>1,20</b>	<b>1,67</b>	<b>2,33</b>	<b>1,23</b>
<b>Ce/Ce*</b>	<b>0,65</b>	<b>0,56</b>	<b>1,68</b>	<b>0,64</b>	<b>0,89</b>	<b>0,75</b>	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>	<b>1,19</b>	<b>0,80</b>	<b>0,84</b>	<b>0,70</b>
<b>Pr/Pr*</b>	<b>1,26</b>	<b>1,08</b>	<b>0,62</b>	<b>0,96</b>	<b>0,93</b>	<b>1,00</b>	<b>0,98</b>	<b>0,96</b>	<b>0,92</b>	<b>0,98</b>	<b>0,94</b>	<b>0,98</b>
<b>Pr<sub>(SN)</sub>/Yb<sub>(SN)</sub></b>	<b>3,02</b>	<b>0,42</b>	<b>0,02</b>	<b>0,16</b>	<b>0,03</b>	<b>0,35</b>	<b>0,89</b>	<b>0,34</b>	<b>0,05</b>	<b>0,04</b>	<b>0,08</b>	<b>0,05</b>
<b>Sm/Yb</b>	<b>3,47</b>	<b>0,89</b>	<b>0,05</b>	<b>0,25</b>	<b>0,05</b>	<b>0,92</b>	<b>1,20</b>	<b>0,56</b>	<b>0,07</b>	<b>0,07</b>	<b>0,14</b>	<b>0,07</b>
<b>Y/Ho</b>	<b>0,71</b>	<b>0,81</b>	<b>1,79</b>	<b>1,74</b>	<b>2,14</b>	<b>1,66</b>	<b>0,93</b>	<b>0,84</b>	<b>0,85</b>	<b>1,13</b>	<b>1,21</b>	<b>2,13</b>

Com relação aos diagramas de distribuição de ETR, tanto as amostras de itabiritos quanto as de minério têm padrões de distribuição semelhantes (Fig. 5.8). Quando normalizadas ao PAAS (Fig. 5.10 a), essas amostras mostram-se depletadas com relação a esse padrão, apresentando ainda uma depleção significativa dos ETRL com relação aos pesados. As anomalias positivas de Eu e Y são bem marcantes. Os padrões de distribuição tanto dos itabiritos quanto dos minérios é bastante semelhante aos valores de referência utilizados.

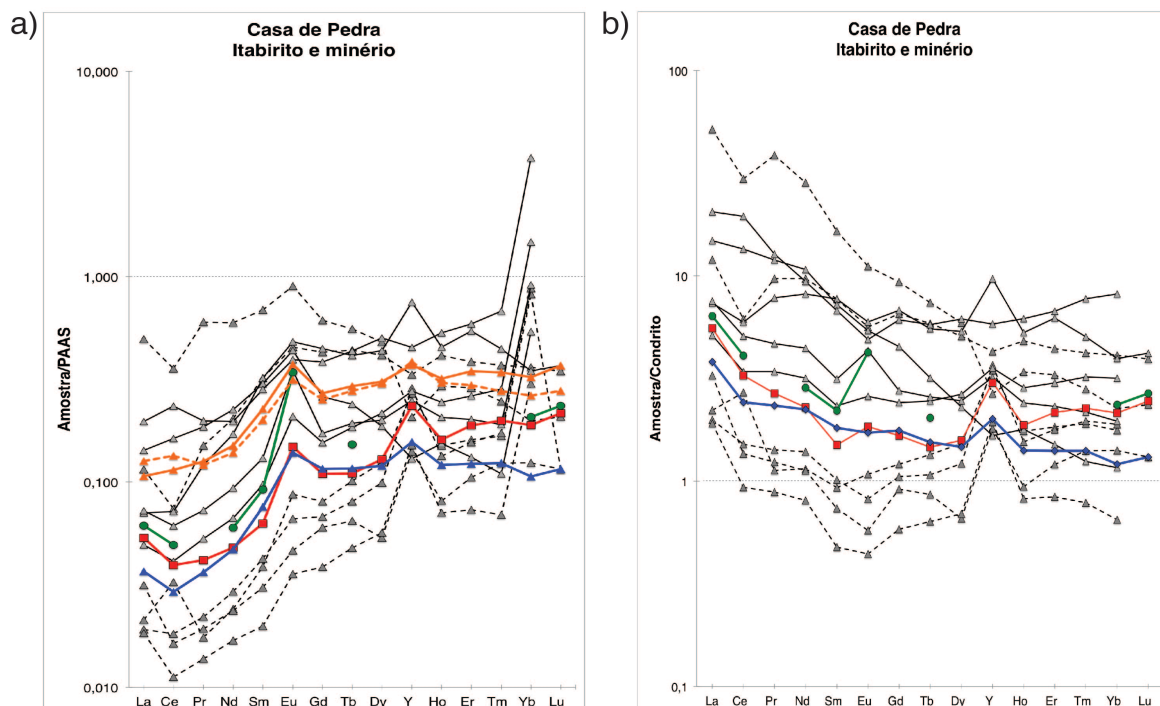


Figura 5.10 – Diagramas de distribuição de ETR normalizados ao a) PAAS e b) condrito. As amostras de itabirito estão representadas pelas linhas tracejadas, enquanto que as amostras de minério estão representadas pelas linhas cheias. Os valores médios das amostras de itabiritos e minérios estão representados pelas curvas laranja. Os valores de FFBs de outras localidades foram representadas a título de comparação (verde: Isua; Dymek & Klein 1988; vermelho: Kuruman; Klein & Beukes 1992; azul: Fm. Cauê; Spier et al. 2007).

O diagrama de ETR normalizados ao condrito mostra uma significativa depleção dos ETRP com relação aos ETRL, sendo que as amostras apresentam-se enriquecidas nesses elementos em comparação ao padrão condrítico. A anomalia de Y é fortemente positiva, enquanto que o Eu é quase neutro.

#### 5.2.4 Conclusões gerais (com base no Anexo III)

Os dados geoquímicos mostram que os itabiritos apresentam, de forma geral, baixos valores de  $\sum\text{ETR}+\text{Y}$ , anomalias positivas de Eu e Y e depleção dos ETRL com relação aos ETRP. Anomalias positivas de Eu e depleção dos ETRL são indicativas de fonte hidrotermal para o ferro na Bacia Minas, assim como proposto por outros autores (Klein & Ladeira 2000; Spier et al. 2007).

Grande parte das amostras têm anomalia negativa de Ce, mas nem todas essas correspondem a anomalias verdadeiras desse elemento. Algumas exibem anomalias verdadeiras de Ce, enquanto outras anomalia negativa resultante da anomalia positiva do La, conforme ilustrado na Figura 5.11. As amostras com anomalia negativa verdadeira de Ce sugere

rem existência de condições de oxidação favoráveis para a oxidação do Ce (III) em Ce (IV).

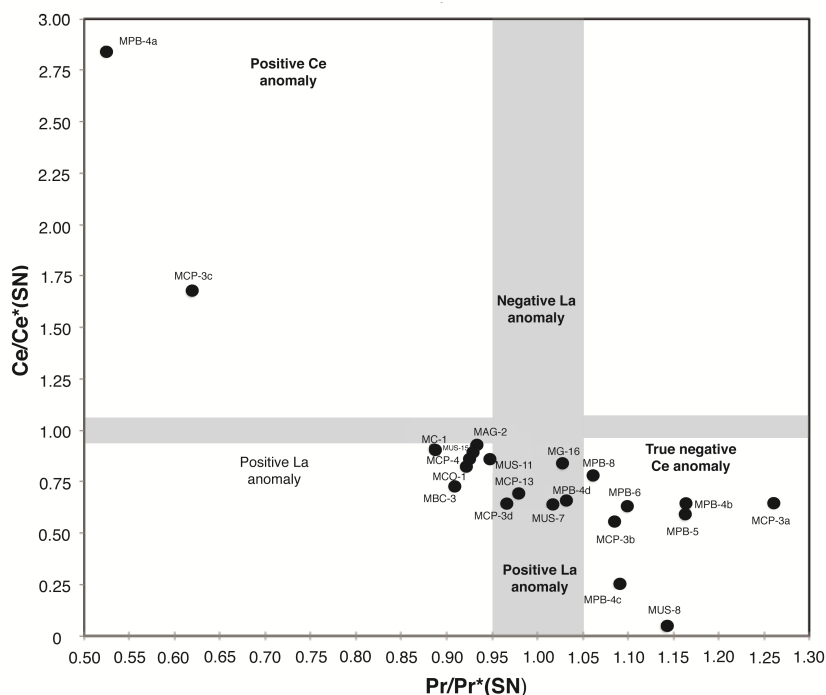


Figura 5.11 – Anomalia  $Ce_{SN}$  em função de  $Pr_{SN}$  para os itabiritos analisados, discriminando anomalias positivas de La de anomalias negativas verdadeiras de Ce, conforme Bau & Dulski (1996).

Levando-se em consideração os dados geoquímicos apresentados, propõe-se nesse trabalho que as condições de oxidação na bacia Minas permitiram uma extensiva oxidação do Fe (II). Entretanto, apenas localmente essas condições foram propícias para converter o Ce (III) em Ce (IV), uma vez que esse elemento necessita de condições de oxidação ainda maiores do que o Fe (II), o que suporta a existência de um redoxclíneo descontínuo antes do Grande Evento de Oxidação-GOE (Planavsky et al. 2012). Dessa forma, a deposição do grande volume das FFBs da Fm. Cauê teria ocorrido em um oásis de oxigênio no oceano (Kasting 1993), no período de transição entre um sistema atmosfera-oceano pouco oxigenado para um sistema relativamente mais oxigenado após o GOE. Discussões mais detalhadas acerca da fonte do oxigênio no oceano Minas encontram-se no artigo em anexo (Anexo III).

A assinatura geoquímica das amostras de minério é semelhante à dos itabiritos. Apesar de algumas variações, as amostras de minério apresentam baixo  $\Sigma ETR+Y$ , anomalias positivas de Eu e Y e, de forma geral, são depletadas em ETRL. A maior diferença entre essas rochas corresponde às anomalias de Ce, sendo que a maior parte das amostras não têm anomalia negativa verdadeira desse elemento.

A similaridade da assinatura geoquímica das amostras de itabirito com amostras de FFBs paleoproterozóicas de outras localidades (Bau and Dulski 1996; Kato et al. 2006; Planavsky et al. 2010) sugere que os processos tectono-metamórficos descritos para o QF não resultaram na variação da assinatura geoquímica das FFBs, protólito dos itabiritos. Da mesma forma, os processos hidrotermais responsáveis pelo enriquecimento em ferro dessas rochas também não influenciaram a composição geoquímica dos protominérios. Discussão mais detalhada sobre os dados e conclusões encontram-se no artigo no Anexo III.

### 5.3 ISÓTOPOS DE FERRO

Nessa seção, é apresentado um resumo sobre os dados de isótopos de ferro obtidos para os itabiritos, minérios e specularitas (Fig. 5.12) e conclusões obtidas através dessas análises. Os dados isotópicos foram obtidos para um conjunto de amostras dos depósitos indicados na Figura 2.2, e também para amostras provenientes do domínio leste de alta deformação do QF (Rosière et al. 2001), de forma a comparar a existência ou não de influência significativa no aumento da intensidade deformacional e grau metamórfico na composição isotópica dos itabiritos e minérios. Uma discussão mais completa dos resultados encontra-se no artigo no Anexo III.

As composições isotópicas das amostras apresentam uma variação significativa, com valores de  $\delta^{56}\text{Fe}$  no intervalo entre  $-0,95$  a  $0,83\text{‰}$ . Os valores para os itabiritos variam entre  $-0,95$  a  $0,27\text{‰}$ , com valor médio de  $\delta^{56}\text{Fe} = -0,25\text{‰}$  ( $n=14$ ). Os valores de  $\delta^{56}\text{Fe}$  para as amostras de minério variam entre  $-0,80$  a  $0,37\text{‰}$ , com média de  $\delta^{56}\text{Fe} = -0,25$  ( $n=16$ ). Specularitas de veios hidrotermais tardios apresentam  $\delta^{56}\text{Fe}$  variando de  $-0,75$  a  $0,83\text{‰}$ , com valor médio de  $\delta^{56}\text{Fe} = -0,19\text{‰}$  ( $n=5$ ).

A assinatura isotópica dos itabiritos, a qual apresenta, de forma geral, valores próximos ao intervalo da composição isotópica média dos fluidos hidrotermais ( $\delta^{56}\text{Fe} \approx -0,50$  a  $0\text{‰}$ , Beard et al. 2003; Severmann et al. 2004; Johnson et al. 2008a), com valor médio  $\delta^{56}\text{Fe} = -0,35\text{‰}$ , corrobora para a existência de condições oxidantes para o oceano paleoproterozoico, o qual permitiu a oxidação completa ou quase completa do Fe (II), resultando em composições isotópicas dentro do intervalo dos fluidos hidrotermais oceânicos. Não há variação isotópica significativa entre as amostras de itabirito dos diferentes domínios de deformação, indicando que o aumento da intensidade deformacional e grau metamórfico não influenciam na assinatura isotópica dos itabiritos.

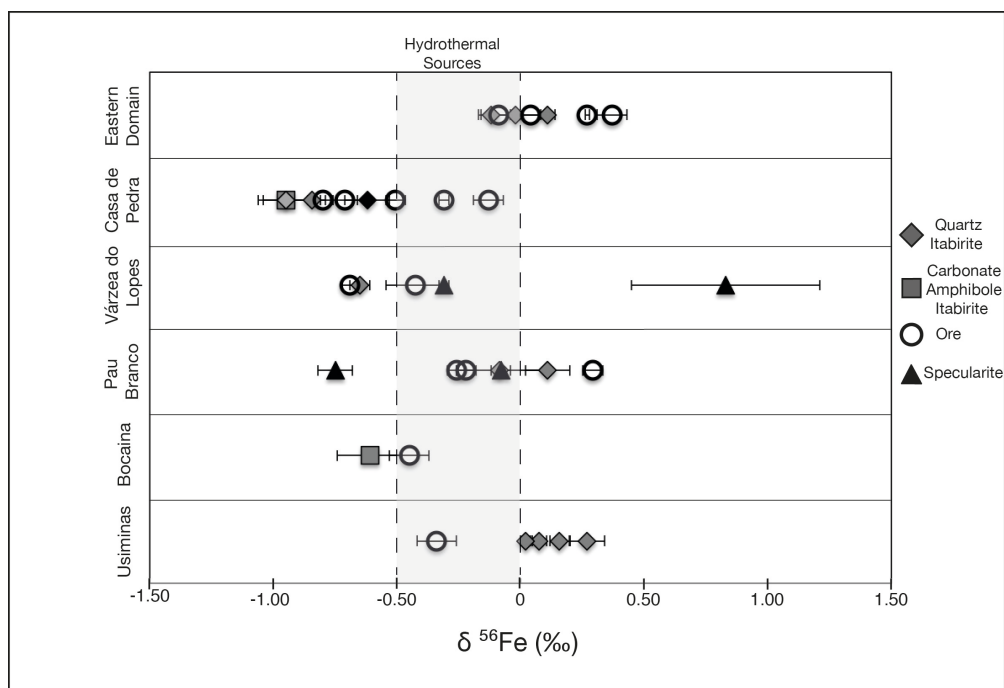


Figura 5.12 – Diagrama representativo das composições isotópicas dos itabiritos, minérios e especularitas para os diferentes depósitos estudados e amostras do domínio leste de alta deformação (ED).

Por outro lado, a composição isotópica dos minérios varia de acordo com os diferentes estilos de mineralização nos diferentes domínios deformacionais (Rosière & Rios 2004). A mineralização no domínio oeste de baixa deformação é caracterizada principalmente pela percolação fluidos salinos de baixa temperatura carregando o isótopo leve de Fe (II). O Fe foi precipitado, provavelmente, em espaços abertos resultantes da lixiviação dos minerais de ganga. Já no domínio leste de alta deformação, ocorreu a precipitação preferencial do isótopo pesado a partir de fluidos salinos de alta temperatura, sob condições de desequilíbrio com o fluido hidrotermal, resultando em minérios relativamente menos depletados do que aqueles do domínio de baixa deformação. Essas condições foram confirmadas através de estudos experimentais (Saunier et al. 2011).

## 5.4 DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Com base nos dados do manuscrito *Iron isotope and REE+Y composition of the Paleoproterozoic banded iron formations and their related iron ores from the Quadrilátero Ferrífero, Brazil: Implications for their genesis*, a assinatura geoquímica e isotópica dos itabiritos sugere que a deposição das FFB da Formação Cauê ocorreu em ambiente marinho relativamente oxidado, o que levou a uma oxidação completa a quase completa do

Fe(II) dissolvido, resultando em uma composição isotópica comparável aos fluidos hidrotermais. Isso indica que a Bacia Minas apresentava condições favoráveis para a deposição do grande volume de FF no Paleoproterozóico, provavelmente por contribuição de oxidação microbial (biótica) e abiótica, como resultado da presença de oxigênio disponível no oceano Minas devido à influência eminente do evento de oxidação que teve seu pico em torno de 2.4 Ga (GOE). Itabiritos provenientes de diferentes domínios deformacionais apresentam valores similares de  $\Sigma\text{ETR}+\text{Y}$  e de isótopos de ferro, indicando que o metamorfismo não afetou de forma efetiva a assinatura geoquímica das FFs.

A mineralização hidrotermal em ferro, a qual resultou em enriquecimento dos itabiritos gerando corpos de minério de ferro de classe mundial, também não afetou significativamente a composição geoquímica dos itabiritos, uma vez que o valor médio de  $\Sigma\text{ETR}+\text{Y}$  dos itabiritos e minérios associados são semelhantes. Porém, a assinatura isotópica do minério varia entre os diferentes domínios deformacionais, provavelmente como consequência dos tipos distintos de mineralização nesses, como descrito no artigo do Anexo III.

## **CAPÍTULO 6**

# **ESTUDOS GEOQUÍMICOS E GEOCRONOLÓGICOS DE ROCHAS ASSOCIADAS**

### **6.1 APRESENTAÇÃO**

São apresentados nesse capítulo os resultados obtidos através dos estudos das rochas associadas aos itabiritos da Fm. Cauê e corpos de minério. Essa associação pode ser devida ao posicionamento estratigráfico (Fm. Cercadinho, unidade em posição estratigráfica superior à Fm. Cauê), ou à presença de rochas máficas intrusivas interceptando a sequência de itabiritos e corpos de minério neles hospedados.

De acordo com exposto no item 1.3 (Justificativas e Objetivos), as análises geocronológicas de rochas associadas aos depósitos selecionados tiveram por objetivo (1) balizar a idade de deposição das FFBS da formação Cauê; (2) determinar a idade de pulsos magmáticos tardios, os quais implicaram na intrusão de rochas máficas na sequência paleoproterozóica, resultando em modificações texturais no contato com os minérios e FFB hospedeiras.

Estudos geoquímicos tiveram como objetivo classificar as rochas em termos composicionais e de ambiência tectônica, além de avaliar sua origem e evolução, integrando esses dados com os dados de isótopos radiogênicos dos sistemas U-Pb e Lu-Hf.

### **6.2 ESTUDOS GEOCRONOLÓGICOS DA FORMAÇÃO CERCADINHO**

Os dados relativos à datação de zircões detríticos da Formação Cercadinho, e a interpretação dos resultados obtidos, encontram-se no artigo *In situ LA-ICPMS U-Pb dating of detrital zircons from the Cercadinho Formation, Minas Supergroup*, publicado no periódico 'Geologia USP – Série Científica' (Anexo IV).

A idade máxima de deposição obtida para a Formação Cercadinho não forneceu informação conclusiva acerca da idade de deposição da Formação Cauê, uma vez que os zircões herdados são provenientes de áreas fonte de idade arqueana, mais antigos do que zircões datados na base do Supergrupo Minas (Hartmann et al. 2006). A idade máxima de deposição da base do Grupo Piracicaba, determinada por esse trabalho, foi de  $2680 \pm 24$  Ma, enquanto que a idade máxima de deposição da Fm. Moeda é igual a 2584 Ma (Hartmann et

al. 2006). Os TTGs mesoarqueanos consistem a principal área fonte dessas rochas, indicando um envelhecimento da área fonte para as sequências estratigráficas superiores, provavelmente devido à exaustão da unidade magmática mais jovem (Rio das Velhas).

Devido à ausência de contribuição de material pós-arqueano nessas rochas, a idade da Fm. Cercadinho não representa informação conclusiva acerca da idade de deposição do Supergrupo Minas. Também não fornece dado conclusivo para o entendimento do empilhamento estratigráfico do Supergrupo Minas. Porém, as diferentes populações de zircões caracterizadas nessas rochas representam importante informação acerca das diferentes fontes de material clástico para essa unidade, além de caracterizar as mudanças de área fonte com a evolução da bacia Minas.

### **6.3 ESTUDOS GEOQUÍMICOS DOS DIQUES MÁFICOS**

Os dados geoquímicos de elementos maiores, traços e terras raras obtidos para os diques máficos são apresentados nessa seção. Esses foram utilizados para a construção de diagramas, ilustrados nas Figuras 6.1 à 6.4, os quais auxiliaram na interpretação das características petrogenéticas dessas rochas.

#### **6.3.1 Geoquímica de elementos maiores**

A assinatura geoquímica em elementos maiores representa uma importante ferramenta para a classificação das rochas ígneas, sendo que a representação conjunta desses elementos na forma de óxidos em diagramas bivariantes e trivariantes permite a interpretação dos processos geoquímicos envolvidos na formação dessas rochas (Rollinson 1993).

A composição geoquímica das amostras confirmam o caráter básico indicado pela composição mineralógica descrita no Capítulo 4 (pgs. 57, 62 e 69). A composição mineralógica desses diques é formada predominantemente por feldspato (albita), seguida por anfibólio (actinolita e/ou hornblenda), com quartzo subordinado a inexistente, podendo ser classificados como gabros a monzogabros

A concentração absoluta de sílica nas amostras preservadas encontra-se entre 45,84% a 48,96% (Anexo V), dentro do limite considerado para rochas básicas (45 a 52%; Best 2003). A Figura 6.1 ilustra os diagramas mais comumente utilizados para a classificação geoquímica das rochas ígneas, relacionando as concentrações de sílica, álcalis e óxidos

de ferro e magnésio. Devido ao fato das amostras de dique das jazidas Pau Branco e Várzea do Lopes estarem em avançado estágio de alteração intempérica, essas não foram plotadas nos diagramas da Figura 6.1, devido à mobilidade dos álcalis frente aos processos secundários (Kerrick & Wyman 1996), como o intemperismo.

O diagrama TAS da Figura 6.1 (*Total Alkalis Silica*) é de grande utilidade na classificação das rochas vulcânicas, uma vez que não somente classifica a rocha em termos do seu conteúdo em sílica, mas também determina sua suíte ígnea através do conteúdo em álcalis (Rollinson 1993; Middlemost 1994). A Figura 6.1 a apresenta os dados dos diques básicos não intemperizados plotados no diagrama TAS proposto para rochas ígneas plutônicas, de acordo com Middlemost (1994).

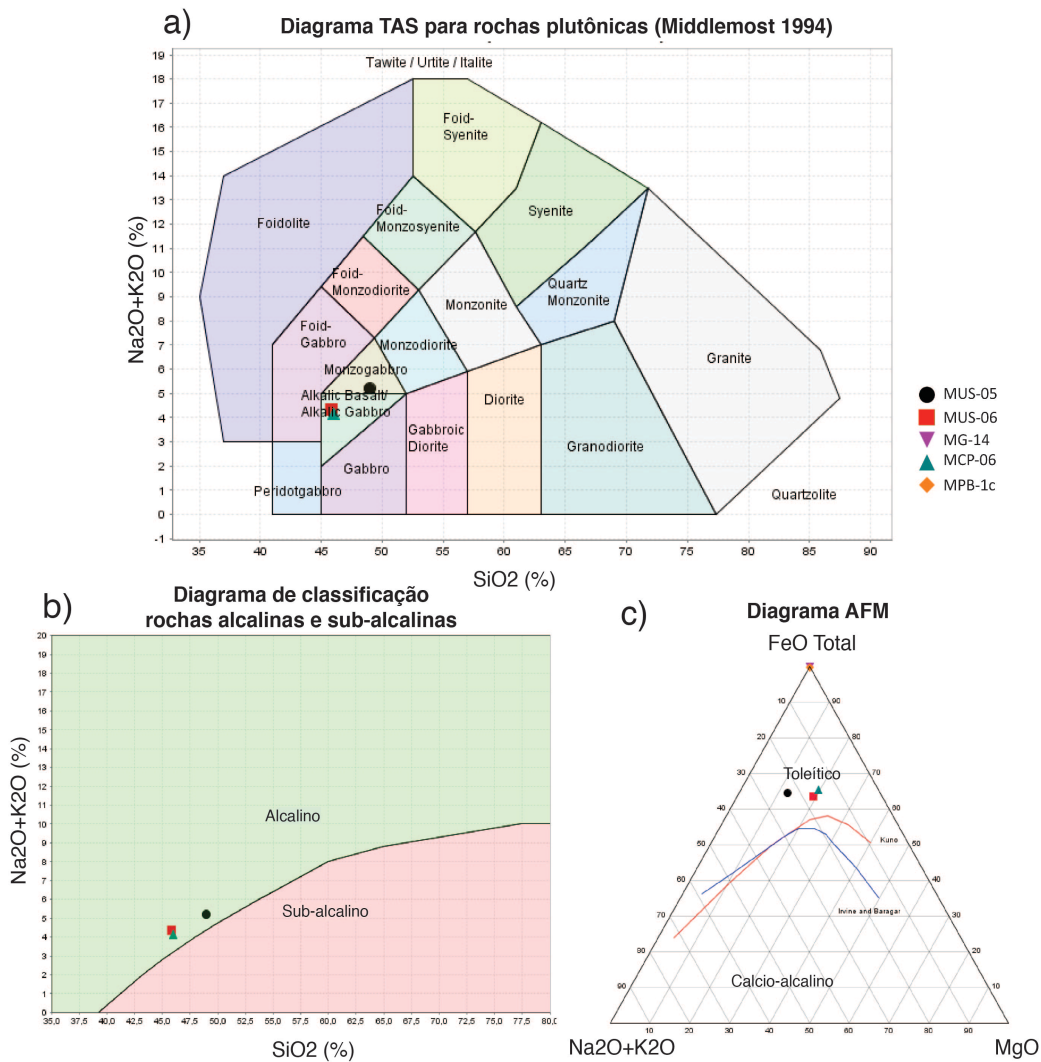


Figura 6.1 – Diagramas de classificação dos diques máficos com base no conteúdo em elementos maiores. a) Diagrama TAS para rochas plutônicas (Middlemost 1994). b) Diagrama de classificação de rochas em alcali-

na e sub-alcálica (Irvine & Baragar 1971, *in* Rollinson 1993). c) Diagrama AFM (álcalis-Fe-Mg). Curvas dadas por Irvine & Baragar 1971 (azul) e Kuno 1968 (vermelha) (*in* Rollinson 1993).

Com base na Figura 6.1, os diques básicos podem ser classificados como álcali-gabro e monzogabro, sendo que o ponto correspondente ao monzogabro encontra-se próximo ao limite com o campo referente ao álcali-gabro. O diagrama da Figura 6.1 b confirma a afinidade alcalina dessas rochas, as quais encontram-se bem próximas ao limite com o campo de classificação das rochas sub-alcálicas. Porém, quando plotadas no diagrama AFM (álcalis, ferro e magnésio), essas amostras encontram-se no campo da série toleítica (Fig. 6.6 c), devido ao seu considerável conteúdo em ferro em relação aos óxidos dos outros elementos.

### 6.3.2 Geoquímica de elementos traço

Os elementos traço, pertencentes ao grupo de elementos de alto campo de força (HFSE) e os ETRs, apresentam grande importância para os estudos petrogenéticos das rochas ígneas, uma vez que possuem baixa mobilidade frente aos processos posteriores ao da formação da rocha, como metamorfismo, intemperismo e alteração hidrotermal de baixa razão fluido e rocha (Pearce & Cann 1973; Rollinson 1993; Pearce 1996). Entre os elementos de alto campo de força, além dos ETR, consideram-se também Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Al, Ga, P, Ni, Co, In, Sn, Ir, Re e Rh. Os dados de elementos traço normalizados ao manto primordial e ao condrito encontram-se nas Figuras 6.2 a e 6.2 b, respectivamente.

Quando o conteúdo em elementos traço é normalizado ao manto primordial (Fig. 6.2 a), nota-se considerável enriquecimento nesses elementos, com tendências semelhantes em todas as amostras analisadas. A anomalia mais significativa mostrada pelo conjunto de amostras é a de Sr, elemento litófilo de alto raio iônico. As amostras MPB-1c e MG-14 apresentam significativas anomalias de K e Rb, que também constituem elementos litófilos de grande raio iônico, além das baixas concentrações de Ce e Ba com relação às outras amostras.

Quando normalizados ao condrito (Fig. 6.2 b), observa-se tendências semelhantes às aquelas apresentadas através da normalização com o manto primordial, como enriquecimento geral em elementos incompatíveis com relação ao padrão utilizado, sendo que todas as amostras possuem tendências semelhantes, com exceção do comportamento anômalo das amostras MPB-1c e MG-14. Assim como mostrado pelo diagrama da Figura 6.2 a, as

amostras apresentam-se empobrecidas em elementos de alto raio iônico. Exibem ainda anomalias positivas significativas de U e negativas de P.

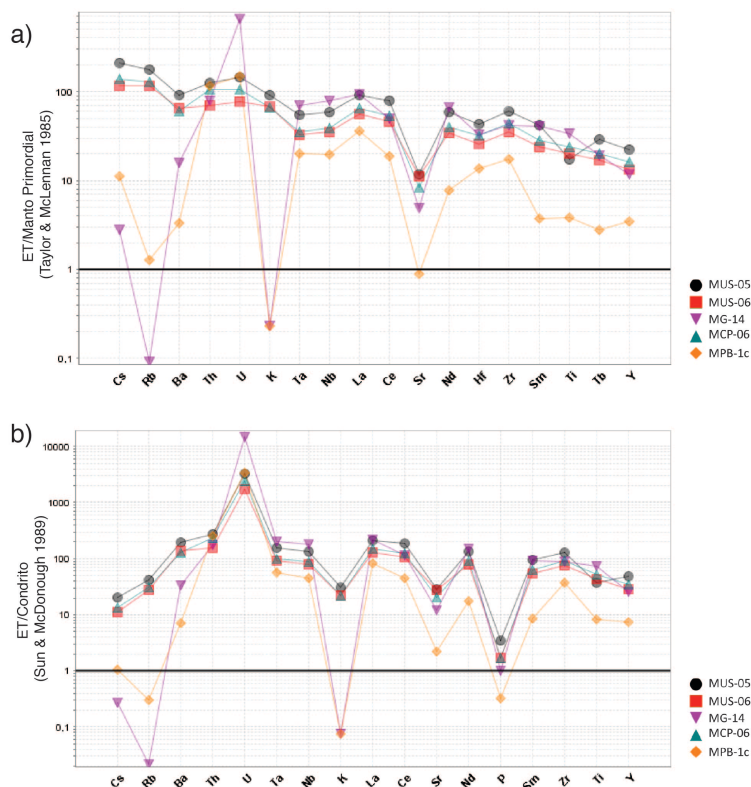


Figura 6.2 – Elementos traço normalizados ao a) manto primordial e b) condrito, de acordo com os valores de Taylor & McLennan (1985) e Sun & McDonough (1989), respectivamente.

Elementos traço também são utilizados para interpretar o ambiente tectônico de formação das rochas máficas, além de sua história evolutiva durante ascensão através da crosta (Pearce & Cann 1973; Floyd & Winchester 1975; Cabanis & Lecolle 1989; Pearce 2008; Pearce 2014). Essas interpretações são realizadas com o auxílio diagramas bivariantes e trivariantes, contendo em cada eixo/extremidade o valor absoluto ou razões entre determinados elementos traço, sendo alguns exemplos ilustrados na Figura 6.3.

No diagrama ternário Y-Nb-La (Fig. 6.3 a), de acordo com a classificação de Cabanis & Lecolle (1989), as rochas básicas estudadas estão no domínio tectônico intracontinental tardi- a pós-orogênico. Os diagramas da Figura 6.3 b e c sugerem origem do magma a partir de reciclagem crustal e ambiente de arco continental, devido à alta razão Th/Yb (Pearce 2008; 2014), com exceção da amostra MG-14, a qual encontra-se na transição entre os campos correspondentes à reciclagem crustal e OIB (*Ocean Island Basalts* – basaltos de ilha oceânica)/ E-MORB (*Enriched-Mid Ocean Ridge Basalts* – basaltos de cadeia me-

so-oceânica enriquecidos). Considerando-se o contexto geotectônico proposto para o QF (Alkmim & Marshak 1998), e o contexto de colocação desse dique, o qual trunca sequência metassedimentar paleoproterozóica, uma ambiência oceânica torna-se incompatível, e dessa forma, considera-se o contexto de reciclagem crustal em ambiente intracontinental, como sugerido pelo diagrama da Figura 6.3 a, como o mais compatível dentro do que se conhece para a evolução tectônica da área.

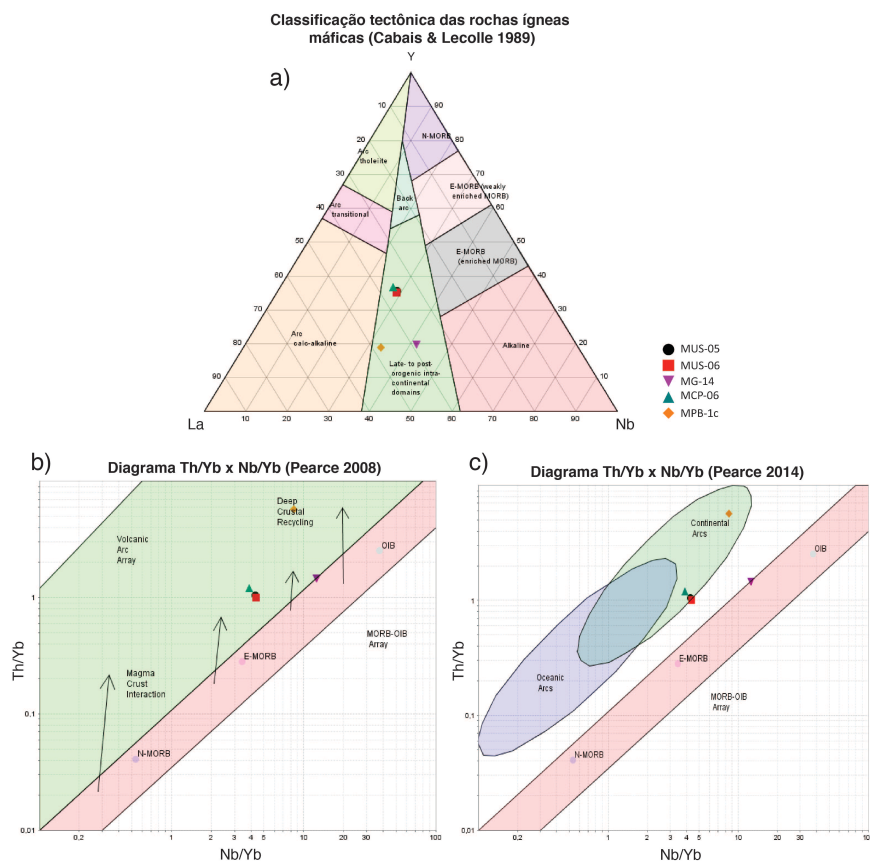


Figura 6.3 – Diagramas de classificação de ambiente geotectônico de rochas ígneas básicas.

### 6.3.3 Geoquímica de elementos terras raras

A Figura 6.4 mostra o conteúdo em ETR das amostras de diques máficos normalizados ao manto primordial (Fig. 6.4 a) e ao condrito (Fig. 6.4 b). A distribuição dos ETRs é bastante similar entre as diferentes amostras, com exceção da amostra MPB-1c. Padrões de distribuição de ETR paralelos ou subparalelos indicam que esses elementos permaneceram imóveis à alteração hidrotermal (MacLean & Barret 1993). Caso ocorram variações na tendência de distribuição desses elementos, essas são resultantes de mudanças de massa total dos elementos com maior mobilidade.

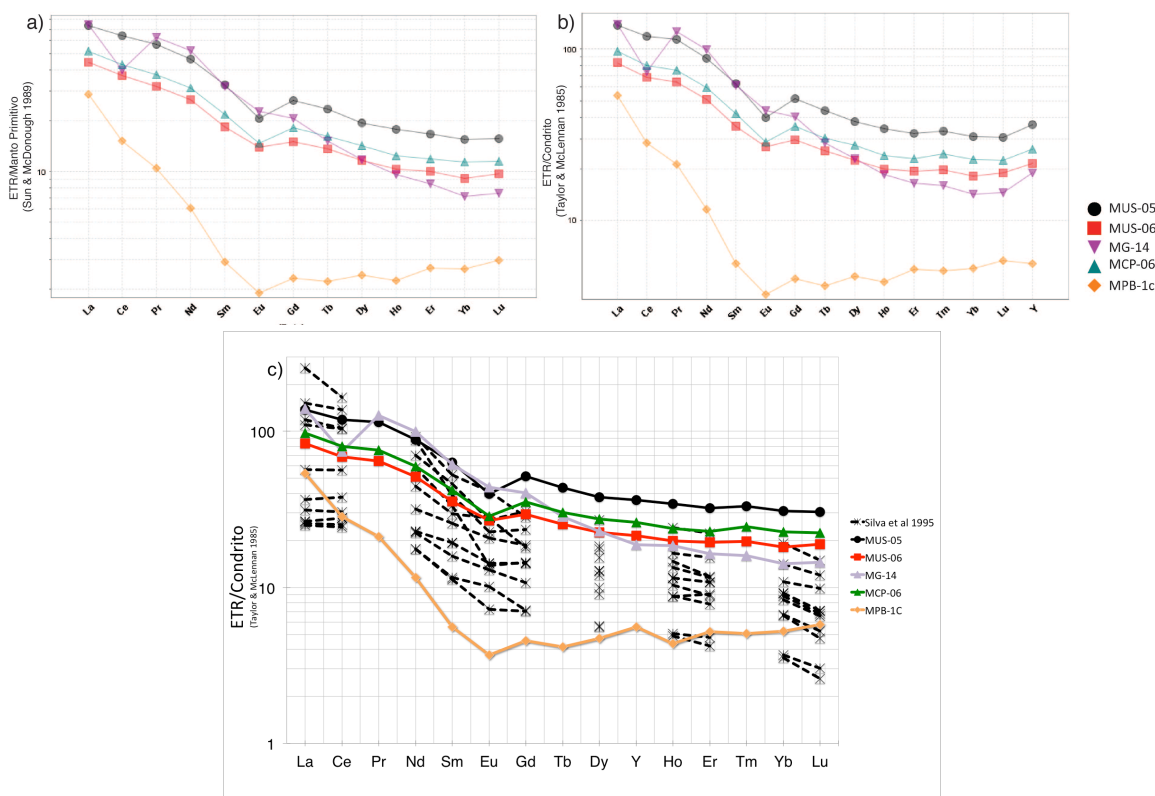


Figura 6.4– Elementos terras raras normalizados ao a) manto primordial e b) condrito, de acordo com os valores de Sun & McDonough (1989) e Taylor & McLennan (1985), respectivamente. Em c) os dados obtidos nesse trabalho são plotados em conjunto com os valores de Silva et al. (1995) a título de comparação.

Os ETRs apresentam padrões de distribuição semelhantes, tanto quando normalizados ao manto primitivo quanto ao condrito, havendo apenas um ligeiro enriquecimento geral quando normalizados a esse último. Esses diques apresentam um significativo enriquecimento em ETR leves (ETRL) com relação aos ETR pesados (ETRP).

As amostras apresentam ligeira anomalia negativa de Eu, com exceção de MPB-1c. Essa anomalia negativa pode ser reflexo de processo primário, pela retenção do plagioclásio na fase residual da fonte magmática ou ter sido removido por processo secundário, por alteração do plagioclásio, como observado por Zucchetti (2007).

Comparando-se a assinatura em ETR das amostras analisadas nesse trabalho com aquelas estudadas por Silva et al. (1995) (Figura 6.3 c), observa-se uma tendência semelhante de distribuição dos ETR quando normalizados ao condrito, apresentando enriquecimento em ETRL e anomalias negativas de Eu, com exceção de algumas amostras que apresentaram anomalias ligeiramente positivas desse elemento.

## 6.4 ISÓTOPOS RADIOGÊNICOS – SISTEMAS U-Pb & Lu-Hf

Os resultados obtidos a partir das análises geocronológicas dos zircões extraídos dos diques básicos, envolvendo os sistemas isotópicos radiogênicos U-Pb e Lu-Hf, resultou em um variado valor de idades, implicando em gênese distintas para esses diques. Os resultados obtidos através da datação U-Pb por LA-ICP-MS foram plotados em diagramas de concórdia utilizando-se o programa Isoplot<sup>®</sup>, aplicando um erro analítico igual a  $2\sigma$ . Foram plotados os zircões com discordância  $\leq 10$  (Gehrels 2011) (Anexo VI). Em alguns casos, foram utilizados dados cuja discordância apresentava valor maior do que 10, conforme será descrito adiante. Devido ao fato das amostras apresentarem uma quantidade considerável de zircões arqueanos herdados, foram plotados apenas os zircões mais novos, de idades paleoproterozóica e neoproterozóica, de forma a obter a idade de cristalização dessas rochas.

A Tabela 6.1 resume os dados obtidos através da datação de cinco amostras de diques máficos; a relação completa dos dados encontra-se nas tabelas do Anexo VI. Nessas tabelas, os pontos plotados encontram-se destacados em negrito. As amostras MUS-05 e MUS-06 foram tratadas em conjunto, uma vez que correspondem ao mesmo corpo máfico.

Tabela 6.1 – Dados geocronológicos obtidos através de análises U-Pb por LA-ICP-MS das amostras de diques básicos. Para as amostras MPB-1c e MCP-06 foram plotados dois diagramas distintos. Os valores de interceptos superior e inferior correspondem aos diagramas de concórdia com menor MSWD.

<b>Amostra</b>	<b>MUS-05 e 06</b>	<b>MPB-1c</b>	<b>MG-16</b>	<b>MCP-06</b>
Número de zircões	33	21	19	10
Número de pontos analisados	57	44	18	18
Pontos concordantes (discordância $\leq 10\%$ )*	52	24	10	5
Pontos plotados	52	6/2	6	6/4
Intercepto superior (Ma)	1717 $\pm$ 9	2019 +23/-11	1944 $\pm$ 29	1918 $\pm$ 12
Intercepto inferior (Ma)	584 $\pm$ 27	133 +420/-120	595 $\pm$ 65	-40 $\pm$ 130

\* Gehrels (2011)

As análises do sistema isotópico Lu-Hf por LA-ICP-MS foram realizadas em pontos próximos aos analisados para o sistema U-Pb. Os parâmetros principais obtidos através dessa análise ( $\epsilon_{\text{Hf}}$  e idade modelo  $T_{\text{DM}}$ ) encontram-se listados nas Tabelas 7.1 à 7.4 (Anexo VII). A Tabela 6.2 apresenta o resumo dos dados obtidos. Os resultados são apresentados por depósito, e uma análise conjunta dos dados é feita ao final da seção.

Tabela 6.2 – Resumo dos dados do sistema isotópico Lu-Hf obtidos para as amostras de diques básicos.

<b>Amostra</b>	<b>MUS-05 e 06</b>	<b>MPB-1c</b>	<b>MG-16</b>	<b>MCP-06</b>
$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{inicial}}$ (máx)	0,281786	0,281655	0,282014	0,2815
$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{inicial}}$ (mín)	0,281235	0,280563	0,280669	0,2809
$\epsilon\text{Hf}$ (máx)	6,0	29,0	33,1	10,3
$\epsilon\text{Hf}$ (mín)	-4,3	-20,8	-30,6	-23,7
$T_{\text{DM}}$ (Ga) (máx.)	2,40	3,8	4,02	3,64
$T_{\text{DM}}$ (Ga) (mín.)	1,95	1,59	1,05	2,19

#### 6.4.1. Complexo Usiminas

O diagrama de concórdia a seguir (Fig. 6.5) apresenta a distribuição das idades obtidas para os zircões provenientes de amostras do dique básico Pau de Vinho. As razões isotópicas para os zircões analisados estão no Anexo VI.I.

O diagrama da Figura 6.5 mostra uma discordância reversa, que resulta do excesso de  $^{206}\text{Pb}$  no zircão, implicando na plotagem das razões isotópicas acima da curva de concórdia. Esse fenômeno é decorrente da presença de zoneamento interno em micro-escala resultante de uma redistribuição interna do Pb, definindo camadas com baixo teor em U e excesso de Pb radiogênico, derivado de camadas adjacentes que ficam com excesso de U (Mattinson et al. 1996). Segundo esses autores, discordância reversa pode ocorrer por remoção seletiva de U por fluidos hidrotermais ou metamórficos ou intemperismo químico, deixando o zircão com zonas insolúveis com excesso de Pb radiogênico. Esses autores também apontam a possibilidade dessa discordância estar relacionada à desvios durante os procedimentos analíticos. As amostras do dique Pau de Vinho apresentam atuação de processos secundários, sugeridos pela presença de cristais de albita cloritizados (Fig. 4.2). Porém, a afirmação dessa relação exigiria estudos mais específicos, fora do escopo desse trabalho. Efeitos analíticos, provavelmente, não são responsáveis por essa característica, uma vez que todos os zircões das amostras de diques foram analisadas no mesmo laboratório, e os diagramas de concórdia obtidos para as outras amostras não mostram discordância reversa. Como os próprios autores afirmam, esse fenômeno precisa ser melhor investigado.

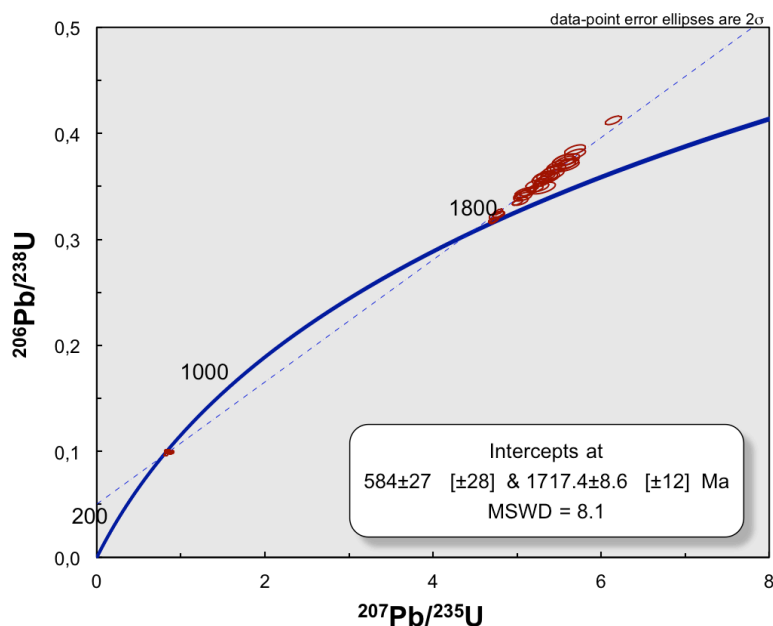


Figura 6.5 – Diagrama de concórdia para a amostra de dique básico amostrado no Complexo Usiminas.

As idades mostram concordância considerável (~ 91% de dados com discordância  $\leq$  10%). O intercepto superior fornece idade de **1717±9 Ma**, e o inferior idade igual **584±27 Ma** (Tabela 6.1).

A Figura 6.6 ilustra os zircões analisados, com a indicação dos pontos analisados e as idades obtidas (números entre parênteses referem-se aos dados obtidos para cada ponto, conforme o Anexo VI.I). Os cristais de zircão são translúcidos, por vezes acastanhados. Esses são, em sua maior parte, alongados e subédricos, podendo apresentar zoneamento interno ou não.

Os diagramas da Figura 6.7 exibem os dados do sistema isotópico Lu-Hf dessas amostras, obtidos por ablação próxima ao spot analisado para U-Pb. A relação completa dos dados encontra-se no Anexo VII (Tabela VII.I).

As razões  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_t$  em função da idade não apresentam variações significativas entre os zircões datados, estando entre 0,281235 e 0,281786, sendo que grande parte desses valores estão acima da curva do reservatório condrítico. O  $\epsilon\text{Hf}$  apresenta valores tanto negativos quanto positivos, sendo que ~72% dos pontos analisados resultaram em valores  $\geq$  0. Os valores de  $T_{\text{DM}}$  apresentaram variação entre **1,95 e 2,40 Ga**.

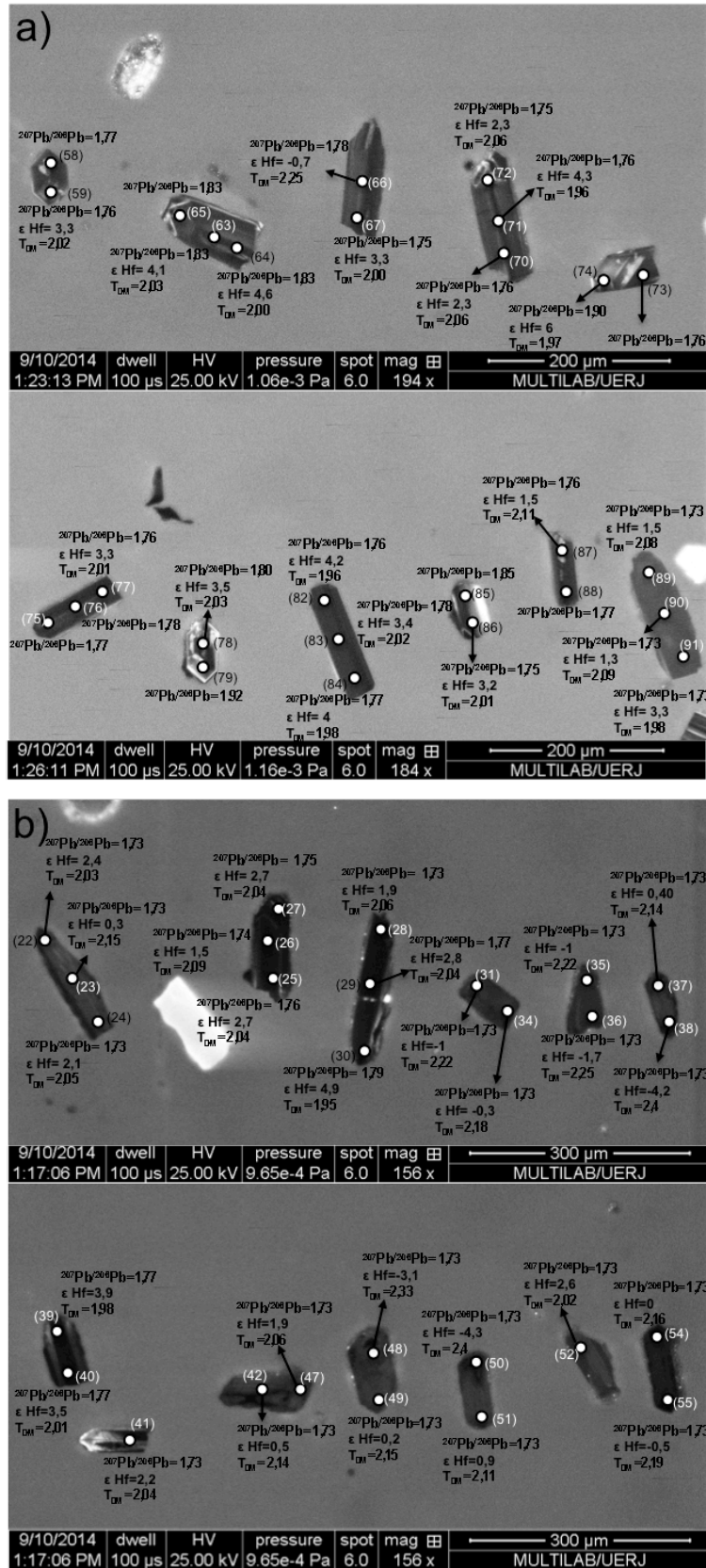


Figura 6.6 – Imagens obtidas por catodoluminescência em zircões das amostras a) MUS-05 e b) MUS-06, mostrando os pontos analisados (números entre parênteses) e os valores de idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $\epsilon\text{Hf}$  e  $T_{\text{DM}}$ . Idades em Ga.

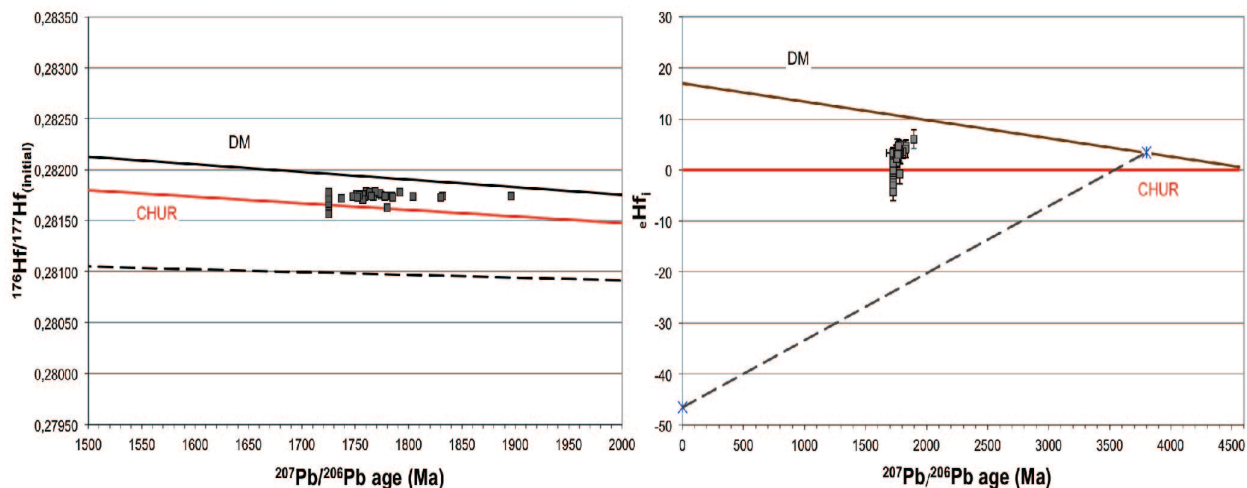


Figura 6.7 – Diagramas  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{inicial}}$  e  $\epsilon\text{Hf}_t$  versus idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  para as amostras do corpo Pau de Vinho, amostrado no Complexo Usiminas.

#### 6.4.2 Pau Branco

Os dados obtidos para os zircões datados resultaram em um número baixo de idades concordantes (~55% de idades concordantes), como pode ser observado na Tabela 6.2. Devido ao fato desse dique apresentar um grande número de zircões herdados, foram plotados apenas os zircões mais jovens (Anexo VI.II), os quais podem fornecer uma idade mais aproximada para a cristalização dessa rocha. A Figura 6.8 ilustra os diagramas de concórdia plotados. Uma vez que essa amostra apresenta apenas duas idades paleoproterozóicas com discordância  $\leq 10$ , no diagrama da Figura 6.8 a foram plotados outros quatro pontos com maior discordância, e na Figura 6.8 b foram plotados apenas os dados concordantes. Dentro da margem de erro, os resultados obtidos foram aproximados, mas como o diagrama da Figura 6.8 b apresenta menor MSWD (*Mean Square Weighted Deviation* – desvio ponderático quadrático médio, medida da qualidade de ajuste dos dados), o valor de idade obtido através desse diagrama de concórdia será considerado. O diagrama de concórdia (Fig. 6.8 b) mostra intercepto superior em **2019 +23/-11 Ma**, enquanto que o inferior tem valor igual a **133 +420/-120 Ma**.

Os zircões datados (Fig. 6.9) são translúcidos, alongados a achatados e predominantemente subédricos. Esses apresentam frequentemente zoneamento interno, sendo que alguns cristais apresentam núcleo arqueano com sobrecrescimento de idade paleoproterozóica (Fig. 6.9 (66) e (67); (75) e (76)).

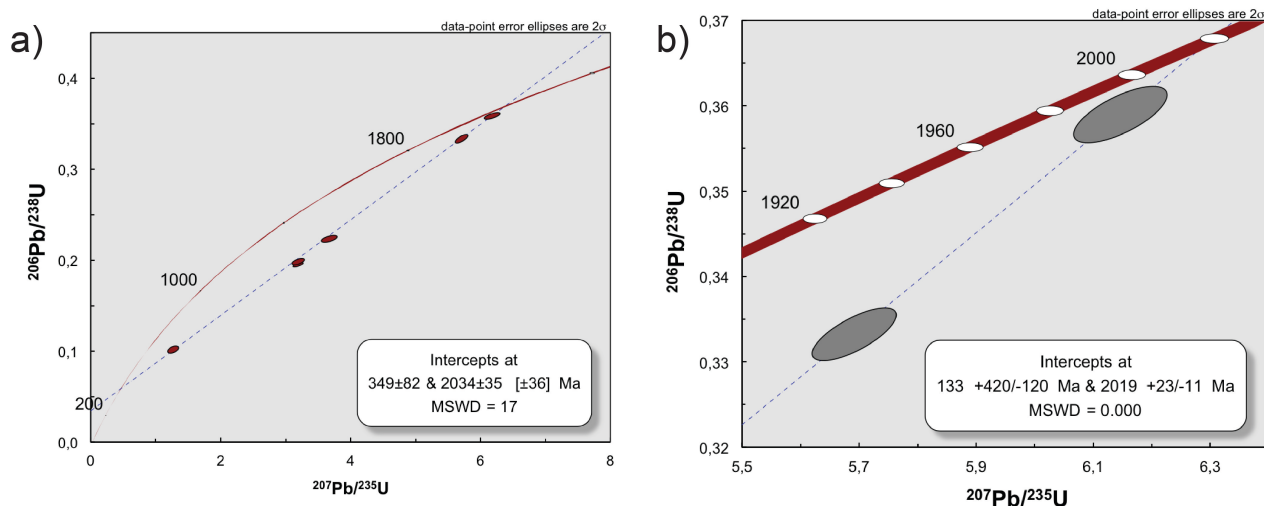


Figura 6.8 – Diagramas concórdia obtidos para a amostra de dique básico amostrado na mina Pau Branco. a) Diagrama obtido para um total de 6 pontos (Anexo VI.I). b) Diagrama plotado apenas com os dados concordantes.

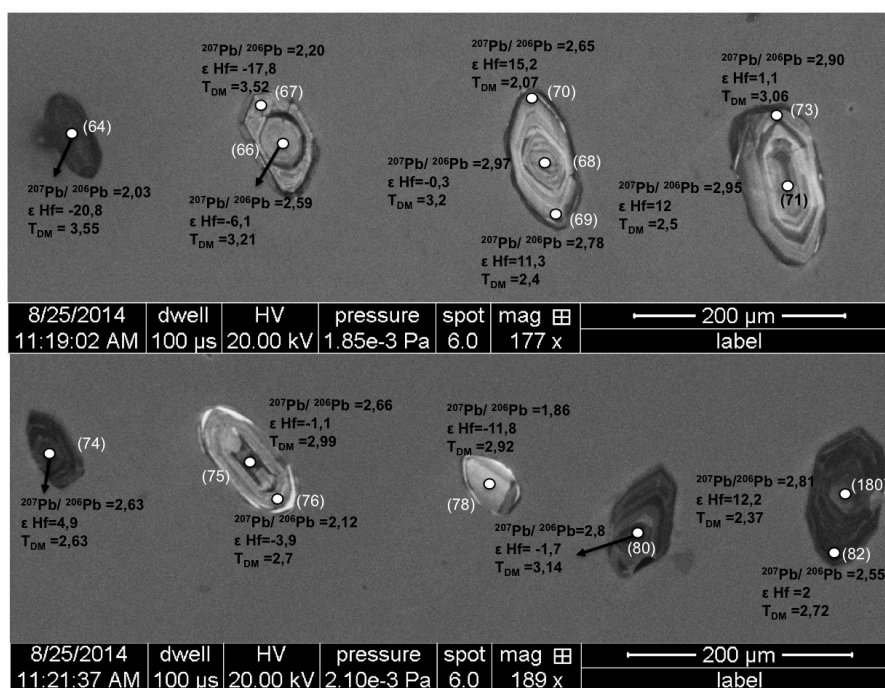


Figura 6.9 – Imagens obtidas por catodoluminescência em zircões provenientes da amostra de dique básico da mina Pau Branco, com os pontos analisados e os valores de idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $\epsilon\text{Hf}$  e  $T_{\text{DM}}$  indicados. Idades em Ga.

Os diagramas da Figura 6.10 apresentam os dados obtidos através de análises no sistema isotópico Lu-Hf. Os dados analíticos completos encontram-se na Tabela VII.II do Anexo VII. O diagrama  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_t \times ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  mostra que as razões encontram-se entre 0,280563 e 0,281655, sendo que essas, em sua maior proporção, estão abaixo da curva representativa da composição do reservatório condritico, não havendo tendência de varia-

ção com a idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . Os valores de  $\epsilon_{\text{Hf}}$  têm significativa variação, apresentando valores positivos e negativos para os zircões mais antigos e valores predominantemente negativos para os zircões mais novos do que 2,5 Ga. Os valores de  $T_{\text{DM}}$  variam entre **3,8** e **1,59 Ga**.

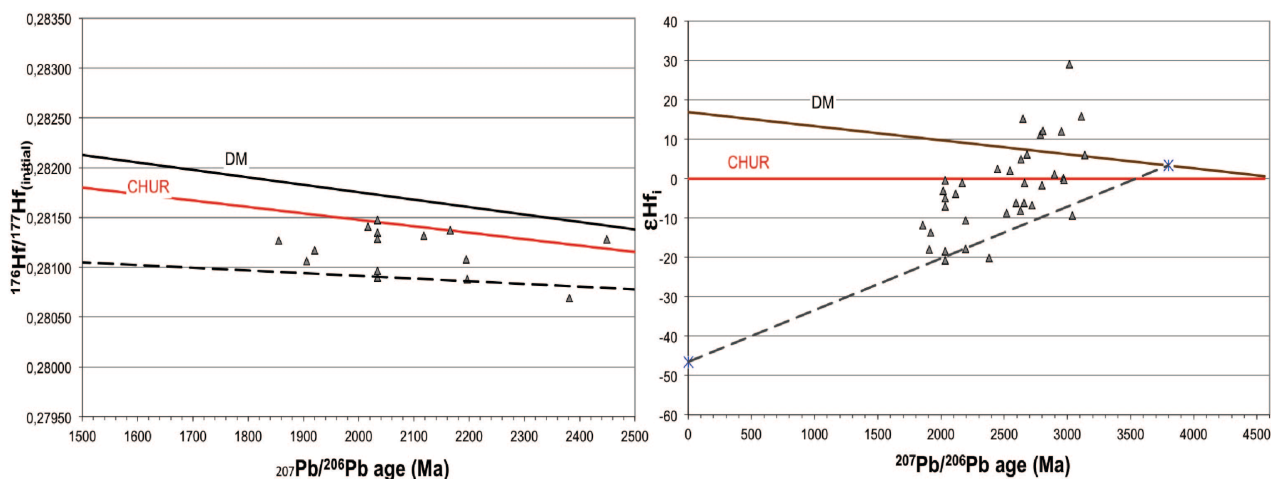


Figura 6.10 – Diagramas  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{inicial}}$  e  $\epsilon_{\text{Hf}_i}$  versus idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  para as amostras do dique básico da mina Pau Branco.

### 6.4.3 Várzea do Lopes

A Figura 6.11 ilustra o diagrama de concórdia obtido para a amostra de dique básico da mina Várzea do Lopes. Apesar dessa rocha ter fornecido zircões que resultaram em um amplo espectro de idades, foram plotados apenas os dados concordantes de idade paleoproterozóica e neoproterozóica (Anexo VI.III). O intercepto superior da discórdia (Fig. 6.11) indica idade igual a **1944±29 Ma**, e o inferior idade de **595±65 Ma**.

Alguns exemplos de zircões datados encontram-se ilustrados na figura a seguir (Fig. 6.12). Os zircões são translúcidos a opacos, apresentando cor marrom. Os cristais são alongados a achatados, subédricos a anédricos. Podem ou não apresentar zoneamento interno.

Os diagramas da Figura 6.13 mostram os resultados das análises no sistema Lu-Hf. O diagrama  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{inicial}} \times ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  mostra que as razões encontram-se entre 0,280669 e 0,282014, sendo que a maior fração dos zircões apresentam valores abaixo da linha de tendência do reservatório condritico. Esses valores não apresentam variação significativa com as idades dos zircões. Os zircões analisados apresentam valores de  $\epsilon_{\text{Hf}}$  consi-

deravelmente negativos, principalmente para amostras mais jovens do que 2,2 Ga. Os valores de  $T_{DM}$  variam entre 4,02 e 1,05 Ga.

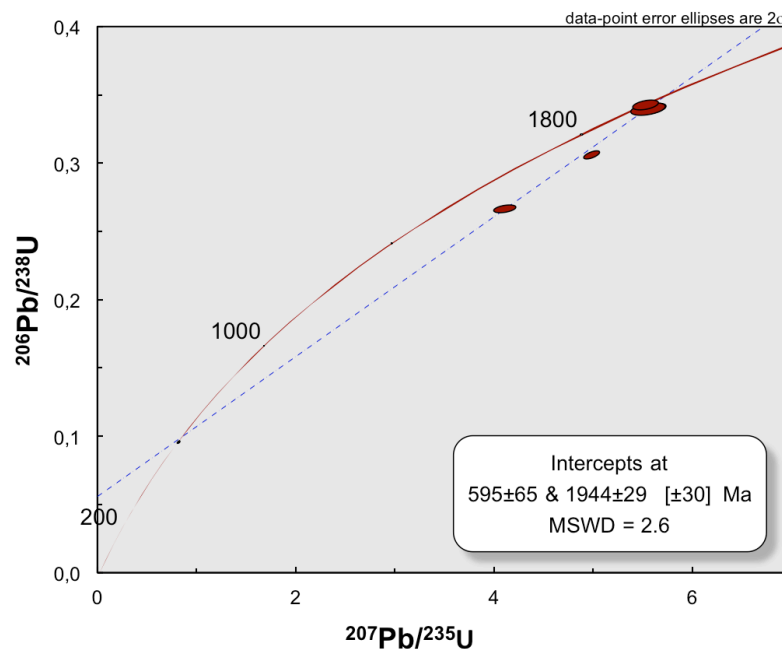


Figura 6.11 – Diagrama de concórdia para a amostra de dique básico da mina Várzea do Lopes. Os dados utilizados encontram-se na tabela do Anexo VI.III.

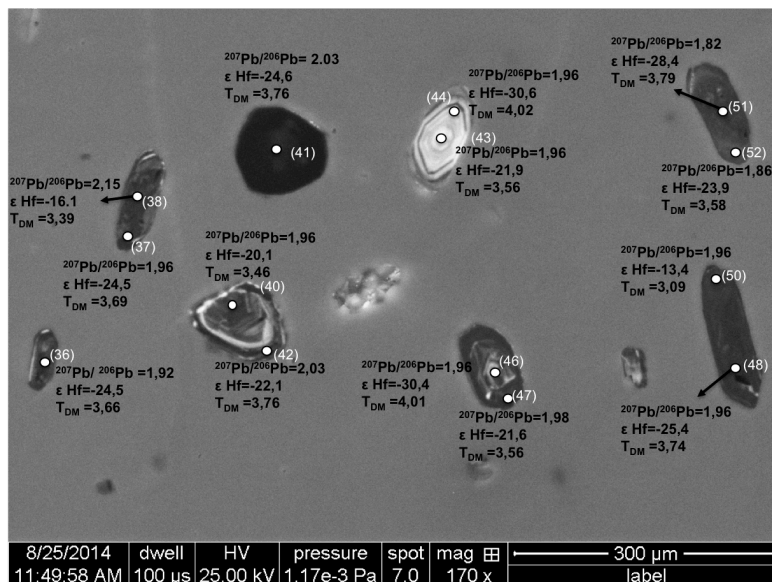


Figura 6.12 – Imagem de catodoluminescência em zircões da amostra de dique básico da mina Várzea do Lopes, com os pontos analisados e os valores de idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $\epsilon\text{Hf}$  e  $T_{DM}$  indicados. Idades em Ga.

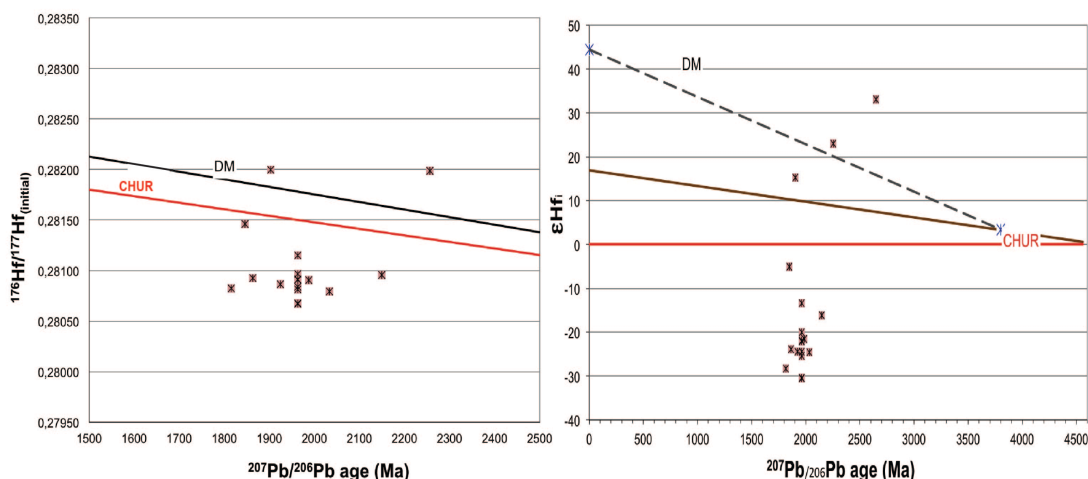


Figura 6.13 – Diagramas  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{inicial}}$  e  $\epsilon\text{Hf}_t$  versus idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  para a amostra do dique básico coletada na mina Várzea do Lopes.

#### 6.4.4 Casa de Pedra

A Figura 6.14 mostra os diagramas de concórdia obtidos para o dique amostrado na mina Casa de Pedra. Essa amostra forneceu poucos dados concordantes, sendo apenas três idades paleoproterozóicas concordantes (Anexo VI.IV). Foi plotado um diagrama de concórdia com todos os dados paleoproterozóicos (Fig. 6.14 a), incluindo aqueles com discordância maior do que 10%, e outro contendo apenas os dados concordantes (Fig. 6.14 b). As idades obtidas em ambos os diagramas são iguais dentro da margem de erro, estando em torno de 1920 Ma. O diagrama da Figura 6.14 b forneceu intercepto superior em **1918±12 Ma**.

A Figura 6.15 ilustra alguns dos zircões datados. Esses são translúcidos, alongados a achatados, subédricos a anédricos e podem apresentar ou não zoneamento interno (Fig. 6.15). Os cristais podem apresentar-se metamitizados.

A Figura 6.16 apresenta os diagramas  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{inicial}} \times ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $\epsilon\text{Hf}_t \times ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  para os zircões datados. Os valores de  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_t$  em função da idade variam entre 0,280872 e 0,281532, sendo que a maior fração dessas razões encontram-se abaixo da linha de tendência relativa ao reservatório condritico. Os valores mais elevados das razões  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_t$  correspondem aos zircões mais velhos dentro do conjunto. Os valores de  $\epsilon\text{Hf}_t$  variam entre -23,7 a 10,3, sendo a maior parte com valores negativos. A idade modelo  $T_{\text{DM}}$  apresenta valores variando entre **2,19 e 3,64 Ga**.

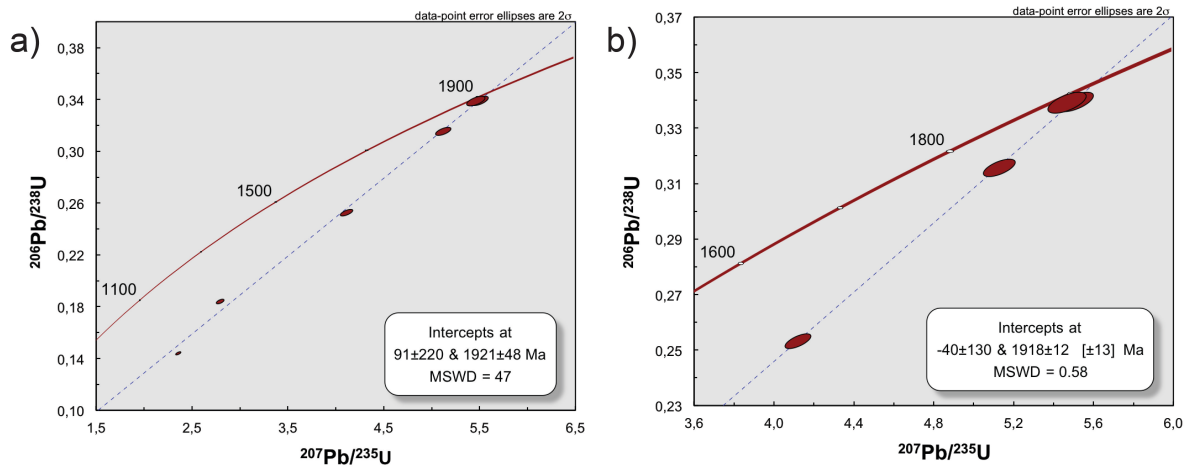


Figura 6.14 – Diagramas de concórdia obtidos para a amostra de dique básico amostrado na mina Casa de Pedra. a) Diagrama plotado com os dados paleoproterozóicos (em destaque no Anexo VI.IV), incluindo os dados discordantes. b) diagrama plotado apenas com os dados concordantes.

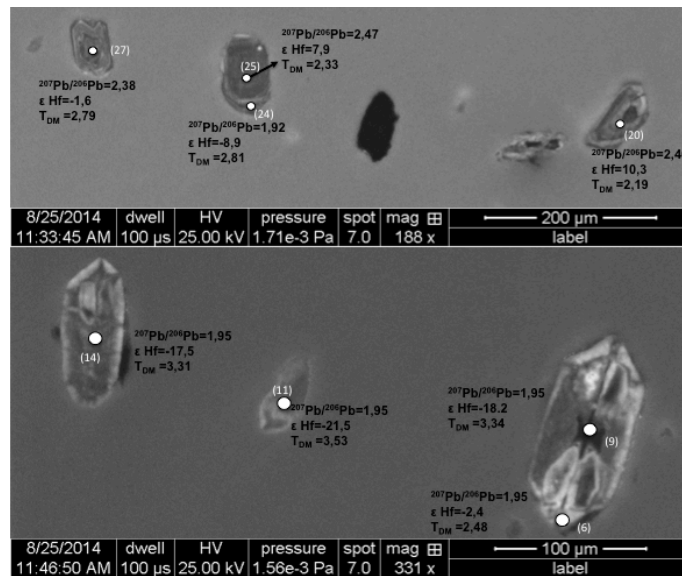


Figura 6.15 – Imagens de catodoluminescência ilustrando zircões da amostra de dique básico da mina Casa de Pedra, com os pontos analisados e os valores de idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $\epsilon_{\text{Hf}}$  e  $T_{\text{DM}}$  indicados. Idades em Ga.

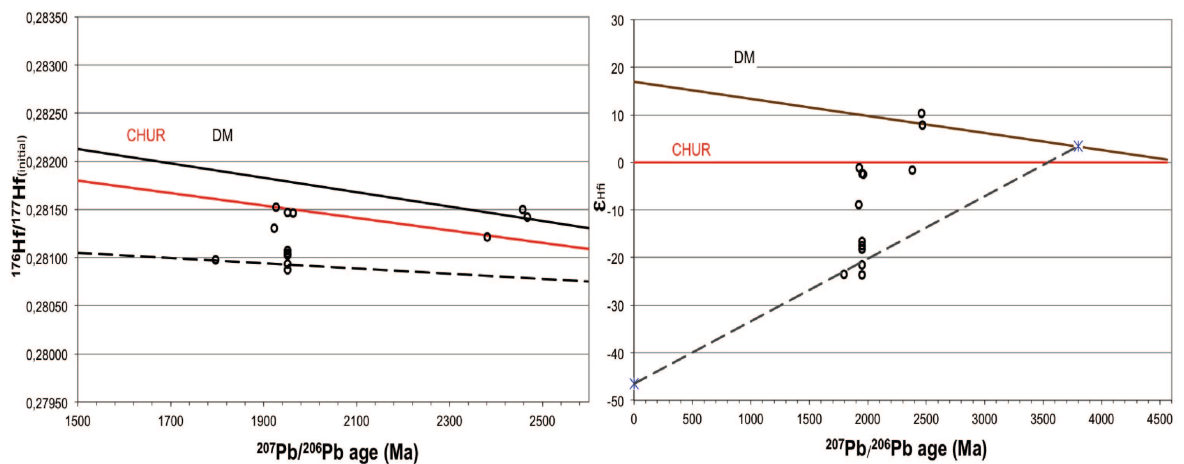


Figura 6.16 – Diagramas  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{inicial}}$  e  $\epsilon\text{Hf}_t$  versus idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  obtidos para o dique amostrado na mina Casa de Pedra.

## 6.5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 6.5.1 Dados geoquímicos

Os diques básicos estudados constituem álcali-gabros a monzogabros, pertencentes à série toleítica. A assinatura geoquímica sugere que esses tenham sido formados em ambiente tectônico intracontinental tardi- a pós-orogênico, sendo o magmatismo resultante de reciclagem da crosta pré-existente.

A distribuição dos elementos traço e ETRs, quando normalizados aos padrões do manto primordial e ao condrito (Figura 6.2 a, b; Taylor & McLennan 1985; Sun & McDonough 1989), sugerem significativa história de diferenciação magmática. Padrões anômalos apresentados pelas amostras MPB-1c e MG-14 são resultantes da alta mobilidade do Rb e K. Essas amostras estão em avançado estágio de alteração intempérica e, no caso de MPB-1c, observações de campo (Figura 3.6 a, b) sugerem forte enriquecimento em hematita, o que pode ser interpretado como resultante de interação de fluido(s) hidrotermal(is) de um provável itabirito protólito. Com relação aos ETRs (Figura 6.3 a, b), essa diferenciação ocorre principalmente com relação ao conteúdo de ETRL, que apresentam significativo enriquecimento com relação aos padrões utilizados para normalização. Com exceção da amostra MPB-1c, todas as demais têm padrões semelhantes de distribuição de ETR. A assinatura diferenciada da amostra MPB-1c pode ser interpretada como resultante de maior influência de fluidos hidrotermais. Comparando-se os padrões de distribuição de ETR entre as amostras estudadas nesse trabalho e aquelas analisadas por Silva et al. (1995), observa-se um padrão de distribuição bastante semelhante (Fig. 6.4 c). A anomalia ligeiramente negativa de Eu em amostras do presente trabalho pode estar relacionada à retenção desse elemento na fonte magmática (Zucchetti 2007). Alternativamente, a possibilidade de mobilização de Eu por fluidos hidrotermais deve ser considerada, uma vez que esses diques localizam-se em jazidas de minério de ferro hidrotermais (e.g., Rosière et al. 2004). Com exceção da amostra MPB-1c, que pode ter tido sua geoquímica afetada pela ação de um fluido hidrotermal rico em ferro, as outras amostras não apresentam evidência de enriquecimento em hematita. Entretanto, efeitos de transformações minerais com geração de sericita e clorita hidrotermais, a partir dos cristais de albita (**Capítulo 4**), são observados. Des-

sa forma, o Eu pode ter sido extraído dos cristais de plagioclásio através da ação de fluido hidrotermal.

Um dos objetivos desse trabalho era avaliar o possível papel dos diques básicos no enriquecimento em ferro nos contatos com os minérios/itabiritos da Formação Cauê. Estudos acerca do transporte e deposição de ferro mostram que o ferro aquoso encontra-se quase que exclusivamente como ferro ferroso (Fein et al. 1992), e que o ferro ocorre basicamente em complexos Cl-Fe em soluções hidrotermais salinas a elevadas condições de temperatura e pressão (Yishan et al. 1989). Os trabalhos sobre a origem do fluido hidrotermal responsável pela mineralização de ferro da Fm. Cauê indicam que essa ocorreu em temperaturas entre 145° e 350° (Rosière & Rios 2004).

No que tange à participação dos diques como fonte de fluidos, o presente trabalho não demonstra que os mesmos possam ter contribuído para a formação das jazidas. Como observado no contato entre esses diques e a rocha encaixante (minério de ferro ou itabirito), não há enriquecimento hipogênico em ferro. Por um lado, há de se considerar a significativa diferenciação desses diques máficos, indicada por sua assinatura geoquímica, e sua contaminação crustal, sugerindo que manto subjacente já estava depletado, e não foi fonte de magmas juvenis para a produção desses diques. As características geoquímicas desses diques com retrabalhamento crustal sugere que o ferro presente nessas rochas foi todo acomodado pela paragênese mineral existente (ilmenita, magnetita, anfibólio, biotita e clorita), não havendo ferro residual para enriquecimento das rochas encaixantes.

Estudo realizado em FF do tipo Lago Superior em contato com intrusão básica também mostrou ausência de transferência de elementos do corpo gabróico intrusivo para a FFB hospedeira, e que as mudanças no contato seriam decorrentes da perda de voláteis (Zapffe 1908). Porém, esse autor observou que a influência de metamorfismo termal resultou em mudanças texturais no contato, sem haver fusão ou absorção de constituintes. O mesmo efeito termal é observado nos diques estudados nesse trabalho (**Capítulo 4**), em especial na jazida Várzea do Lopes, sem variação significativa na assinatura geoquímica entre itabiritos e minérios no contato ou fora deste com rocha básica (**Capítulo 5**).

### **6.5.2 Dados geocronológicos de U-Pb e Lu-Hf**

As análises geocronológicas dos zircões extraídos dos diques máficos sugerem a existência de diferentes estágios geradores de pulsos magmáticos nas rochas proterozóicas

do Supergrupo Minas. As idades encontradas nesse trabalho são semelhantes às aquelas já registradas na literatura referente às rochas intrusivas máficas no QF (Teixeira 1989; Silva et al. 1995). Já os dados obtidos pelo sistema isotópico Lu-Hf contribuem para um melhor entendimento sobre a geração desses diques e fontes magmáticas.

Com base nos intervalos de idades U-Pb registrado por esses diques, e as assinaturas isotópicas obtidas no sistema Lu-Hf, foram identificados dois estágios distintos de intrusão de rochas básicas.

### ***1º estágio - Diques Riaccianos***

#### **U-Pb**

O primeiro estágio identificado é relacionado à intrusão dos diques amostrados nas jazidas Pau Branco, Várzea do Lopes e Casa de Pedra. Esses apresentam intercepto superior no diagrama de concórdia entre 2.0 – 1.9 Ga (Tabela 6.1). Essa idade é relacionada à orogenia Riacciana, a qual propõe-se ter ocorrido entre 2.1 e 1.8 Ga, ultrapassando o limite entre o Riacciano e o Orosiriano (Alkmim & Marshak 1998; Brito-Neves 2011). A população de zircões dos diques desses três depósitos com idades dentro do contexto desse evento encontra-se no intervalo entre **2196±25** e **1815±42** Ma (idades  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  nas tabelas no Anexo VI).

Os conjuntos de zircões datados para as diferentes amostras dessas três jazidas apresentam uma quantidade considerável de cristais arqueanos (tabelas no Anexo VI), os quais apresentam um espectro bastante variável de idades. Para as minas Pau Branco e Várzea do Lopes, os diques máficos possuem populações de zircões entre **3165±18** e **3010±31** Ma (Pau Branco) e um único valor em **3177±36** Ma (Várzea do Lopes). Essas idades mesoarqueanas estão dentro do intervalo considerado como correspondente ao período de maior geração crustal na região do QF, o qual resultou na formação dos complexos TTGs (3,2-2,8 Ga, Machado & Carneiro 1992; 3,22-3,20 Ga, Lana et al. 2013). Outra população de zircões comum às amostras provenientes de ambas minas encontra-se entre **2974±21** e **2782±20** Ma, a qual se enquadra dentro do intervalo correspondente ao Evento Rio das Velhas proposto por Lana et al. (2013). Esses autores ainda subdividem esse intervalo em Evento Rio das Velhas I (2930-2900 Ma) e Evento Rio das Velhas II (2800-2770 Ma). O dique proveniente da Mina Pau Branco tem população de zircões com idades neo-

arqueanas entre **2720±23** e **2593±21** Ma. Esse intervalo de idades coincide com o período de formação dos granitoides potássicos no QF (Noce et al. 1998; Romano et al. 2013).

Idades siderianas em torno de **2382±60** e **2381±40** Ma são encontradas para três zircões, provenientes de diques das minas Pau Branco (dois zircões) e Casa de Pedra (um zircão). Esse intervalo de idades encontra-se dentro do período de tectônica extensional ao sul do Cráton São Francisco (~2400-2000 Ma; Teixeira 1989), sendo que esse autor registrou a ocorrência de pulsos magmáticos em 2,3 Ga, através de idades aparentes obtidas em anfibólios. Recentemente, foi registrada ao sul da área, no Cinturão Mineiro, tonalitos e trondhjemitos com idades entre 2350 e 2320 Ma, sendo esses relacionados a um episódio acrescionário juvenil (Seixas et al. 2012; Teixeira et al. 2015).

As amostras dos diques riacianos apresentam população de zircões com idades não registradas na literatura do QF até o momento. Essas encontram-se dentro do intervalo **2421±21** e **2546±20** Ma. Seixas et al. (2012) e Teixeira et al. (2015) registraram idades modelo  $T_{DM}$  entre 2,4 e 2,5 Ga para amostras de granitoides no contexto do Cinturão Mineiro, sendo essas obtidas através de análises no sistema isotópico Sm-Nd.

De acordo com Teixeira (1989), a tectônica extensional no sul do Cráton São Francisco (~2,4-2,0 Ga) teria resultado em pulsos magmáticos em 2,3 Ga. Esses diques teriam experimentado distúrbio em seu sistema isotópico durante metamorfismo relacionado à orogênese Riacciana (2,1-2,0 Ga). Os diques correspondentes ao primeiro estágio de magmatismo identificado nesse trabalho, os quais forneceram uma idade riacciana, apresentam três zircões com idades entre **2382±60** e **2381±40** Ma. Porém, os zircões de idade riacciana não aparentam ter sofrido distúrbio no sistema isotópico, como através do metamorfismo. Segundo Hoskin & Schaltegger (2003), retrabalhamento e recristalização de zircões não são comuns em baixo grau metamórfico. Outro parâmetro utilizado para verificar a influência do metamorfismo na composição química dos zircões é através da razão  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  (Hoskin & Schaltegger 2003; Hartmann & Santos 2004), onde zircões metamórficos apresentam razão Th/U menor do que 0,1. Conforme observa-se nas tabelas do Anexo VI, a maior parte desses zircões apresentam razão Th/U maior do que 0,1.

### **Lu-Hf**

Os diques do primeiro estágio de intrusão apresentam valores de  $\epsilon\text{Hf}$  predominantemente negativos (tabelas no Anexo VI), o que indica que o magma gerador desses diques resultou de retrabalhamento de crosta pré-existente. As idades modelo  $T_{DM}$  correspon-

tes a esses zircões variam desde o Eoarqueano ao Paleoarqueano (4,0-2,5 Ga) indicando que os zircões são provenientes de rochas com elevados períodos de residência crustal. Os zircões com valores de  $\epsilon_{\text{Hf}}$  positivos possuem idades  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  variando de mesoarqueanas a neoarqueanas, com idades modelo  $T_{\text{DM}}$  dentro do mesmo intervalo de tempo, com tempos de residência crustal variados (tabelas no Anexo VI), sendo que em alguns casos os valores de idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  são bastante próximos àqueles das idades modelo. Isso indica que parte dos zircões carregados pelo magma toleítico, durante sua ascensão, corresponde à material juvenil não retrabalhado, com baixo tempo de residência crustal.

Os zircões com idades  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  riacianas (**2196±25** a **2013±23** Ma) apresentam  $\epsilon_{\text{Hf}}$  negativo, e idades modelo  $T_{\text{DM}}$  desde o Eoarqueano ao Neoarqueano (Anexo VI). No contexto tectônico do QF, essas idades coincidem com o período de construção do orógeno Riaciono até o colapso do mesmo (Alkmim & Marshak 1998). Dessa forma, sugere-se nesse trabalho que esses zircões tenham cristalizado a partir de magmas gerados no período de construção ao colapso do orógeno Riaciono, a partir de material crustal retrabalhado.

## ***2º estágio - Dique Estateriano***

### **U-Pb**

Outro estágio magmático, de idade relativamente mais jovem do que o anterior, é relacionado à intrusão do dique máfico Pau de Vinho, amostrado no complexo Usiminas (Fig. 2.1). Esse dique tem idade estateriana, cujo intercepto superior no diagrama de concórdia está em **1717±9** Ma. Esse dique apresenta padrão bastante homogêneo de distribuição de idades, estando entre **1737±23** e **1916±57** Ma. Registro de idades estaterianas ocorrem na sequência estratigráfica inferior do Supergrupo Espinhaço, cujo desenvolvimento da bacia iniciou-se após o colapso do orógeno Riaciono (1,8-0,9 Ga; Chemale Jr. et al. 2012; Guadagnin et al. 2015 e referências citadas).

A idade desse dique está de acordo com a idade obtida por Silva et al. (1995) para diques máficos da mesma região. A partir da datação U-Pb em cristais de badeleíta, os autores encontraram uma idade de 1,7 Ga, a qual foi também interpretada como relacionada à abertura da Bacia Espinhaço.

## Lu-Hf

O dique máfico correspondente ao segundo estágio de magmatismo (1717 Ma) apresenta assinatura isotópica consideravelmente distinta ao se comparar com os diques do estágio descrito anteriormente. Esses exibem valores de  $\epsilon_{\text{Hf}}$  variando entre -17 à 6, sendo os mesmos predominantemente positivos (82% dos valores) (tabela no Anexo VII). As idades modelo  $T_{\text{DM}}$  encontradas variam entre 3,05 a 1,95 Ga, sendo essas, em sua maior parte, de idade riaciana. Esses dados indicam que, de forma diferente do magmatismo responsável pela formação dos diques riacianos, o qual ocorreu com retrabalhamento de crosta mais antiga, o magmatismo relacionado à formação do dique desse estágio ocorreu a partir de material mantélico juvenil, com alguma contaminação crustal, que resultou em valores de  $\epsilon_{\text{Hf}}$  negativos ou com baixos valores positivos. As razões Th/U desses zircões são menores do que o valor limite para serem considerados zircões magmáticos (Hoskin & Schaltegger 2003; Hartmann & Santos 2004). Porém, nenhum indício de metamorfismo foi reconhecido nesse dique (Figs. 3.1; 4.2), e não é registrado na região nenhum evento metamórfico de idade sin- a pós-estateriana.

### *Influência da tectônica brasileira*

Os diagramas de concórdia dos diques básicos provenientes dos complexos Usiminas e Várzea do Lopes apresentam intercepto inferior em  $584 \pm 27$  Ma e  $595 \pm 65$  Ma, respectivamente (Tabela 6.1; Figs. 6.4 e 6.8). Essas idades estão dentro do intervalo correspondente ao ciclo Brasileiro (700 – 450 Ma; Alkmim & Marshak 1998), podendo ser um indicativo de que o metamorfismo relacionado à tectônica brasileira resultou em um distúrbio no sistema isotópico desses zircões, mesmo em domínio mais preservado com relação à tectônica neoproterozóica.

## 6.6 CONCLUSÕES

As análises geoquímicas e de isótopos radiogênicos dos diques básicos amostrados em diferentes minas de minério de ferro permitiram concluir que:

1 – Os diques básicos amostrados são classificados como álcali-gabros e monzogabros, de afinidade alcalina e pertencentes à série toleítica. Apesar de apresentarem assinaturas geoquímicas semelhantes, esses foram colocados em diferentes eventos tectono-deformacionais registrados no QF;

2 – A assinatura geoquímica desses diques, em termos de ET e ETR, indicam que esses são originados de magma com significativa diferenciação, dado o enriquecimento desses elementos com relação aos padrões de normalização utilizados;

3 – Dados isotópicos do sistema U-Pb permitiram diferenciar dois estágios distintos de intrusão de rochas básicas:

1º estágio: relacionado à construção e colapso do Orógeno Riacciano;

2º estágio: relacionado à Tafrogênese Estateriana, que resultou na abertura da bacia Espinhaço;

4 – Dados do sistema Lu-Hf permitiram identificar diferentes características das fontes magmáticas relacionadas a dois importantes estágios:

i. Diques do primeiro estágio seriam resultantes da cristalização de magmas gerados através do retrabalhamento de crosta pré-existente. Essa conclusão é sustentada pela presença de zircões em variadas faixas de idade e por valores predominantemente negativos de  $\epsilon_{\text{Hf}}$ . A assinatura geoquímica de ET sustenta essa informação, indicando a formação de magmatismo intracontinental com reciclagem de material crustal.

ii. Diques do segundo estágio teriam se formado a partir de material juvenil, com magmas originados do manto depletado, com valores predominantemente positivos de  $\epsilon_{\text{Hf}}$ . Dado os valores positivos apenas moderadamente elevados, alguma contaminação crustal pode ter ocorrido durante a ascensão desse magma.

5 – A formação dos diques de idade riacciana, com assinatura geoquímica indicativa de ambiente tectônico tardi a pós-orogênico, pode ter ocorrido em período sin- a pós-mineralização de ferro. A idade de mineralização igual a 2,03 Ga obtida por Rosière et al. (2012) sustenta essa hipótese.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSÕES GERAIS DO TRABALHO

Com base nos dados obtidos nesse trabalho, foi possível tecer as seguintes conclusões:

1. A assinatura geoquímica e isotópica dos itabiritos sugere que a deposição das FFB da Formação Cauê ocorreu em ambiente marinho oxidado, através da precipitação do ferro dissolvido. O ferro teria sido proveniente de fluidos hidrotermais;
2. Os dados indicam que as condições de oxidação na Bacia Minas eram favoráveis para a deposição do grande volume de FF no Paleoproterozoico, o que foi interpretado como sendo indicativo da influência do GOE no oceano Minas;
3. Itabiritos provenientes de diferentes domínios deformacionais apresentam valores similares de  $\Sigma\text{ETR}+\text{Y}$  e de isótopos de ferro, indicando que o metamorfismo não afetou de forma efetiva a assinatura geoquímica das FFBs. A semelhança da assinatura geoquímica desses itabiritos com composições de formações ferríferas bandadas não modificadas sustenta essa afirmação. Da mesma forma, a mineralização hidrotermal de ferro não afetou significativamente a composição geoquímica dos itabiritos, uma vez que o valor médio de  $\Sigma\text{ETR}+\text{Y}$  dos itabiritos e minérios associados são semelhantes. Dados de isótopos de ferro obtidos para minérios provenientes dos diferentes domínios deformacionais refletem os diferentes estilos de mineralização propostos para o QF (Rosière & Rios 2004);
4. Não foi possível delimitar a idade de sedimentação da Formação Cauê através dos estudos geocronológicos da Formação Cercadinho. Essa última estabeleceu uma idade máxima de deposição mesoarqueana, não fornecendo informação conclusiva acerca da idade de deposição das formações ferríferas bandadas protólito dos itabiritos. Porém, esse estudo geocronológico indicou importante informação acerca da proveniência sedimentar da Formação Cercadinho, apresentando um amplo espectro de áreas fonte;
5. Dois estágios de pulsos magmáticos são identificados: o primeiro relacionado à construção e colapso do orógeno Riachiano, com idades entre 2,0 e 1,9 Ga, e o segundo relacionado à Tafrogênese Estateriana, com idade igual a 1,72 Ga. Esses diques constituem álcali-gabros a monzogabros, pertencentes à série toleítica, formados em ambiente tectônico intracontinental tardi- a pós-orogênico. O magma-

tismo relacionado ao primeiro pulso resultou de reciclagem da crosta pré-existente, enquanto que o segundo pulso resultou na intrusão de material juvenil;

6. A formação dos diques de idade riaciana, com assinatura geoquímica indicativa de ambiente tectônico tardi- a pós-orogênico, pode ter ocorrido em período sin- a pós-mineralização de ferro (2,03 Ga; Rosière et al. 2012).
7. O presente trabalho não sustenta a participação dos diques como fonte de fluidos para o enriquecimento hipogênico local em ferro, devido à significativa diferenciação desses diques, indicada por sua assinatura geoquímica e contaminação crustal, sugerindo que manto subjacente já estava depletado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alkmim A.R. 2014. *Investigação geoquímica e estratigráfica da Formação Ferrífera Cauê a porção centro oriental do Quadrilátero Ferrífero, MG*. MS Dissertation, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 178p.
- Alkmim F. & Marshak S. 1998. Transamazonian orogeny in the southern São Francisco craton region, Minas Gerais, Brazil: evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. *Precambrian Research*, **90**:29–58.
- Alkmim F.F. 2004. O que faz de um cráton um cráton? O Cráton do São Francisco e as revelações Almeidianas ao delimitá-lo. In: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C.D.R., Brito-Neves B.B. (eds.). *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo, Beca, p. 17-35.
- Almeida F.F.M. 1977. O Cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências*, **7**:349-364.
- Babinski M., Chemale Jr. F., Van Schumus W. R. 1995. The Pb/Pb age of the Minas Supergroup carbonate rocks, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Precambrian Research*, **72**:235-245.
- Baltazar O.F. & Silva S.L. 1996. *Mapa geológico integrado do Supergrupo Rio das Velhas em escala 1:100.000*. Texto explicativo. Brasília, Departamento Nacional de Produção Mineral/Serviço Geológico do Brasil.
- Bau M. 1993 Effects of syn- and post-depositional processes on the rare earth element distribution in Precambrian iron formations. *European J. Mineral.*, **5**:257-267.
- Bau M., Moller P. 1993. Rare-earth element systematics of the chemically precipitated component in early Precambrian Fe Formations and the evolution of the terrestrial atmosphere–hydrosphere–lithosphere system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**:2239–2249.
- Bau M., Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman Iron-Formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Res.*, **79**:37–55.
- Bau M., Alexander B.W. 2009. Distribution of high field strength elements (Y, Zr, REE, Hf, Ta, Th, U) in adjacent magnetite and chert bands and in reference standards FeR-3 and FeR-4 from the Temagami iron-formation, Canada, and the redox level of the Neoproterozoic ocean. *Precambrian Research*, **174**:337–346.
- Beard B.L., Johnson C.M., Von Damm K.L. 2003. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. *Geology*, **31**:629–632.
- Beard B.L. & Johnson C.M. 2004. Fe isotope variations in the modern and ancient earth and other planetary bodies. In: Johnson C.M., Beard B.L., Albarède F. (eds.) *Geochemistry of non-traditional stable isotopes*. Rev.Mineralogy and Geochemistry, vol. 55, p. 319–35.
- Best M.G. 2003. *Igneous and metamorphic petrology*, 2nd edition. Blackwell Publishing, Oxford, 727 p.
- Black L.P., Kamo S.L., Allen C.M., Aleinikoff J.N., Davis D.W., Korsch R.J., Foudoulis C. 2003. TEMORA 1: a new zircon standard for Phanerozoic U–Pb geochronology. *Chemical Geology*, **200**:155–170.
- Bolhar R., Kamber B. S., Moorbath S., Fedo C. M., Whitehouse M. J. 2004. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, **222**:43–60.
- Brito Neves B.B. 2011. The Paleoproterozoic in the South American continent: Diversity in the geologic time. *Journal of South American Earth Sciences*, **32**:270-286.

- Cabanis B. & Lecolle M. 1989. The La/10-Y-15-Nb-8 diagram: A tool for distinguishing volcanic series and discovering crustal mixing and/or contamination. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Serie 2, Mecanique, Physique, Chimie, Sciences de l'Univers. Sciences de la Terre*, **309**(20):2023-2029 .
- Cabral A. R., Zeh A., Koglin N., Gomes Jr. A. A. S., Viana D. J., Lehmann B. 2012. Dating the Itabira iron formation, Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais, Brazil, at 2.65 Ga: depositional U Pb age of zircon from a metavolcanic layer. *Precambrian Research*, **204-205**:40-45.
- Canfield D.E. 2005. The early history of atmospheric oxygen: Homage to Robert M. Garrels. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **33**:1-36.
- Chemale Jr. F., Rosière C.A., Endo I. 1994. The tectonic evolution of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research*, **65**:25-54.
- Chemale Jr. F., Dussin I.A., Alkmim F.F., Martins M.S., Queiroga G., Armstrong R., Santos M.N. 2012. Unravelling a Proterozoic basin history through detrital zircon geochronology: The case of the Espinhaço Supergroup, Minas Gerais, Brazil. *Gondwana Research*, **22**:200–206.
- Chu N.C., Taylor R.N., Chavagnac V., Nesbitt R.W., Boella R.M., Milton J.A., German C.R., Bayon G., Burton K. 2002. Hf isotope ratio analysis using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: an evaluation of isobaric interference corrections. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **17**:1567-1574.
- Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. Kinny, P. 2003. *Atlas of zircon textures: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **53**:469-500.
- Dauphas N., van Zuilen M., Wadhwa M., Davis A.M., Marty B., Janney P.E., 2004b. Clues from Fe isotope variations on the origin of early Archean BIFs from Greenland. *Science*, **306**:2077–2080.
- Dorr J.V.N. 2nd. 1965. Nature and origin of the high grade hematite ores of Minas Gerais, Brazil. *Economic Geology*, **60**:1-46.
- Dorr J.N. 2nd. 1969. Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap*, **641**(A):1-110.
- Dickin A.P. 2005. *Radiogenic Isotope Geology*, 2nd edition. New York, Cambridge University Press, 512p.
- Eschwege W.L.V. 1822. *Geognostisches Gemälde von Brasilien und wahrscheinliches Muttergestein der Diamanten*. Weimar, Landes Industrie Comptoir, 44p.
- Fedo C.M., Sircombe K.N., Rainbird R.H. 2003. Detrital zircon analysis of the sedimentary record. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **53**:277-303.
- Fein J.B., Hemley J.J., d'Angelo W.M., Komninou D.A., Sverjensky A. 1992. Experimental study of iron chloride complexing in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**:3179–3190.
- Floyd P.A., Winchester J.A. 1975. Magma type and tectonic setting discrimination using immobile elements. *Earth and Planetary Science Letters*, **27**:211-218.
- Frost C. D., von Blanckenburg F., Schoenberg R., Frost B. R., Swapp S. M. 2007. Preservation of Fe isotope heterogeneities during diagenesis and metamorphism of banded iron formation. *Contrib. Mineral. Petr.*, **153**:211–235.
- Gehrels G. 2011. Detrital Zircon U-Pb Geochronology: Current Methods and New Opportunities. In: Busby C., A. Azor (eds.) *Tectonics of Sedimentary Basins*. UK, Blackwell Publishing, p. 45–62.
- Gole M.J. & Klein C. 1981. Banded iron-formations through much of the Precambrian time. *J. Geology*, **89**: 169-183.

- Guadagnin F., Chemale Jr. F., Magalhães A.J.C., Alessandretti L., Bállico M.B., Jelinek A.R. 2015. Sedimentary petrology and detrital zircon U–Pb and Lu–Hf constraints of Mesoproterozoic intracratonic sequences in the Espinhaço Supergroup: Implications for the Archean and Proterozoic evolution of the São Francisco Craton. *Precambrian Research*, **266**:227–245.
- Hagemann S.G., Rosière C.A., Lobato L.M., Baars F.J., Zucchetti M., Figueiredo e Silva R.C., Thorne W. 2005. Controversy in genetic models for high grade BIF related Fe deposits: unifying or discrete model(s)? *In: Iron Ore 2005*, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. Publication Series 8 Perth, Austrália, p.67-71.
- Halverson, G.P., Poitrasson, F., Hoffman, P.F., Nédélec, A., Montel, J. –M., Kirby, J. 2011. Fe isotope and trace element geochemistry of the Neoproterozoic syn-glacial Rapitan iron formation. *Earth and Planetary Science Letters*, **309**:100-112.
- Hartmann L.A. & Santos J.O.S. 2004. Predominance of high Th/U magmatic zircon in Brazilian shield sandstones. *Geology*, **32**:73–76.
- Hartmann L.A., Endo I., Suita M.T.F., Santos J.O.S., Frantz J.C., Carneiro M.A., Naughton N.J., Barley M.E. 2006. Provenance and age delimitation of Quadrilátero Ferrífero sandstones based on zircon U–Pb isotopes. *Journal of South American Earth Sciences*, **20**:273–285.
- Hensler A.S., Hagemann S.G., Brown P.E., Rosière C.A. 2014. Using oxygen isotope chemistry to track hydrothermal processes and fluid sources in itabirite-hosted iron ore deposits in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Miner. Deposita*, **49**:293–311.
- Herz N. 1978. Metamorphic rocks of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, **641**(C):1-81.
- Holland H.D. 2005. Sedimentary mineral deposits and the evolution of earth's near-surface environments. *Econ. Geol.*, **100**:1489–1509.
- Holland H.D. 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philos. Trans. R. Soc. B*, **361**:903–915.
- Horn I., Von Blanckenburg F., Schoenberg R., Steinhöfel G., Markl G. 2006. In situ iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**:3677–3688.
- Hoskin P.W.O. & Schaltegger U. 2003. The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **53**:27-62.
- Ilogu D.C.I, Suh C.E., Ghogomu R., Tanwi G.R. 2013. Textures and rare earth elements composition of banded iron formations (BIF) at Njweng Prospect, Mbalam Iron Ore District, Southern Cameroon. *International Journal of Geosciences*, **4**:146–165.
- Jackson S.E., Pearson N.J., Griffin W.L., Belousova E.A. 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology. *Chemical Geology*, **211**:47–69.
- Johnson C. M., Beard B. L., Beukes N. J., Klein C., O'Leary J. M. 2003. Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **144**:523–547.
- Johnson C.M., Beard B. 2006. Fe isotopes: an emerging technique in understanding modern and ancient biogeochemical cycles. *GSA Today*, **16**:4–10.
- Johnson C.M., Beard B.L., Klein C., Beukes N.J., Roden E.E. 2008a. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**:151–169.
- Kasting J.F. 1993. Earth's early atmosphere. *Science*, **259**:920-926.

- Kato Y., Yamaguchi K.E., Ohmoto H. 2006. Rare earth elements in Precambrian banded Fe formations: Secular changes of Ce and Eu anomalies and evolution of atmospheric oxygen. *In: Kessler S.E., Ohmoto H. (eds.) Evolution of the atmosphere, hydrosphere, and biosphere on early earth: Constraints from ore deposits*. GSA Memoir, **198**:269–290.
- Kerrick R., Wyman D.A. 1996. The trace element systematics of igneous rocks in mineral exploration: an overview. *In: Wyman D.A. (ed.) Trace Element Geochemistry of Volcanic Rocks: Applications for Massive Sulphide Exploration*. Geological Association of Canada, Short Course Notes **12**:1-50.
- Kinny P.D. & Maas R. 2002. Lu-Hf and Sm-Nd isotope systems in zircon. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, **53**:327-341.
- Klein C. & Ladeira E. A. 2000. Geochemistry and Petrology of Some Proterozoic Banded Iron-Formations of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Economic Geology*, **95**:405-428.
- Klein C., Beukes N.J. 1992. Proterozoic iron formations. *In: Condie K.C. (ed.) Proterozoic crustal evolution*. Amsterdam, Elsevier, p. 383–418.
- Košler J., Fonneland H., Sylvester P. Tubrett M., Pedersen R. B. 2002. U-Pb dating of detrital zircons for sediment provenance studies - a comparison of laser ablation ICPMS and SIMS techniques. *Chemical Geology*, **182**:605-618.
- Le Bas M.J. & Streckeisen A.L. 1991. The IUGS systematics of igneous rocks. *Journal of the Geological Society* **148**:825-833.
- Ladeira E.A. 1991. Genesis of gold in Quadrilátero Ferrífero: a remarkable case of permanency, recycling and inheritance a tribute to Djalma Guimarães, Pierre Routhier and Hans Ramberg. *In: Ladeira E.A. (ed.) Proceedings of Brazil GOLD '91*, Balkema, Rotterdam, p.11-30.
- Lagoeiro L. 1998. Transformation of magnetite to hematite and its influence on the dissolution of iron oxide minerals. *Journal of Metamorphic Geology*, **16**:415-423.
- Lana C., Alkmim F.F., Armstrong R., Scholz R., Romano R., Nalini Jr. H.A. 2013. The ancestry and magmatic evolution of Archaean TTG rocks of the Quadrilátero Ferrífero province, southeast Brazil. *Precambrian Research*, **231**:157– 173.
- Lobato L.M., Ribeiro-Rodrigues L.C., Vieira F.W.R. 2001a. Brazil's premier gold province. Part II: geology and genesis of gold deposits in the Archean Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero. *Mineralium Deposita*, **36**:249-277.
- Lobato L.M, Renger F.E., Figueiredo e Silva R.C., Rosière C.A., Baars F.J., Rolim V.K. 2014. Metalogênese do setor meridional do Cráton São Francisco. *In: Silva M.G., Neto M.B.R., Jost H., Kuyumjian R.M. (eds.) Metalogênese das Províncias Tectônicas Brasileiras*. Belo Horizonte, CPRM, p.119-140.
- Machado N., Noce C.M., Oliveira O.A.B., Ladeira E.A. 1989. Evolução geológica do Quadrilátero Ferrífero no Arqueano e Proterozóico Inferior, com base em geocronologia U-Pb. *In: SBG, Simpósio Geologia Minas Gerais e Simpósio Geologia Brasília, Anais*, p.1-5.
- Machado N., Carneiro M.A. 1992. U-Pb evidence of Late Archean tectonothermal activity in southern São Francisco shield, Brazil. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **29**:2341–2346.
- MacLean W.H., Barret T.J. 1993. Lithochemical techniques using immobile elements. *Journal of geochemical exploration*, **48**:109-133.
- Markl, G., von Blanckenburg, F., Wagner, T. 2006. Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition and alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**:3011-3030.
- Marshak S., Alkmim F. F. 1989. Proterozoic contraction/extension tectonics of the southern São Francisco region, Minas Gerais, Brazil. *Tectonics*, **8**:555-571.

- Matteini M., Dantas E.L., Pimentel M.M., Bühn B. 2010. Combined U-Pb and Lu-Hf isotope analyses by laser ablation MC-ICP-MS: methodology and applications. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **82**:479-491.
- Mattinson J.M., Graubard C.M., Parkinson D.L., McClelland W.C. 1995. U-Pb reverse discordance in zircons: the role of fine-scale oscillatory zoning and sub-micron transport of Pb. In: Basu A., Hart S. (eds.) *Earth processes: Reading the isotopic code: American Geophysical Union Monograph*, **95**:355-370.
- McLennan S.B. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin B.R., McKay G.A. (eds.) *Geochemistry and Mineralogy of the Rare Earth Elements*. Miner. Soc. Am., p. 169–200.
- Mendes M. & Lagoeiro L. 2012. Microstructures, crystallographic fabric development and deformation mechanisms in natural hematite aggregates deformed under varied metamorphic conditions. *Journal of Structural Geology*, **40**:29-43.
- Mendes M., Lobato L. M., Suckau, V. Lana C. 2014. In situ LA-ICPMS U-Pb dating of detrital zircons from the Cercadinho Formation, Minas Supergroup. *Geologia USP. Série Científica*, **14**:55-68.
- Middlemost E.A.K. 1994. Naming materials in the magma/igneous rock system. *Earth-Science Reviews*, **37**:215-224.
- Morris R.C. 2002. Discussion in Discussion and Reply: Opaque mineralogy and magnetic properties of selected banded iron-formations, Hamersley Basin, Western Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*, **49**:579–586.
- Noce C. M., Machado N., Teixeira W. 1998. U-Pb geochronology of gneisses and granitoids in the Quadrilátero Ferrífero (southern Sao Francisco craton): age constraints for Archean and Paleoproterozoic magmatism and metamorphism. *Revista Brasileira de Geociências*, **28**:95-102.
- Patchett P.J., Tatsumoto M. 1980a. A routine high-precision method for Lu–Hf isotope geochemistry and chronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **75**:263-267.
- Pearce J.A., Cann J.R. 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace elements analyses. *Earth and Planetary Science Letters*, **19**:290-300.
- Pearce J.A. 1996. A User's Guide to Basalt Discrimination Diagrams. In: Trace Element Geochemistry of Volcanic Rocks; Applications for Massive Sulphide Exploration. *Short Course Notes, Geol. Ass.Can.*, **12**:79-113.
- Pearce J.A., 2008. Geochemical fingerprinting of oceanic basalts with applications to ophiolite classification and the search for Archean oceanic crust. *Lithos*, **100**:14-48.
- Pires F.R.M. 1995. Textural and mineralogical variations during the metamorphism of the Proterozoic Itabira Iron Formation in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **67**:77-105.
- Planavsky N., Bekker A., Rouxel O.J., Knudsen A., Lyons T.W. 2010. Rare earth element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic iron formations revisited: new perspectives on the significance and mechanisms of deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**:6387–6405.
- Planavsky N., Rouxel O.J., Bekker A., Hofmann A., Little C.T.S., Lyons T.W. 2012. Iron isotope composition of some Archean and Proterozoic iron formations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **80**:158–169.
- Renger F.E., Noce C.M., Romano A.W., Machado N. 1994. Evolução sedimentar do Supergrupo Minas: 500 Ma de registro geológico no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. *Geonomos*, **2**:1-11.

- Ribeiro Rodrigues L.C., Friedrich G., Lobato L.M., Duchini Jr. J., Vieira F.W.R. 2000. Gold mineralization in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. In: Miller H. & Hervé F. (eds.) *Zeitschrift für Angewandte Geologie - Sonderheft* (Special Publication 1 SH1). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, p.143-151.
- Rollinson, H.R. 1993. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Essex, Longman, 352 p.
- Romano R., Lana C., Alkmim F.F., Stevens G., Armstrong R. 2013. Stabilization of the southern portion of the São Francisco craton, SE Brazil, through a long lived period of potassic magmatism. *Precambrian Research*, **224**:143-159.
- Rosière C. A. & Chemale Jr. F. 2000. Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do Quadrilátero Ferrífero – uma visão geral e discussão. *Geonomos* **8**:27-43.
- Rosière C.A., Quade H., Brokmeier H. G., Jansen E. M. 2001. Microstructures, textures and deformation mechanisms in hematite. *Journal of Structural Geology* **23**:1429-1440.
- Rosière C.A. & Rios F.J. 2004. The origin of hematite in high-grade iron ores based on infrared microscopy and fluid inclusion studies: the example of the Conceição Mine, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Economic Geology*, **99**:611–624.
- Rosière C. A., Spier C. A., Rios F. J., Suckau V. E. 2008. The itabirites of the Quadrilátero Ferrífero and related high-grade iron ore deposits: an overview. *Society of Economic Geologists Reviews*, **15**:223-254.
- Rosière, C.A., Sanglard, J.C.D., Santos, J.O.S., McNaughton, N., Fletcher, I. R., Suckau, V. E., Spier, C.A. 2012. Structural control and age of the high-grade iron ore of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. 16th Peruvian Geological Congress and SEG 2012 Conference. Lima, Peru.
- Rosière C.A., Garcia O.L., Siemes H., Schaeben H. 2013. Domainal fabrics of hematite in schistose, shear zone-hosted high-grade Fe ores: the product of the interplay between deformation and mineralization. *Journal of Structural Geology*, **55**:150-166.
- Rouxel O.J., Bekker A., Edwards K.J. 2005. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic Ocean redox state. *Science*, **307**:1088–1090.
- Sanglard J.C.D. 2013. *Geologia estrutural do segmento oeste da Serra do Curral, Quadrilátero Ferrífero, e o controle tectônico das acumulações de alto teor em Fe*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 79 p.
- Sanglard J.C.D, Rosière C.A., Santos J.O.S, McNaughton N.J., Fletcher I.R. 2014. A estrutura do segmento oeste da Serra do Curral, Quadrilátero Ferrífero, e o controle tectônico das acumulações compactas de alto teor em Fe. *Geol. USP, Sér. cient.*, **14**:81-95.
- Saunier G., Pokrovski G.S., Poitrasson F. 2011. First experimental determination of iron isotope fractionation between hematite and aqueous solution at hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**:6629–6654.
- Seixas L.A.R., David J., Stevenson R. 2012. Geochemistry, Nd isotopes and U-Pb geochronology of a 2350 Ma TTG suite, Minas Gerais, Brazil: Implications for the crustal evolution of the southern São Francisco craton. *Precambrian Research*, **196-197**:61-80.
- Selmi M., Lagoeiro L.E., Endo I. 2009. Geochemistry of hematite and itabirite, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Revista da Escola de Minas*, **62**:35-43.
- Severmann S., Johnson C.M., Beard B.L., German C.R., Edmonds H.N., Chiba H., Green D.R.H. 2004. The effect of plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep ocean as inferred from the Rainbow vent site, Mid-Atlantic Ridge, 36 degrees 140 N. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **225**:63–76.

- Silva A. M., Chemale Jr. F., Kuyumjian R. M., Heaman L. 1995. Mafic dike swarms of Quadrilátero Ferrífero and southern Espinhaço, Minas Gerais, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, **25**:124-137.
- Sláma J., Kosler J., Condon D.J., Crowley J.L., Gerdes A., Hanchar J.M., Horstwood M.S.A., Morris G.A., Nasdala L., Norberg N., Schaltegger U., Schoene B., Tubrett M.N., Whitehouse M.J. 2008. Plešovice zircon – a new natural reference material for U–Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chemical Geology*, **249**:1-35.
- Spier C.A., de Oliveira S.M.B. Rosière C.A. 2003. Geology and geochemistry of the Águas Claras and Pico Iron Mines, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Miner. Deposita*, **38**:751–774
- Spier C.A., Oliveira S.M.B., Sial A.N., Rios F.J. 2007. Geochemistry and genesis of the banded iron formations of the Cauê Formation, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research*, **152**:170–206.
- Spier C.A., Oliveira S.M.B., Rosière C.A., Ardisson J.D. 2008. Mineralogy and trace-element geochemistry of the high-grade iron ores of the Águas Claras mine and comparison with the Capão Xavier and Tamandua iron deposits, Quadrilátero Ferrífero. *Mineralium Deposita*, **43**:229-254.
- Sun S.S., McDonough W.F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Saunders A.D. & Norry M.J. (eds.) *Magmatism in the ocean basins*. Geological Society of London, London **42**:313-345.
- Taylor S.R. & McLennan S.M. 1985. The continental crust: its composition and its evolution. Blackwell, Oxford, 312 p.
- Teixeira W. 1989. Mafic dykes in the southern part of the São Francisco craton: a tectonic review based on K/Ar geochronology. *Bol. IG-USP, Sér. Cient*, **20**:25-30.
- Teixeira W., Ávila C.A., Dussin I.A., Corrêa Neto A.V., Bongioiolo E.M., Santos J.O., Barbosa N.S. 2015. A juvenile accretion episode (2.35–2.32 Ga) in the Mineiro belt and its role to the Minas accretionary orogeny: Zircon U–Pb–Hf and geochemical evidences. *Precambrian Research*, **256**:148–169.
- Thomas W.A. 2011. Detrital-zircon geochronology and sedimentary provenance. *Lithosphere*, **4**:304-308.
- Vervoort J.D. & Blichert-Toft J. 1999. Evolution of the depleted mantle: Hf isotope evidence from juvenile rocks through time. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**:533-556.
- Vieira L.C., Poitrasson F., Trindade R.I. F., Alkmim F.F. 2010. Iron isotope signature of Paleoproterozoic banded iron formation from Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. In: *AGU-2010 Meeting of the Americas*. Foz do Iguaçu/PR. CD-R.
- White W.M. 2015. *Isotope geochemistry*. Oxford, Wiley-Blackwell, 496 p.
- Whitehouse M.J. & Fedo C.M. 2007. Microscale heterogeneity of Fe isotopes in >3.71 Ga banded iron formation from the Isua Greenstone Belt, southwest Greenland. *Geology*, **35**:719–722.
- Wu F.Y., Yang Y.H., Xie L.W., Yang J.H., Xu P. 2006. Hf isotopic compositions of the standard zircons and baddeleyites in U–Pb geochronology. *Chemical Geology*, **234**:105–126.
- Yishan Z., Ruiying A., Fengzhen W. 1989. Solubility of the magnetite + hematite buffer assemblage and iron speciation in sodium chloride solutions at 300°C and 500 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**:1875-1882.
- Zapffe C. 1908. The effects of a basic igneous intrusion on a Lake Superior iron-bearing formation. *Economic Geology*, **7**:145-178.

Zucchetti M. & Baltazar O. 1998. Projeto Rio das Velhas –Mapa Geológico Integrado, escala 1:100.000, 2ª ed. Texto explicativo. Departamento Nacional da Produção Mineral/Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais – Serviço Geológico do Brasil, Belo Horizonte, Brasil, 121p.

Zucchetti M. 2007. *Rochas máficas do Supergrupo Grão Pará e sua relação com a mineralização de ferro dos depósitos N4 e N5, Carajás (PA)*. PhD Thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 125 p.

# **Anexo I**

## **Relação de Amostras**

<b>USIMINAS</b>		
<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>	<b>Análises Realizadas</b>
MUS-01 (AF)	Quartzito.	Geocronologia (zircão detrítico)
MUS-02 (AF)	Quartzito conglomerático.	Geocronologia (zircão detrítico)
MUS-03 (AF)	Quartzito conglomerático.	Geocronologia (zircão detrítico)
MUS-04 (AF)	Saprólito de quartzito.	Geocronologia (zircão detrítico)
MUS-05 (TS)	Rocha máfica, de granulação média a grossa.	Geocronologia (zircão)
MUS-06 (TS)	Rocha máfica, de granulação média a grossa.	Geocronologia (zircão)
MUS-07 (TS)	Itabirito enriquecido, maciço, contato rocha básica/itabirito	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isót. de Fe
MUS-08 (TS)	Itabirito com bandamento descontínuo.	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isót. de Fe
MUS-09 (TS)	Rocha máfica de granulação média a grossa.	Geocronologia (zircão)
MUS-10 (TS)	Contato rocha máfica e itabirito, formando uma rocha heterogênea, brechóide.	Petrografia
MUS-11 (TS)	Itabirito com bandas milimétricas a centimétricas de óxidos de Fe e de quartzo.	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MUS-12 (TS)	Minério hematítico maciço, compacto.	Geoquímica ET e ETR
MUS-13 (TS)	Minério hematítico maciço, compacto, com cristais de especularita.	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MUS-15 (TS)	Quartzo-itabirito com bandamento descontínuo, de espessura variável.	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MUS-16 (AF)	Contato rocha máfica e FF, formando uma rocha heterogênea	Petrografia
<b>TOTAL = 15 amostras</b>		
<b>PAU BRANCO</b>		
<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>	<b>Análises Realizadas</b>
MPB-00 (AF)	Especularita	Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MPB-1b (AF)	Minério hematítico compacto, próximo ao contato com dique máfico.	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MPB-1c (AF)	Rocha básica, intemperizada, maciça. Hematita disseminada.	Geocronologia (zircão)
MPB-1d (AF)	Especularita com quartzo prismático, próximo ao contato com rocha máfica.	Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MPB-2a (AF)	Minério hematítico compacto maciço, no contato com rocha máfica.	Petro/Geoquímica ET e ETR
MPB-2b (AF)	Minério hematítico compacto maciço, fora do contato com rocha máfica.	Petro/Geoquímica ET e ETR
MPB-2c (AF)	Minério hematítico compacto maciço, fora do contato com rocha máfica	Geoquímica ET e ETR
MPB-4a (TS)	Itabirito enriquecido em óxidos de ferro, no contato entre itabirito e rocha máfica	Petro/Geoquímica ET e ETR
MPB-4b (TS)	Itabirito enriquecido em óxidos de ferro, no contato entre itabirito e rocha máfica	Petro/Geoquímica ET e ETR
MPB-4c (TS)	Quartzo-itabirito próximo ao contato, transição entre porção enriquecida e preservada	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MPB-4d (TS)	Quartzo-itabirito próximo ao contato, com venulação	Petro/Geoquímica ET e ETR
MPB-5 (TS)	Quartzo-itabirito.	Geoquímica ET e ETR
MPB-6 (TS)	Quartzo-itabirito.	Petro/Geoquímica ET e ETR
MPB-7 (TS)	Quartzo-itabirito.	Geoquímica ET e ETR
MPB-8 (TS)	Quartzo-itabirito, com bandamento dobrado.	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MPB-9 (TS)	Itabirito próximo ao contato de rocha básica (MPB-10)	Petro/Geoquímica ET e ETR
MPB-10 (TS)	Dique de rocha básica, de granulação fina.	-
MPB-11 (AF)	Planos de especularita em itabirito e rocha básica intemperizada	-
MPB-12 (AF)	Dique rocha básica, intemperizada, foliada, com venulações com óxidos de ferro.	-
MPB-13 (AF)	Dique rocha básica, intemperizada, foliada, com venulações com óxidos de ferro.	-
MPB-14 (AF)	Minério hematítico compacto bandado	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MPB-15 (AF)	Minério hematítico compacto bandado	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
<b>TOTAL = 22 amostras</b>		

### VÁRZEA DO LOPES

Amostra	Descrição	Análises Realizadas
MG-01 (AF)	Minério hematítico com veios especularíticos.	Petro/Geoquímica ET e ETR
MG-02 (AF)	Veios de especularita (em meio a minério hematítico compacto).	Geoquímica ET e ETR
MG-03 (AF)	Minério hematítico compacto foliado.	Petro/Geoquímica ET e ETR
MG-04 (AF)	Minério hematítico foliado (contato com hmt compacta maciça).	Petro/Geoquímica ET e ETR
MG-05 (AF)	Minério hematítico maciço (contato máfica com hmt compacta foliada).	Petro/Geoquímica ET e ETR
MG-06 (AF)	Minério hematítico maciço (porção intermediária).	Petro/Geoquímica ET e ETR
MG-07 (AF)	Minério hematítico maciço no contato com rocha intrusiva (Sul).	Petro/Geoquímica ET e ETR
MG-08 (AF)	Minério hematítico maciço no contato com rocha intrusiva (Norte).	Petro/Geoquímica ET e ETR
MG-09 (AF)	Minério hematítico maciço (porção intermediária).	Petro/Geoq. ET e ETR/Isótopos de Fe
MG-10 (AF)	Contato Minério hematítico maciço com Minério hematítico foliado.	Petro/Geoquímica ET e ETR
MG-11 (AF)	Minério hematítico compacto foliado (porção intermediária).	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MG-12 (AF)	Veio de hematita compacta em itabirito rico.	Petro/Geoquímica ET e ETR
MG-13 (AF)	Veios de especularita (em meio a Minério hematítico compacto foliado).	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MG-14 (AF)	Rocha básica intemperizada (dique).	Geocronologia (zircão)
MG-15 (AF)	Veio de especularita com quartzo.	-
MG-16 (AF)	Quartzo-itabirito frieavel.	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MG-17 (AF)	Minério hematítico compacto com planos de especularita.	-
MG-18 (AF)	Veio de quartzo com especularita associada.	Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
<b>TOTAL = 18 amostras</b>		

### CASA DE PEDRA

Amostra	Descrição	Análises Realizadas
MCP-3a (AF)	Itabirito enriquecido a hmt+mgt, com níveis de qtz milimétricos irregulares.	Petro/Geoquímica ET e ETR
MCP-3b (AF)	Itabirito enriquecido a hmt+mgt com níveis de qtz milimétricos, bandamento irregular	Petro/Geoquímica ET e ETR
MCP-3c (AF)	Quartzo-itabirito. Intercalações entre bandas milimétricas de qtz e mgt+hmt.	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MCP-3d (AF)	Minério hmt+mgt com níveis de qtz irregulares. Forte magnetismo.	Petro/Geoquímica ET e ETR
MCP-4 (AF)	Itabirito anfíbolítico, com níveis de hmt+mgt e níveis de anfíbólio.	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MCP-4b (AF)	Itabirito anfíbolítico, com níveis de hmt+mgt e níveis de anfíbólio.	Petrografia
MCP-5 (AF)	Dique de rocha máfica, com granulação média a grossa.	-
MCP-6 (AF)	Dique de rocha máfica, com granulação média a grossa.	Geocronologia (zircão)
MCP-7a (TS)	Minério hematítico compacto, com estrutura brechada e bandada. Qtz e hmt em cavidade	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MCP-7b (TS)	Porção especularítica no contato com Minério hematítico compacto.	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MCP-8 (TS)	Minério hematítico compacto, poroso, truncado por veio hematítico.	Petro/Geoquímica ET e ETR
MCP-9 (TS)	Minério hematítico compacto com estrutura brechada, com venulações hamatíticas.	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MCP-10 (TS)	Amostra contato com dique máfico. Bandamento hmt compacta/goethita.	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MCP-11a (TS)	Minério com bandamento textural. Textura porosa. Presença de magnetita.	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MCP-11b (TS)	Minério hematítico compacto poroso. Possui magnetismo. Bandamento textural.	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
MCP-11c (TS)	Minério hematítico/magnetítico compacto maciço.	
MCP-12 (TS)	Quartzo-itabirito. Bandamento definido por bandas milimétricas de quartzo e hmt+mgt.	
MCP-13 (TS)	Quartzo-itabirito. Bandamento definido por bandas milimétricas de quartzo e hmt+mgt.	Petro/Geoquímica ET e ETR/Isótopos de Fe
<b>TOTAL = 18 amostras</b>		

# **Anexo II**

## **Descrições Petrográficas (arquivo digital)**

## Anexo III

**Artigo aceito para publicação (com  
revisões) no periódico *Mineralium  
Deposita***

*Iron isotope and REE+Y composition of the  
Paleoproterozoic banded iron formations and their  
related iron ores from the Quadrilátero Ferrífero,  
Brazil: Implications for their genesis,*

1 Mônica Mendes<sup>1\*</sup>, Lydia Lobato<sup>1</sup>, Marcus Kunzmann<sup>2</sup>, Galen P. Halverson<sup>2</sup>, Carlos A.  
2 Rosière<sup>1</sup>

3

4 **Iron isotope and REE+Y composition of Paleoproterozoic banded iron formation and**  
5 **related iron ores of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil**

6

7 1 – Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas  
8 Gerais 31270-901, Brazil.

9 \*Presently at CDM - Centro de Desenvolvimento Mineral, Vale S.A, Santa Luzia, Minas  
10 Gerais 33.040-900, Brazil.

11 2 – Department of Earth and Planetary Sciences/GEOTOP, McGill University, 3450  
12 University Street, Montreal, Quebec H3A 0E8, Canada.

13

14

15 Corresponding author:

16 Email: [monimendesgeo@gmail.com](mailto:monimendesgeo@gmail.com)

17 Phone: +55 31 9247 9798

18

19 **Abstract**

20 The Paleoproterozoic Minas Supergroup banded iron formations (BIFs) of the Brazilian  
21 Quadrilátero Ferrífero (QF) mineral province experienced multiple deformational events  
22 synchronous with hypogene mineralization, which resulted in the metamorphism of BIFs to  
23 itabirites and their upgrade to high-grade iron ore. Here we present rare earth element and  
24 yttrium (REE + Y) compositions together with iron isotope ratios of itabirites and their host  
25 iron orebodies from ten iron deposits to constrain environmental conditions during BIF  
26 deposition, and the effects of hypogene iron enrichment. The REE + Y characteristics of  
27 itabirites (positive Eu anomaly and LREE depletion) indicate hydrothermal iron contribution  
28 to the Minas basin. Iron isotope data and Ce anomalies suggest BIFs were precipitated by a  
29 mix of anoxic biological-mediated ferrous iron oxidation and abiotic oxidation in an  
30 environment with free oxygen (such as an oxygen oasis), perhaps related to increase in  
31 oxygen concentrations before the Great Oxidation Event (GOE). The similarity of the REE +  
32 Y composition of the itabirites from the different QF deformational domains, as well as to  
33 other Superior-type BIFs, indicate that the metamorphism and synchronous hydrothermal  
34 mineralization did not significantly affect the geochemical signature of the original BIFs.  
35 However, iron isotope compositions of iron ore vary systematically between deformational  
36 domains of the QF, likely reflecting the specific mineralization features in each domain.

37

38 **Keywords:** itabirite, iron ore, geochemistry, iron isotopes, banded iron formation

## 39 **Introduction**

40

41 The deposition of banded iron formation (BIF) from the Archean to the Neoproterozoic was  
42 intimately related to the environmental conditions and the iron supply to the ancient oceans  
43 (Klein 2005; Beukes and Gutzmer 2008; Bekker et al. 2010). The deposition of BIF peaked  
44 in the Paleoproterozoic, was followed by the absence of BIF deposition in the  
45 Mesoproterozoic, and experienced an ephemeral return in the Neoproterozoic related to low-  
46 latitude glaciation (Hoffman and Schrag, 2002; Cox et al., 2013). Sediments similar to BIF  
47 are not forming in the modern ocean (James 1983; Klein 2005). The abundance of BIF  
48 broadly reflects rising atmospheric oxygen levels (Canfield 2005; Holland 2005; Holland  
49 2006). The mechanisms responsible for the deposition of BIFs have been widely debated in  
50 the geological literature (e.g., Cloud 1973; Beukes and Gutzmer 2008; Bekker et al. 2010),  
51 but no consensus about the processes involved has been reached. Nevertheless, a dominantly  
52 hydrothermal ferrous iron source, with some potential continental input (Li et al., 2015) is  
53 typically assumed. This ferrous iron pool is then directly oxidized, abiotically or via  
54 anoxygenic photosynthesis, generating the Fe-oxyhydroxide precursor minerals to the  
55 hematite, magnetite, siderite, and iron-silicates, commonly preserved in BIFs (Ohmoto et al.  
56 2006; Beukes and Gutzmer 2008; Bekker et al. 2010, Planavsky et al. 2010).

57 In addition to their relevance for deciphering the history of the environmental oxygen levels,  
58 BIFs also have an enormous economic importance. They represent the primary host rocks to  
59 iron orebodies of hypogene and/or supergene origin (e.g. Taylor et al. 2001; Beukes et al.  
60 2002, Clout and Simonson 2005; Lobato et al. 2008; Rosière et al. 2008; Figueiredo e Silva et  
61 al. 2008, 2013), in particular those of Paleoproterozoic age (Clout and Simonson 2005; Kock  
62 et al. 2008).

63 The rare earth element (REE) composition of BIFs has been widely used as a tool to  
64 reconstruct the environmental conditions during deposition (e.g. Bau and Moller 1993; Kato  
65 et al. 2006; Planavsky et al. 2010; Ilouga et al. 2013). As an example, Kato et al. (2006)  
66 interpreted negative Ce anomalies in Archean to Paleoproterozoic BIFs as evidence for  
67 oxygenated water masses. However, negative Ce anomalies can also be related to positive La  
68 anomalies (Bau and Dulski 1996; Planavsky et al. 2010), and therefore do not necessarily  
69 reflect the oxidation state of the ocean. Planavsky et al. (2010) favor microbial iron oxidation  
70 as a more plausible mechanism for the deposition of iron formations in the Archean.

71 Positive Eu anomalies in BIF are generally thought to reflect hydrothermal iron-bearing

72 fluids in the ancient ocean. Kato et al. (2006) cited a decreasing hydrothermal source through  
73 time to indicate the increasing importance of a continental flux of iron. More recently, Li et  
74 al. (2015) argued for a significant continental source of iron for BIFs as old as 2.5 Ga based  
75 on combined iron and neodymium isotope data. Indeed, the iron isotopic composition of BIFs  
76 can be a valuable tool in reconstructing the genesis of BIFs (e.g., Rouxel et al. 2005; Cox et  
77 al. 2015).

78 Over the past decade, numerous iron isotope studies were conducted in different geological  
79 environments, demonstrating significant isotopic variability of natural materials (e.g.  
80 Levasseur et al. 2004; Johnson and Beard 2006; Horn et al. 2006; Williams et al. 2005;  
81 Poitrasson 2006; Teng et al. 2008; Weyer 2008; Schoenberg et al. 2009). The largest iron  
82 isotopic fractionations are associated with biologically mediated or abiologically induced  
83 redox transformations (Beard and Johnson 2004). The BIF show a large range in Fe isotope  
84 compositions varying from  $-2.5$  to  $+2.2\%$  in  $\delta^{56}\text{Fe}$ , and these variations are widely applied to  
85 discerning iron sources and developing models for BIF genesis (e.g. Johnson et al. 2003;  
86 Frost et al. 2007; Whitehouse and Fedo 2007; Johnson et al. 2008; Fabre et al. 2011,  
87 Halverson et al. 2011; Planavsky et al. 2012; Czaja et al. 2013; Cox et al. 2015).

88 Despite the increase of iron isotope measurements for different geological settings and for  
89 BIF themselves, there is no current systematic application to hydrothermal iron ores. Limited  
90 data from hydrothermal iron deposits have shown that iron isotope ratios are partly controlled  
91 by hydrothermal fluid circulation (Horn et al. 2006; Markl et al. 2006). The Fe-bearing  
92 minerals from the Schwarzwald iron ore deposits in Germany have a range in  $\delta^{56}\text{Fe}$  from  $-$   
93  $2.3$  to  $+1.3\%$  (Markl et al. 2006). Primary hematite, precipitated by mixing of oxidizing  
94 surface waters with hydrothermal fluids, shows a range in  $\delta^{56}\text{Fe}$  from  $-0.5$  to  $+0.5\%$  (Markl  
95 et al. 2006). Furthermore, its isotopic composition suggests that fractionation can occur  
96 during the precipitation of iron phases, resulting in a variation of the  $\delta^{56}\text{Fe}$  values even on the  
97 scale of a single crystal ( $\delta^{56}\text{Fe} = -0.5\%$  in the core and  $-1.8\%$  in the rim), demonstrating the  
98 complexity of isotopic fractionation during hydrothermal mineralization (Horn et al. 2006).

99 Superior-type (Gross 1980) Paleoproterozoic BIFs of the Minas Supergroup in the QF  
100 province (Fig. 1) host one of the largest high-grade iron ore ( $> 60\%$  Fe) occurrences in the  
101 world (Spier et al. 2003; Klein 2005; Spier et al. 2007; Rosière et al. 2008; Bekker et al.  
102 2010). These BIFs experienced low-grade metamorphism related to the 2.22-2.05 Ga  
103 Rhyacian orogeny (formerly Transamazonian; Brito Neves 2011), and were overprinted by  
104 the low- to high-grade metamorphism associated with the Brasiliano orogeny at 0.70 - 0.45

105 Ga (Chemale Jr. et al. 1994; Alkmim and Marshak 1998). The metamorphic products of these  
106 BIFs are widely known as itabirites, a term introduced by Eschwege (1822) to describe BIFs  
107 with a granular to schistose fabric, formed by recrystallized quartz, granular and specular  
108 hematite  $\pm$  magnetite.

109 The metamorphic gradient in the QF province increases from west to east (Herz 1978; Pires  
110 1995), leading to distinct metamorphic domains: the western, low-strain (WLSD), and  
111 eastern, high-strain (EHSD) domains (Rosière et al. 2001) (Fig. 1). The deformational events  
112 were associated with strong hydrothermal activity and formed giant itabirite-hosted iron  
113 orebodies (Rosière et al. 2008) with structural features that vary according to the degree of  
114 deformation/metamorphism (Mendes and Lagoeiro 2012).

115 Here we present new REE+Y and Fe isotope data from itabirites and their associated  
116 hypogene, high-grade iron ores from different iron deposits of the QF mineral province, in  
117 order to elucidate their genesis and the subsequent effects of metamorphism and  
118 hydrothermal iron upgrade on their geochemical and isotopic signature. We analyzed  
119 itabirites and host iron ores from different deposits and strain domains of the QF. We also  
120 studied late hydrothermal hematite and quartz-hematite vein, which cross-cut itabirites and  
121 iron ores in order to assess the geochemical characteristics of late-stage hydrothermal fluids.

122

## 123 **The Quadrilátero Ferrífero iron district**

124

### 125 *Regional Geology*

126

127 The Quadrilátero Ferrífero (QF) region is located in the southern São Francisco Craton (Fig.  
128 1; Almeida 1977). It comprises an Archean granite-gneiss basement, covered by Archean  
129 greenstone belts of the Rio das Velhas Supergroup and Paleoproterozoic metasedimentary  
130 rocks of the Minas Supergroup (Dorr 1969). The 2.6-2.1 Ga (Machado et al. 1996; Hartman  
131 et al. 2006) Minas Supergroup is subdivided into the Caraça, Itabira, Piracicaba and Sabará  
132 Groups (Dorr 1969). The samples analyzed for iron isotopes come from the Cauê Formation  
133 of the Itabira Group.

134 The Itabira Group consists of a chemical sedimentary unit deposited on a stable continental  
135 shelf, comprising BIF (Cauê Formation) and carbonate (Gandarela Formation) rocks (Dorr  
136 1969). The Cauê Formation hosts the largest iron formations and iron orebodies in the region  
137 (Rosière et al. 2008). A carbonate Pb-Pb age of 2.42 Ga obtained from the overlying

138 Gandarela Formation (Babinski et al. 1995) is commonly referred as the upper limit of the  
139 deposition of the underlying Cauê Formation (Babinski et al. 1995). However, Cabral et al.  
140 (2012) proposed a depositional age of 2.65 Ga, based on U-Pb laser ablation ICP-MS dating  
141 of zircons from a volcanic layer within the Cauê iron formation, implying an Archean age for  
142 the deposition of the iron formations. The U-Pb SHRIMP analyses of monazite associated  
143 with hematite-martite-bearing hydrothermal veins hosted by BIFs yield an age of ca. 2.03 Ga  
144 for the hypogene iron mineralization (Rosière et al. 2012).

145 The southern São Francisco craton experienced three main deformational events (Alkmim  
146 and Marshak 1998). The first episode was a Rhyacian-aged orogeny, and occurred during at  
147 ca. 2.3-2.1 Ga with the generation of NE-SW-trending fold and thrust belts, verging to NW.  
148 The second event was a orogenic collapse at ca. 2.1 Ga (Alkmim and Marshak 1998). The  
149 third was the Neoproterozoic Brasiliano orogeny, which was responsible for the formation of  
150 fold and thrust belts verging to the west (Alkmim and Marshak 1998). The third was the  
151 Neoproterozoic Brasiliano orogeny, which was responsible for the formation of fold and  
152 thrust belts verging to the west (Alkmim and Marshak 1998), and a regional temperature and  
153 pressure gradients of 300 to 600°C and 3 to 5 kbar, respectively, from west to east (Pires  
154 1995).

155

#### 156 *Itabirites and hydrothermal iron mineralization in the QF district*

157

158 The BIFs of the QF are widely referred to in the literature as itabirites, a term extensively  
159 used in Brazil for metamorphosed and oxidized iron formations. Quartz and hematite usually  
160 display recrystallization features and magnetite is mostly oxidized to hematite. Since the  
161 studied BIF samples from the different deposits (Fig. 1) also show these textural features  
162 (Fig. 2a to 2d), this term is used here.

163 Itabirites are predominantly composed of iron oxides (hematite, magnetite and martite, after  
164 magnetite) and quartz, with very rare mica, and other accessory minerals (Klein and Ladeira  
165 2000). Three different compositional types of itabirites are described in the area (Dorr 1969;  
166 Rosière et al. 1993; 2008). Quartz itabirite is the main type (Fig. 2a to 2d), consisting of  
167 alternating layers of iron oxides and quartz. Dolomitic itabirite is defined by alternating  
168 layers of iron oxides and dolomite (Fig. 2e), with minor amounts of quartz, calcite and  
169 siderite. Amphibolitic itabirite is the least abundant type in the area, characterized by

170 alternating layers of iron oxides and amphibole (Fig. 2f), which resulted from the  
171 metamorphism of dolomitic BIFs (Rosière et al. 2008).

172 A hydrothermal model was previously proposed for the genesis of the itabirite-hosted,  
173 hypogene high-grade iron deposits in the QF, based mainly on textural relationships and fluid  
174 inclusions in hematite (Rosière and Rios 2004). The fluids had different origins and  
175 compositions, and each fluid formed a specific generation of iron oxides (Rosière and Rios  
176 2004). It was suggested that the hypogene enrichment occurred in three stages during the  
177 Rhyacian-aged orogeny (Rosière and Rios 2004; Rosière et al. 2008). The first may have  
178 taken place during the initial contractional stage of the Rhyacian-aged orogeny and involved  
179 reducing metamorphic fluids and connate water, which leached silica and carbonate from  
180 BIFs and mobilized iron, resulting in the formation of massive magnetite bodies, iron oxide  
181 veins and iron-enriched itabirites (Rosière and Rios, 2004). The second stage involved low-  
182 temperature and low- to medium-salinity fluids, resulting in the oxidation of magnetite to  
183 martite and formation of anhedral hematite, which occasionally preserves magnetite relicts.  
184 Granular hematite overgrew martite and anhedral hematite as a result of partial  
185 recrystallization during metamorphism. The fluids involved in this stage were likely  
186 meteoric, and percolated through faults developed during the orogenic collapse of the  
187 Rhyacian-aged orogeny (Rosière and Rios 2004). These stages are more evident in the  
188 western, low-strain domain (Rosière et al. 2008, Fig. 1), and are supported by the Rhyacian-  
189 aged iron mineralization (2.03 Ga, Rosière et al. 2012). The third mineralization stage  
190 involved percolation of saline hydrothermal fluids along shear zones (Rosière and Rios  
191 2004). Tabular hematite shows no preferred orientation and occurs mainly as interstitial to  
192 granoblastic mineral in dilatational sites and associated with veins. The formation of tabular  
193 hematite corresponds to an earlier phase of the third mineralization stage, characterized by  
194 fluids with temperatures lower than those forming specularite (Rosière and Rios 2004).  
195 Specularite subsequently crystallized along shear zones under high-strain and high-  
196 temperature conditions, overgrowing previous granular hematite.

197 Schistose iron ores are typical for the EHSD (Rosière et al. 2001; Rosière et al. 2008), the  
198 region most affected by the Brasiliano orogeny in the QF (Chemale Jr. et al 1994; Alkmim  
199 and Marshak 1998; Rosière et al. 2001). Schistose iron ores also occur to a lesser extent in  
200 the WLSD associated with local shear zones. Iron mineralization in the EHSD was initially  
201 interpreted as a result of fluid percolation in thrusts developed during the Brasiliano orogeny  
202 (Rosière and Rios 2004). However, Rosière et al. (2008) suggested that the EHSD ores

203 formed at high temperatures in the lower crust during the peak of the Rhyacian-aged orogeny  
204 and were later thrust upwards to shallower crustal levels during the Brasiliano orogeny.  
205 Supergene residual iron enrichment of itabirites caused gangue leaching and formation of soft  
206 to friable orebodies during the Neogene (Rosière et al. 2008). These heavily weathered iron  
207 ore products were not investigated.

208

#### 209 *Previous geochemical studies*

210

211 The geochemical composition of itabirites from the QF and their related high-grade iron ores  
212 is poorly constrained (Spier et al. 2007; Spier et al. 2008; Selmi et al. 2009). Spier et al.  
213 (2007) studied dolomitic and quartz itabirites of the now exhausted Águas Claras mine. Selmi  
214 et al. (2009) analyzed quartz itabirites and high-grade hematite samples from twenty-one iron  
215 ore deposits and mines. The data indicate a general geochemical similarity of itabirites with  
216 Superior-type BIF (Klein and Beukes 1989; Beukes and Klein 1990; Bau and Dulski 1996;  
217 Klein 2005; Planavsky et al. 2010). Dolomitic and quartz itabirites show low  $\Sigma$ REE contents  
218 (8-35 ppm), with a considerable depletion in LREE, positive Eu and Y anomalies, and  
219 negative Ce anomalies (Klein and Ladeira 2000; Spier et al. 2007). The positive Eu anomaly  
220 likely reflects a hydrothermal iron source (Klein and Ladeira 2000). Quartz itabirites have  
221 slightly lower  $\Sigma$ REE contents, with an average of 8 ppm, compared to the dolomitic itabirite,  
222 with an average of 14 ppm (Spier et al. 2007). Based on these results and oxygen isotopic  
223 data, Spier et al. (2007) suggested a marine origin for the Cauê Formation sediments, and  
224 interpreted the relative HREE enrichment and positive Eu anomaly as overprint of modern  
225 seawater REE signatures by later hydrothermal processes.

226 Spier et al. (2008) analyzed hypogene and supergene ores and both types show an overall  
227 depletion in the REE+Y content. The REE+Y patterns of supergene ores are identical to  
228 those of precursor dolomitic itabirite, indicating that weathering did not lead to REE  
229 fractionation during supergene enrichment.

230

#### 231 *Geology of selected iron deposits*

232

233 We analyzed samples from ten different iron ore deposits, located in the low- and high-strain  
234 domains (Fig. 1). The Usiminas and Bocaina deposits are located in the western low-strain  
235 domain of the QF, in the Serra do Curral Ridge (Fig. 1). The Usiminas mining area is

236 composed of quartz- and dolomite-itabirite-hosted, western, central and eastern iron  
237 orebodies (Hensler et al. 2013). Hinge zones of folds and synchronous reverse faults and  
238 shear zones structurally control the high-grade ores (> 64% Fe) (Sanglard et al. 2014). The  
239 iron mineralization also occurs as massive magnetite veins, which crosscut the Cauê  
240 Formation and overlie rocks of the Piracicaba Group (Sanglard et al. 2014).

241 The Bocaina deposit is controlled by NE-SW-trending folds and faults and is characterized  
242 by the presence of hypogene ore, commonly with a banded texture, grading laterally and with  
243 depth into quartz and dolomitic itabirite (Rosière et al. 2008). Massive magnetite-hematite  
244 veins occur in the upper level, extending some 10 m above the high-grade orebody,  
245 demonstrating an upward mobilization of Fe along extensional fractures, a feature commonly  
246 developed in outer fold hinge zones (Rosière et al. 2008). Supergene high-grade ore partially  
247 surrounds the hypogene ore, and in the present-day land surface the ore may be goethite-rich  
248 and partially silicified to chalcedony (Rosière et al. 2008).

249 The Pau Branco, Várzea do Lopes and Casa de Pedra mines are located in the Moeda  
250 syncline (Fig. 1). In the Pau Branco mine, quartz itabirite is the main lithotype, intercalated  
251 locally with dolomitic itabirite. Both types of itabirites are enriched in iron, ranging from 45  
252 to 70% Fe. The high-grade ore forms bedding-concordant bodies (Hensler et al. 2013). The  
253 iron ore occurs as friable, supergene orebodies with 58-64% Fe, and as hard ore lenses with  
254 64-70% Fe. Specularite occurs in shear zones and forms monomineralic hydrothermal veins  
255 that crosscut the iron orebodies, but also occurs in association with quartz veins.

256 The Várzea do Lopes mine is located in the western limb of the Moeda Syncline (Fig. 1) and  
257 contains quartz itabirites (45-62% Fe) as well as amphibolitic and dolomitic itabirites. The  
258 iron orebodies consist of supergene and hypogene ores (64-67% Fe). The hypogene  
259 mineralization is structurally controlled by a shear zone, resulting in a locally schistose  
260 fabric. Massive ore occurs along the contact between the hypogene ore and intrusive mafic  
261 dikes. Specularite veins crosscut the high-grade hypogene ore and is also associated with  
262 quartz veins.

263 The Casa de Pedra deposit is located in the confluence of the Moeda and Dom Bosco  
264 synclines (Fig. 1). Here, the Cauê Formation comprises quartz itabirites and to a lesser extent  
265 dolomitic and amphibolitic itabirites. Hypogene orebodies are structurally controlled by  
266 thrust faults, and located along the hinge zone of tightly reclined folds, surrounded by  
267 supergene ore (Rosière et al. 2008). Three orebodies occur in this deposit, namely 'Main',  
268 'Western' and 'Northern'.

269 In the eastern domain, the Alegria deposit is located along a listric fault plane, with abundant  
270 low-grade (45-55% Fe) ore (friable Fe-rich itabirite). Hypogene ore was only of minor  
271 importance, and is already exhausted in the deposit. Specularite occurs in shear zones  
272 (Rosière et al. 2008).

273 In the Morro Agudo and Andrade deposits, the distribution of high-grade orebodies is  
274 controlled by reclined folds, with tabular, mullion, or strongly elongated shapes. Orebody  
275 orientation follows the limb and hinge zones of the host structures (Guba 1982, *in* Rosière et  
276 al. 2008), which are surrounded by thrust faults. The high-grade hematite ores have been  
277 exhausted in these deposits, with only the low-grade 40.9-51.4% supergene ore remaining  
278 (Rosière et al. 2008).

279 The Conceição and Cauê mines are located in the Itabira synclinorium (Fig. 1), a northeast-  
280 trending regional structure defined by thrusts and folds that control the shape of the high-  
281 grade orebodies. The main schistosity is developed parallel to the shear zones and axial  
282 planes of folds (Rosière et al. 2008). In this region, the orebodies are hosted predominantly  
283 by quartz itabirite. Specularite is common, both in itabirites as in the orebodies, overgrowing  
284 previous granoblastic hematite, and may have formed due to recrystallization during  
285 deformational processes and precipitation from hydrothermal fluids (Rosière and Rios 2004).

286

### 287 *Iron isotopes in BIFs*

288

289 Banded iron formations have been the subject of many iron isotopic studies, where  
290 variations in  $\delta^{56}\text{Fe}$  are variably interpreted in terms of iron sources and redox processes  
291 involved in their genesis. The ~3.7 Ga old Isua BIF has mostly positive to slightly negative  
292  $\delta^{56}\text{Fe}$  values ranging from -0.8 to +2.2‰ (Whitehouse and Fedo 2007; Czaja et al. 2013).  
293 Younger Archean BIFs from the Carajás mineral province are also characterized by heavy  
294 isotope ratios, with a mean  $\delta^{56}\text{Fe}$  of  $+1.38 \pm 0.23\text{‰}$  (Fabre et al. 2011). However, more  
295 recent data demonstrate that Archean BIFs can also record negative  $\delta^{56}\text{Fe}$  values (Planavsky  
296 et al. 2012). These authors analyzed the isotopic composition of a set of samples from  
297 Archean to early Paleoproterozoic BIFs, resulting in a  $\delta^{56}\text{Fe}$  range from -1.53‰ to +1.61‰.  
298 Positive  $\delta^{56}\text{Fe}$  values for Archean BIFs are considered to result from a non-quantitative iron  
299 oxidation in an oxygen-poor ocean, explaining the preferential deposition of the isotopically  
300 heavy iron (Planavsky et al. 2012). The increase of dissolved oxygen in the ocean, mainly  
301 after the GOE, may have resulted in quantitative to semi-quantitative oxidation of the iron

302 dissolved in the ocean leading to  $\delta^{56}\text{Fe}$  values close to those of hydrothermal sources ( $\delta^{56}\text{Fe} \approx$   
303  $-0.50$  to  $0\%$ ; Beard et al. 2003; Severmann et al. 2004; Johnson et al. 2008, Planavsky et al.  
304 2012).

305 The isotopic composition of early Paleoproterozoic BIFs from the  $\sim 2.5$  Ga Transvaal  
306 Supergroup, South Africa, ranges from  $-2.5\%$  to  $+1.0\%$  (Johnson et al. 2003). Middle to late  
307 Paleoproterozoic (ca. 2.3 - 1.85 Ga) iron formations also have a considerable variation in  
308 isotopic values, with  $\delta^{56}\text{Fe}$  ranging from  $-0.7\%$  to  $+1.1\%$  (Planavsky et al. 2012). Isotopic  
309 values obtained for iron formations and hydrothermal jasper deposited in the  
310 Mesoproterozoic, Neoproterozoic and Phanerozoic have  $\delta^{56}\text{Fe}$  ranging from  $-0.9\%$  to  $+2.4\%$   
311 (Planavsky et al. 2012; Cox et al. 2015). It has been argued that the large and systematic  
312 range in iron isotope values in Neoproterozoic iron formation reflects significant isotopic  
313 variation across an iron chemocline (Halverson et al. 2011; Cox et al., 2015), as seen in  
314 modern Lake Nyos, Cameroon (Teutsch et al. 2009).

315

## 316 **Materials and methods**

317

### 318 *Sampling and analytical procedures*

319

320 We selected fifty-one itabirite and iron ore samples from ten different deposits located in the  
321 QF district (Fig. 1). The primary goal of this study is to evaluate the geochemical and  
322 isotopic variations due to increase in metamorphic grade across the QF and the different  
323 mineralization characteristics of the individual ores (Rosière and Rios 2004). The BIF (Fig.  
324 2) and iron ore (Fig. 3) samples from different iron ore mines (Fig. 1), as well as late  
325 specularite and quartz-specularite veins (Fig. 4), were analyzed for element abundances  
326 ( $n=51$ ) and iron isotope composition ( $n=35$ ). The samples are representative specimen from  
327 each selected mine, and were chosen from drill cores and fresh outcrops. Itabirite (Fig. 2) and  
328 iron ore samples (Fig. 3) were prepared for petrographic analysis, and the same samples  
329 were crushed and grinded to fine powder for geochemical analyses.

330       Approximately 30 mg of pulverized samples were weighed into Savillex™ teflon  
331 beaker and dissolved for 24 hours at  $80^\circ\text{C}$  in a mixture of double-distilled 6 M HCl, 7 M  
332  $\text{HNO}_3$ , and 50% HF. The samples were then evaporated to dryness with excess  $\text{HNO}_3$  to  
333 prevent the formation of apatite, then re-dissolved in 2.0 mL of concentrated aqua regia and  
334 dried down again. The samples were taken up again in 2.0 mL 2 M HCl and again dried

335 down. The resulting salt was finally re-dissolved in 0.5 mL of 6 M HCl for ion exchange  
336 chromatography. Iron was separated using Bio Rad AG1 X4 (200-400 mesh) resin loaded  
337 into custom Teflon columns and separated from the matrix using 6 M HCl. Purified iron was  
338 eluted from the columns in 2 M HCl, which was then dried down and subsequently taken up  
339 in 0.5 M HNO<sub>3</sub> and diluted for isotopic measurement. Solutions were analyzed at the Geotop  
340 Isotope Laboratory at the Université du Québec à Montréal on a Nu Plasma II multi-collector  
341 inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS) in high-resolution mode via  
342 wet sample introduction. Instrumental mass bias was corrected by using standard-sample-  
343 standard bracketing. Each sample was analyzed three times yielding typical 1-sigma errors of  
344 < 0.1 per mil for  $\delta^{57}\text{Fe}$  and < 0.05 per mil for  $\delta^{56}\text{Fe}$ . The data are reported in standard delta  
345 notation relative to the IRMM-14 reference standard.

346 A small aliquot of the digested samples used for Fe isotope analyses was used for REE and Y  
347 analyses. The element concentrations were measured with a Thermo Scientific iCAPQ ICP-  
348 MS at the Department of Earth and Planetary Sciences, McGill University. Acids blanks and  
349 the Hawaiian basalt BHVO-2 were analyzed for quality control, and the accuracy of the  
350 analysis was 6%. Trace element concentration from samples that were not analyzed for Fe  
351 isotopes (n=16) were measured at Acme Analytical Laboratories (Vancouver, Canada) with  
352 ICP-MS, following lithium tetraborate/metaborate fusion.

353

## 354 **Results**

355

### 356 *Petrographic studies*

357 Both itabirites and iron ore samples have a very simple mineralogy, composed mostly of  
358 hematite (including martite after magnetite), magnetite and quartz (Figs. 2 and 3).  
359 Stilpnomelane and muscovite may occur in small quantities (Fig. 2d). Goethite can also be  
360 associated with itabirites, even in fresh drill core samples.

361 Quartz itabirites are characterized by alternating layers of fine-grained, granoblastic quartz  
362 (Fig. 2a to 2d) and iron oxides (Fig. 2g and 2h). The ratio of magnetite to hematite varies  
363 from sample to sample.

364 Carbonatic itabirite from the Bocaina deposit (Fig. 1) is composed of calcite and magnetite,  
365 which can occur disseminated or in irregular layers (Fig. 2e). The amphibolitic itabirite of the  
366 Casa de Pedra deposit is composed of layers of carbonate and amphibole of the actinolite

367 series alternating with thin magnetite layers (Fig. 2f). Metamorphic amphibole occurs  
368 predominantly parallel to magnetite bands, with obliquely oriented later crystals.

369 Iron oxide phases of itabirites from the western, low-strain domain are composed mainly of  
370 magnetite and martite, as well as anhedral and granular hematite (Fig. 2g and 2h). Martite  
371 generally shows magnetite relicts, and has a typical trellis framework, forming porous  
372 crystals (Fig. 2h). It is often associated with anhedral hematite, which has irregular  
373 boundaries, and locally also with granular and microplaty hematite. Rosière and Rios (2004)  
374 suggested that these iron oxide morphologies are intrinsically related to the transformation of  
375 the early-stage magnetite to hematite during recrystallization.

376 The iron orebodies from the western, low-strain domain are massive, banded or brecciated  
377 (Fig. 3) and composed mainly of anhedral and granular hematite, martite and minor  
378 magnetite. The massive ore (Fig. 3a and 3b) is characterized by the predominance of anhedral  
379 and granular hematite, forming subhedral crystals, and less commonly martite, with rare  
380 magnetite relicts. Banded iron ore is characterized by a textural banding, which can be  
381 defined by alternating layers composed of hematite with different grain sizes (Fig. 3c) or with  
382 different morphologies (Fig. 3d). The banding in iron ore apparently reflects the original  
383 layering or foliation of itabirite, partly or completely replaced by iron oxides, due to the  
384 percolation of iron-rich fluids (Pires 2003; Hensler et al. 2013). Brecciated iron ore (Fig. 3e  
385 and 3f) is characterized by a matrix composed mainly of fine-grained granular hematite with  
386 clasts of iron ore, formed predominantly by granular hematite, hematite single crystals, and  
387 quartz. The matrix is locally altered to goethite.

388 With increasing strain (eastern zone), iron orebodies acquire a schistose structure, composed  
389 of lamellar hematite and specularite crystals, with very rare magnetite (Fig. 3g and 3h).  
390 Hematite crystals are characterized by a strong preferred orientation, with their basal  
391 planes/major axes oriented parallel to each other. Lamellar hematite and specularite also  
392 developed in local low-strain domain shear zones.

393

#### 394 *REE Rock Geochemistry*

395

396 The REE+Y geochemical data from all samples are presented in Table 1. The data are  
397 normalized to the Post-Archean Australian Shale (PAAS, McLennan 1989), and the  
398 distribution patterns are shown in Figure 5. In cases where the composition of a given

399 element is below the detection limit, the REE ratios and anomalies were calculated using half  
400 the detection limit for those samples (Spier et al. 2007; 2008).

401 In order to elucidate the existence of a true negative Ce anomaly, and to distinguish it from  
402 possible La anomalies, the ratios of  $Ce/Ce^* = Ce_{SN}/(0.5Pr_{SN} + 0.5La_{SN})$  and  $Pr/Pr^* = Pr_{SN}/$   
403  $(0.5Ce_{SN} + 0.5Nd_{SN})$  were calculated (Bau and Dulski, 1996; Fig. 7). True negative Ce  
404 anomalies are defined by  $Ce/Ce^* < 1$  and  $Pr/Pr^* > 1$ . The Eu and Y anomalies are calculated  
405  $Eu/Eu^* = Eu_{SN}/(0.67Sm_{SN} + 0.33Tb_{SN})$  and  $Y/Y^* = Y_{SN}/Ho_{SN}$  ratios, respectively. The LREE  
406 to HREE fractionation is calculated by the  $Pr_{SN}/Yb_{SN}$  ratio.

407 In general, itabirites have low REE+Y contents, with an average of  $\approx 7$  ppm (Table 1). The  
408  $\Sigma REE+Y$  is between 0.8 and 10.5 ppm, with one anomalous value of 73 ppm (MUS-08,  
409 Table 1; Fig. 5a). This last sample, in particular, has stilpnomelane in its mineral assemblage,  
410 which can be associated with a minor detrital input, helping to account for the anomalous  
411 geochemical signature.

412 The samples have relatively low  $Pr_{SN}/Yb_{SN}$  ratios (average = 0.29; min. = 0.02; max. = 3.02),  
413 meaning that the itabirites are highly depleted in LREE. In our dataset, only one sample has a  
414  $Pr_{SN}/Yb_{SN} > 1$  ( $Pr_{SN}/Yb_{SN(MCP-3a)} = 3.02$ ; Table 1). All samples show positive Eu anomalies,  
415 with an average  $Eu/Eu^* = 1.62$ . Two samples have significantly different  $Eu/Eu^*$  ratios, with  
416 one showing a negative anomaly ( $Eu/Eu^*_{MUS-08} = 0.91$ ) and the other a highly positive  
417 anomaly ( $Eu/Eu^*_{MBC-03} = 6.78$ ; Table 1). All other samples have Eu anomalies ranging from  
418 1.11 to 1.95. Itabirites mostly have positive Y anomalies, with an average  $Y/Y^*$  of 1.41  
419 (range from 0.71-2.15). Three itabirite samples have negative Y anomalies ( $Y/Y^*_{MCP-3a} =$   
420  $0.71$ ;  $Y/Y^*_{MCP-3b} = 0.81$ ;  $Y/Y^*_{MC-01} = 0.83$ ; Tab. 1). Itabirites have mostly negative Ce  
421 anomalies, with an average  $Ce/Ce^* = 0.83$ . With the exception of two samples with positive  
422 Ce anomalies ( $Ce/Ce^*_{MPB-4a} = 2.84$ ;  $Ce/Ce^*_{MCP-3c} = 1.68$ ; Table 1), all rocks have negative  
423 anomalies between 0.04 and 0.92.

424 The iron ore samples have even lower  $\Sigma REE+Y$  values (Tab. 1) than the itabirites, ranging  
425 from 0.38 to 17.04 ppm, with an average of 3.80 ppm ( $\Sigma REE+Y$  of itabirites is 6.87 ppm).

426 Iron ore shows predominantly low  $Pr_{SN}/Yb_{SN}$  ratios, with only one anomalous value of  
427  $Pr_{SN}/Yb_{SN} = 28.83$  (MG-12; Table 1). Other samples have an average  $Pr_{SN}/Yb_{SN}$  of 0.36,  
428 ranging between 0.02 and 1.72, and a general depletion of LREE (average = 1.26; min. =  
429 0.02; max. = 26.83). However, LREE contents are on average slightly higher than in  
430 itabirites. All ore samples have positive Eu anomalies ranging from 1.01 to 3.44 (Table 1).  
431 On average,  $Eu/Eu^*$  ratios are quite similar to those exhibited by itabirites ( $Eu/Eu^*_{AvgOre} =$

432 1.63 and  $\text{Eu}/\text{Eu}^*_{\text{AvgItb}} = 1.62$ ). The Y anomalies in iron ores are predominantly lower than  
433 those in the itabirites (Table 1). The average  $\text{Y}/\text{Y}^*$  is 1.11, with values ranging from 0.49 to  
434 1.75. Samples show predominantly negative Ce anomalies, with an average of  $\text{Ce}/\text{Ce}^* =$   
435 0.95, higher than those displayed by the itabirites ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.83$ ). The  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  ratio for the  
436 ores is within the range of 0.21 to 1.91, and a significant number of samples show positive Ce  
437 anomalies ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* > 1$ ; Table 2).

438 The REE+Y patterns for specularite are variable, and do not show a consistent trend (Fig. 5 f.  
439 The average  $\Sigma \text{REE}+\text{Y}$  is lower than that of itabirites and iron ores ( $\Sigma \text{REE}+\text{Y}_{\text{Spec}} = 2.27$   
440 ppm). The  $\text{Pr}_{\text{SN}}/\text{Yb}_{\text{SN}}$  ratios are rather low, varying from 0.05 to 0.89, with an average  
441  $\text{Pr}_{\text{SN}}/\text{Yb}_{\text{SN}} = 0.31$ , meaning that specularites are depleted in LREE. All specularite samples  
442 show positive  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  ratios (1.61). The Y anomalies are also predominantly positive  
443 (average  $\text{Y}/\text{Y}^* = 1.22$ ). The specularites have variable Ce anomalies, with both, negative  
444 ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.68$ ) and positive ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 9.45$ ) ratios, but an overall positive value of 2.41.

445

#### 446 *Iron isotopes*

447

448 The iron isotope compositions of all lithotypes show significant variation, with a range in  
449  $\delta^{56}\text{Fe}$  of  $-0.95$  to  $0.83\text{‰}$  ( $n = 35$ ; Table 2, Fig. 6). The  $\delta^{56}\text{Fe}$  values of itabirites vary from  $-$   
450  $0.95$  to  $0.27\text{‰}$  (mean =  $-0.25\text{‰}$ ;  $n = 14$ ). The  $\delta^{56}\text{Fe}$  values for iron ore samples vary from  $-$   
451  $0.80$  to  $0.37\text{‰}$  (mean =  $-0.25\text{‰}$ ;  $n = 16$ ). Specularite in late-stage hydrothermal veins has  
452  $\delta^{56}\text{Fe}$  values ranging from  $-0.75$  to  $0.83\text{‰}$  (mean =  $-0.19\text{‰}$ ;  $n = 5$ ). Itabirites from Usiminas  
453 (from  $0.02 \pm 0.02\text{‰}$  to  $0.27 \pm 0.07\text{‰}$ ), Pau Branco ( $\delta^{56}\text{Fe}$  from  $-0.09 \pm 0.21$  and  $0.11 \pm 0.09$   
454  $\text{‰}$ ), and from the Eastern Domain ( $\delta^{56}\text{Fe}$  from  $-0.12 \pm 0.01$  to  $0.11 \pm 0.03 \text{‰}$ ), all have  
455 similar iron isotope ratios (Fig. 6). In contrast, itabirites from Várzea do Lopes ( $\delta^{56}\text{Fe} = -$   
456  $0.65 \pm 0.04 \text{‰}$ ) and Casa de Pedra ( $\delta^{56}\text{Fe} = -0.95 \pm 0.11$  to  $-0.84 \pm 0.08 \text{‰}$ ) are significantly  
457 lighter.

458 Hypogene iron ores from different deposits throughout the region show a similar variation in  
459  $\delta^{56}\text{Fe}$  values for itabirites (from  $-0.80 \pm 0.01$  to  $0.37 \pm 0.06 \text{‰}$ ; Fig. 6 and Fig. 8). The  
460 western domain ores have predominantly negative isotopic compositions ( $\delta^{56}\text{Fe} = -0.42 \pm$   
461  $0.12$  to  $0.29 \pm 0.04\text{‰}$ , mean =  $-0.38\text{‰}$ ;  $n = 11$ ) (Fig.6), whereas those of the eastern domain  
462 are predominantly positive ( $\delta^{56}\text{Fe} = -0.09 \pm 0.08$  to  $0.37 \pm 0.06\text{‰}$ , mean =  $0.15$ ;  $n = 4$ ).

463

#### 464 **Discussion**

465

466 *REE+Y composition of itabirites: Iron source, BIF formation, and the effects of*  
467 *metamorphism and mineralization*

468

469 Itabirites from the QF province studied here generally display low REE+Y contents, positive  
470 Eu and Y anomalies, and depletion in LREE. These results are consistent with previous  
471 geochemical studies of itabirites from the QF (Klein and Ladeira, 2000; Spier et al., 2007;  
472 Selmi et al., 2009). Furthermore, these characteristics are comparable to typical (and  
473 unmetamorphosed) Superior-type BIFs (Klein and Beukes 1989; Beukes and Klein 1990;  
474 Bau and Dulski 1996; Klein 2005; Planavsky et al. 2010) (Fig. 5). These similarities, together  
475 with lack of a systematic compositional variation of itabirites from the low- and high-strain  
476 deformational domains of the QF (Table 1; Fig. 5), strongly suggest that greenschist to low-  
477 amphibolite facies metamorphism of BIF of the Cauê Formation did not alter the REE+Y  
478 compositions, rendering these data relevant to interpreting the environmental conditions  
479 during primary BIF deposition.

480 Significant positive Eu anomalies and depletion in LREE (Fig. 5) support a hydrothermal  
481 iron source for BIF of the Cauê Formation (Klein and Ladeira 2000; Spier et al. 2007) and  
482 Paleoproterozoic BIF in general (Bau and Dulski 1996; Kato et al. 2006; Planavsky et al.  
483 2010). Despite the apparent negative Ce anomalies of most samples (Table 1; Fig. 5), not all  
484 display true negative Ce anomalies based on the criteria of Bau and Dulski (1996), but rather  
485 exhibit positive La anomalies (Fig. 7). Spier et al. (2007) reported the same result from the  
486 QF. However, in our dataset, a subset of the itabirites from the Cauê formation exhibit true  
487 negative Ce anomalies (Fig. 7). This suggests that the Cauê BIFs were deposited in an ocean  
488 with redox heterogeneity. According to Bau and Dulski (1996), the absence of true negative  
489 Ce anomalies may be a consequence of sufficiently oxic conditions for Fe(II) to be oxidized  
490 to Fe(III), but not sufficient for Ce(III) to oxidize to Ce (IV). Therefore, we propose that  
491 considerable dissolved oxygen, although heterogeneously distributed, existed throughout the  
492 Minas basin, permitting regional Fe(II) oxidation, but only locally high enough to convert  
493 Ce(III) to Ce(IV). This conclusion is consistent with a discontinuous redoxcline model before  
494 the GOE (Planavsky et al. 2012).

495 The itabirites lacking a true negative Ce anomaly may reflect the absence of free oxygen in  
496 some localities of the Minas basin. Planavsky et al. (2010) proposed that microbially  
497 mediated (anaerobic) iron oxidation dominated during the deposition of Archean and

498 Paleoproterozoic iron formations, due to absence of true negative Ce anomalies. We suggest  
499 that anaerobic microbial Fe(II) oxidation may also have played a significant role in the Minas  
500 basin. The voluminous 2.5 to 2.4 Ga Cauê BIFs may have occurred through a combination of  
501 biological and abiological oxidation, where the latter occurred in oxygen oases of the surface  
502 ocean (Kasting 1993) immediately preceding the GOE.

503 Iron mineralization after 2.03 Ga (Rosière et al. 2012) did not considerably affect the REE+Y  
504 composition of itabirites, which along with their associated ores, have generally low  $\Sigma$   
505 REE+Y. Both itabirites and ores have similarly positive Eu anomalies and predominantly  
506 positive Y anomalies. They are also depleted in LREE, with only a few iron ore samples  
507 showing slight enrichment (Table 1).

508

509 *Iron isotope composition of itabirites and implications for redox conditions during the*  
510 *precipitation of their precursors*

511

512 Itabirites are metamorphic products of banded iron formations. Therefore, it is important to  
513 constrain to what degree metamorphism and any other secondary process overprinted primary  
514 iron isotope compositions. Metamorphism is not considered to significantly mobilize iron,  
515 even at upper amphibolite to lower granulite facies conditions (Dauphas et al. 2007; Frost et  
516 al. 2007), which are much higher than those estimated for the Minas Supergroup (Herz 1978;  
517 Pires 1995). Thus, metamorphism has likely not modified the iron isotope composition of  
518 itabirites of the Cauê Formation. This is supported by itabirites from iron ore deposits located  
519 in both, the low- (*e.g.*, MUS) and high-strain (ED) domains. Rocks from both areas are  
520 characterized by similar slightly positive  $\delta^{56}\text{Fe}$  values (Fig. 6). However, hydrothermal fluids  
521 related to iron mineralization may have influenced the isotope composition of itabirites.  
522 Hydrothermal fluids preferentially scavenge the light iron from iron bearing minerals from  
523 surrounding rocks (Rouxel et al. 2003; Markl et al. 2006). Consequently, if a hydrothermal  
524 fluid percolates through an itabirite, the isotope composition of the hydrothermal fluid and its  
525 eventual ores are expected to be lower, whereas by mass balance the residual itabirite will  
526 tend towards higher  $\delta^{56}\text{Fe}$  ratios. This phenomenon could explain the composition of some  
527 itabirites from the Usiminas, Pau Branco and Eastern Domain deposits (Table 2, Fig. 6).  
528 Therefore, we cannot rule out the possibility that samples from these locations were slightly  
529 modified by later hydrothermal events. Nevertheless, we consider the potential overprint to

530 have caused at most a minor isotopic modification with respect to the primary variability  
531 given the high initial iron concentrations of the protoliths (see below).  
532 Supergene alteration in the Neogene (Rosière et al. 2008) led to the formation of goethite  
533 from iron oxides and leaching of gangue minerals in the weathering profile. The formation of  
534 secondary hydroxides is associated with quantitative iron transfer from the primary to the  
535 product phase and so expresses no net isotopic fractionation (Markl et al. 2006). However, in  
536 a recent study of the tin-polymetallic ore district of Gejiu (China), significant iron isotope  
537 fractionation associated with the supergene weathering process was documented (Cheng et al.  
538 2015). Systematic investigation of potential iron isotope fractionation during supergene  
539 modification of BIFs is required to shed light on the potential to alter the primary iron  
540 isotopic composition of BIFs. However, the process is not important for samples studied here  
541 because none of the drill core and open pit samples selected for this study were collected  
542 from zones of supergene alteration.

543 Submarine hydrothermal vent fluids have a  $\delta^{56}\text{Fe}$  composition of  $-0.50$  to  $0\text{‰}$  (Beard et al.  
544 2003; Severmann et al. 2004; Johnson et al. 2008). The  $\delta^{56}\text{Fe}$  values of iron formations,  
545 formed by deposition of iron oxides/hydroxides following oxidation of dissolved Fe(II), are  
546 directly influenced by the extent of the oxidation state of the ocean (Johnson et al. 2008;  
547 Planavsky et al. 2012). Quantitative oxidation of Fe(II) would result in zero fractionation  
548 between the hydrothermal iron source and iron oxyhydroxide minerals. For example, Johnson  
549 et al. (2008) invoke complete Fe oxidation to explain the isotopic composition of individual  
550 magnetite crystals from the 2.5 Ga Hamersley and Transvaal BIFs. In contrast, partial Fe(II)  
551 oxidation produces ferric oxides with positive  $\delta^{56}\text{Fe}$  values (Johnson et al. 2008; Planavsky et  
552 al. 2012), as previously reported for Archean BIFs (Whitehouse and Fedo 2007; Fabre et al.  
553 2011; Czaja et al. 2013).

554 The  $\delta^{56}\text{Fe}$  values of itabirites range from  $-0.95$  to  $0.27\text{‰}$ , with a mean  $\delta^{56}\text{Fe}$  value of  $-$   
555  $0.25\text{‰}$ . The Cauê itabirites have isotope ratios similar to other Paleoproterozoic BIFs (Fig.  
556 8); (Planavsky et al. 2012, and references therein). The quartz itabirites generally show low  
557  $\delta^{56}\text{Fe}$  values (Table 2, Fig. 6), with an average of  $\delta^{56}\text{Fe}$  of  $-0.16\pm 0.08\text{‰}$ . This average  
558 isotopic composition is comparable to hydrothermal fluids (Beard et al. 2003; Severmann et  
559 al. 2004; Johnson et al. 2008). The itabirites do not show remarkable positive  $\delta^{56}\text{Fe}$  values  
560 (maximum of  $0.27\pm 0.07\text{‰}$ ); these positive values may be related to a secondary  
561 hydrothermal process, as will be discussed below. Quartz itabirites with  $\delta^{56}\text{Fe}$  values below  $-$   
562  $0.50\text{‰}$  may be derived from precursor BIFs precipitated from seawater that was isotopically

563 lighter than the hydrothermal input. This depletion could arise Rayleigh-type fractionation  
564 during progressive removal of relatively  $^{56}\text{Fe}$ -enriched iron oxides (Rouxel et al. 2005;  
565 Planavsky et al. 2012). Following this model, the isotopic composition of iron in seawater  
566 should vary spatially and temporally, forming more  $^{56}\text{Fe}$ -depleted BIFs further away from the  
567 hydrothermal input. More specifically, the iron isotope composition of itabirites from the  
568 Usiminas and Pau Branco mines ( $\delta^{56}\text{Fe} = -0.09 \pm 0.21$  to  $0.27 \pm 0.07\text{‰}$ ) suggests that they may  
569 have been deposited closer to the hydrothermal vent system than the BIFs from the Bocaina,  
570 Várzea do Lopes and Casa de Pedra deposits ( $\delta^{56}\text{Fe} = -0.61 \pm 0.13$  to  $-0.95 \pm 11\text{‰}$ ). The BIFs  
571 from the Eastern Domain may have also been deposited in proximity to the hydrothermal iron  
572 source ( $\delta^{56}\text{Fe} = -0.12 \pm 0.01$  to  $0.11 \pm 0.03\text{‰}$ ).

573 Carbonatic and amphibole itabirites have generally lighter  $\delta^{56}\text{Fe}$  values (Table 2) than quartz  
574 itabirites ( $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{Avg.QtzItb}} = -0.16 \pm 0.08\text{‰}$ ;  $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{Crb.Itb}} = -0.61 \pm 0.13\text{‰}$ ;  $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{Amph.Itb}} = -$   
575  $0.95 \pm 0.09\text{‰}$ ). These itabirites are the product of greenschist facies metamorphism of  
576 carbonate-rich BIFs, and therefore do not necessarily reflect the original facies mineralogy.  
577 However, assuming that at least part of the carbonate is primary, these rocks were likely  
578 deposited in shallow water carbonate settings (Spier et al. 2007). As a result of Rayleigh-type  
579 fractionation, residual isotopically light Fe dissolved in the differentiated hydrothermal fluid,  
580 mixed with ocean water, would be transported to the shallower platform environments of the  
581 carbonate iron formations (Planavsky et al. 2012).

582 In summary, the deposition of the precursor sedimentary rocks to the QF itabirites was  
583 probably favored by the presence of oasis of free oxygen in the Minas basin. The negative to  
584 low near-zero positive  $\delta^{56}\text{Fe}$  values for most of the quartz itabirites lie close or within the  
585 range reported for hydrothermal fluids ( $\delta^{56}\text{Fe} \approx -0.50$  to  $0\text{‰}$ ), suggesting complete or near-  
586 complete oxidation of the dissolved Fe(II), which seems to be an emerging scenario for  
587 Paleoproterozoic BIFs (Planavsky et al. 2012). It is important to note that the depositional  
588 age of 2.65 Ga proposed by Cabral et al. (2012) is inconsistent with this interpretation.  
589 However, accepting this depositional age would imply quite different atmospheric conditions  
590 for the deposition of the Cauê BIFs. Iron isotope compositions of Archean iron formations  
591 are predominantly positive (Whitehouse and Fedo 2007; Fabre et al. 2011; Czaja et al. 2013;  
592 Planavsky et al. 2012) (Fig. 8), enriched in the heavier isotope as a result of non-quantitative  
593 iron oxidation, indicating deposition in low oxygen environments (Planavsky et al. 2012).  
594 The most depleted  $\delta^{56}\text{Fe}$  values ( $-0.95$  to  $-0.65\text{‰}$ ) of quartz itabirites can be explained by  
595 Rayleigh-type fractionation and BIF deposition further away from the hydrothermal source.

596 Similarly,  $\delta^{56}\text{Fe}$  values for carbonate and amphibole itabirites, deposited in shallower  
597 settings, were also a result of precipitation from a depleted source away from hydrothermal  
598 vents with negligible riverine Fe.

599

#### 600 *Hydrothermal mineralization and iron isotope fractionation*

601

602 Hydrothermal iron ore mineralization results from the precipitation of iron-bearing phases  
603 from saline, chlorine-rich fluids (magmatic or basinal brines) with dissolved  $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$  in the  
604 form of Fe-Cl complexes, with solubility highly dependent on temperature, pressure, pH and  
605  $f\text{O}_2$  (Ding and Seyfried 1992; Fein et al. 1992; Yardley 2005). Hydrothermal iron  
606 mineralization is a consequence of mixing of surface, low-saline fluids with high-saline Fe-  
607 bearing fluids (Markl et al. 2006; Hagemann et al. 2015). The iron can be sourced by  
608 leaching of iron-bearing minerals from country rocks (oxides and silicates), resulting in fluids  
609 rich in Cl to which the  $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$  is strongly bound. The removal of Fe(II) from iron-bearing  
610 minerals results in an isotopically light fluid, having  $\delta^{56}\text{Fe} \approx -0.5$  to  $0\text{‰}$  (Rouxel et al. 2003;  
611 Markl et al. 2006), and consequently resulting in a relatively heavier, residual iron-bearing  
612 mineral. Experimental procedures investigated the fractionation of Fe between saline  
613 solutions and hematite at temperatures typical of hydrothermal fluids (Saunier et al. 2011).  
614 These experiments demonstrated zero fractionation between fluid and precipitated hematite at  
615  $200\text{ °C}$  and negative fractionation at higher temperatures ( $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{Fluid-Hematite}} \approx -0.5\text{‰}$  at  $300$   
616  $\text{°C}$ ). According to these experiments, at  $200\text{ °C}$ , both the solid phase and most of the  
617 dissolved iron forming aqueous ferric chloride complexes were in trivalent state, which may  
618 explain the absence of isotope fractionation at this temperature. However, at  $300\text{ °C}$ , aqueous  
619 chloride complexes were formed by ferrous iron, while solid phases were formed by ferric  
620 iron. Thus, the fractionation at this temperature may have resulted from redox  
621 transformations between Fe(II) and Fe(III).

622 According to Markl et al. (2006), the mixing of hydrothermal fluids with meteoric water  
623 results in the precipitation of isotopically heavy hematite, which was confirmed by the  
624 experiments of Saunier et al. (2011).

625 The whole rock isotopic composition of the QF iron ores must have been influenced by the  
626 different mineralizing stages described for various deposits (Rosière and Rios 2004; Rosière  
627 et al. 2008; Hensler et al. 2013, 2015). The isotopic composition of iron ores from the WLS  
628 and EHSD domains are discussed separately, since the mineralization processes occurred

629 under distinctive conditions (Rosière and Rios 2004; Rosière et al. 2008).

630

631 *Iron mineralization in the western low-strain domain*

632

633 The iron ore samples from deposits of the western domain are generally more depleted in the  
634 heavier isotope than the quartz itabirites from the same region ( $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{AvgQtzItb}} = -0.17 \pm 0.06\text{‰}$   
635 ( $n=9$ );  $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{AvgOre}} = -0.38 \pm 0.05\text{‰}$  ( $n=11$ )). Considering each deposit separately, iron ore  
636 samples have similar or slightly lighter  $\delta^{56}\text{Fe}$  ratios than itabirites.

637 Iron ores from the western domain were formed during the onset of the Rhyacian-aged  
638 orogeny. Based on the iron oxides paragenesis, and the compositions and homogenization  
639 temperatures of fluid inclusions trapped in hematite crystals, a sequence of iron ore formation  
640 related to the tectonic evolution of the area was previously proposed (Rosière and Rios 2004;  
641 Rosière et al. 2008). The initial mineralization stage was characterized by widespread  
642 leaching of gangue minerals and magnetite growth from a low-salinity,  $\text{SiO}_2$ -undersaturated  
643 reducing fluid, mixed with meteoric water (Hensler et al. 2013), characterized by high  
644 fluid/rock ratios. Magnetite formed during this initial stage was subsequently oxidized to  
645 martite and associated anhedral hematite. Recrystallization to granoblastic hematite followed,  
646 with growth assisted by low temperature (ca.  $145^\circ\text{C}$ ), low- to medium-salinity hydrothermal  
647 fluids (Rosière and Rios 2004). Hensler et al. (2015) proposed that microplaty hematite must  
648 have precipitated during this stage, suggesting that this was the main period of hematite  
649 precipitation in this domain. Microplaty hematite has higher  $\delta^{18}\text{O}$  ratios, compared to oxides  
650 from previous mineralization stages (Hensler et al. 2013).

651 The oxidation of magnetite to hematite by the action of hydrothermal fluids may have  
652 preferentially released  $^{54}\text{Fe}$ , resulting in depleted hydrothermal fluid. Consequently, the  
653 hematite formed after magnetite would exhibit slightly more positive  $\delta^{56}\text{Fe}$  ratios than  
654 unaltered itabirites. The mixing of the lighter hydrothermal fluid with oxidizing fluids would  
655 result in the precipitation of newly formed hematite with more negative values, compared to  
656 the itabirites.

657 The iron ores from the western domain are predominantly depleted in  $^{56}\text{Fe}$ , spanning from  
658  $\delta^{56}\text{Fe} = -0.80 \pm 0.01$  to  $-0.13 \pm 0.06 \text{‰}$ , with one positive  $\delta^{56}\text{Fe}$  ratio of  $0.29 \pm 0.04 \text{‰}$ .  
659 Among these samples, eight have isotope ratios within the interval suggested for mineralizing  
660 hydrothermal fluids ( $\delta^{56}\text{Fe} \approx -0.50$  to  $0\text{‰}$ ; Markl et al. 2006). Other samples from these  
661 deposits are relatively more depleted, having  $\delta^{56}\text{Fe}$  values lower than the interval of

662 hydrothermal fluids.

663 In the case of the QF iron hydrothermal mineralization, the fluid must have become enriched  
664 in light iron by the leaching of Fe(II) from the basement and country rocks, as suggested by  
665 Markl et al. (2006) for the Schwarzwald iron ore deposits, including the host BIF during  
666 different stages of the Rhyacian-aged orogeny. According to Rosière et al. (2004), during the  
667 collapse phase of the Rhyacian-aged orogeny, fluids of magmatic origin may have resulted  
668 from the cooling of granitic intrusions. Alternatively, we propose the involvement of saline,  
669 basinal brines expelled from the sedimentary pile, as suggested by Hensler et al. (2015). This  
670 hydrothermal fluid would have been able to carry the dissolved, isotopically light Fe(II)  
671 scavenged from the country rocks, and must also have inherited light iron from depleted sea  
672 water and produced by dissimilatory iron reduction, trapped in the pores of the sediments.

673 Hydrothermal iron ores generally have slightly lighter iron isotope ratios than itabirites from  
674 the same deposit (Fig.6). This is consistent with experimental data by Saunier et al. (2011)  
675 that suggest the preferential leaching of isotopically light iron at temperatures  $>200^{\circ}$  C. Such  
676 modification of the isotopic composition during hydrothermal activity is only minor (in the  
677 order of  $\sim 0.5\%$ ), compared to the observed overall variation of the itabirites ( $\delta^{56}\text{Fe} = -0.95$  to  
678  $0.27\%$ ). We therefore suggest that the isotopic compositions of the itabirites are useful to  
679 assess first-order the environmental conditions that prevailed during BIF deposition.

680 Comparing the  $\delta^{56}\text{Fe}$  ratios of the itabirites and ores from this domain (Fig. 6), it can be seen  
681 for each deposit that iron ores are slightly more depleted than the itabirites, but still with very  
682 similar signatures. The isotope compositions suggest that hydrothermal fluids leached  
683 itabirites, leaving them behind with a relatively higher  $\delta^{56}\text{Fe}$  ratio. Thus, the fluid must have  
684 acquired a relatively more depleted signature. In the case of ores with  $\delta^{56}\text{Fe}$  ratios equivalent  
685 to the hydrothermal fluids, the precipitation may have occurred in equilibrium with  
686 hydrothermal fluids. A positive  $\delta^{56}\text{Fe}$  ratio was obtained for one sample ( $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{MPB-15}} = 0.29 \pm$   
687  $0.04 \%$ ). This may suggest that kinetic fractionation possibly took place to some degree. The  
688 ores with  $\delta^{56}\text{Fe}$  values lower than the hydrothermal fluid proposed interval may reflect the  
689 already more depleted composition of the protores; this may be the case of the Várzea do  
690 Lopes and Casa de Pedra deposits. The precipitation of hematite in equilibrium with the fluid  
691 suggests a considerable residence time (several days) during its percolation through the host  
692 rocks.

693 We suggest that isotopically light, newly formed hematite crystals precipitated from low  
694  $\delta^{56}\text{Fe}$ , high-saline fluids by open-space filling. By this mechanism, hematite likely

695 precipitated in cavities opened by leaching of gangue minerals, replacing silica bands of  
696 itabirites. Therefore, the final composition of the iron ore may represent a mixture of isotopic  
697 composition of the precursor BIF and the newly formed hematite crystal precipitates from the  
698 hydrothermal fluids.

699 The typical textures of iron ores from the western domain (Fig. 3) display some correlation  
700 with the isotopic data. Generally, massive ores are relatively more depleted, followed by  
701 brecciated and banded ores. Massive ores are composed mainly by martite, with rare  
702 magnetite relicts, anhedral and granoblastic hematite, the latter resulting from magnetite  
703 recrystallization. Brecciated ores have a fine-grained matrix, which is composed mainly of  
704 granular and microlamellar hematite, and fragments of hematite aggregates that are probably  
705 relicts of previous iron oxide bands of itabirites. These features resulted from silica leaching  
706 and high fluid pressure fragmentation of the former structure, with filling of open spaces by  
707 precipitation of isotopically light hematite. Banded ore must have formed by the same  
708 mechanism, with preservation of the original bands and replacement of silica by newly  
709 formed, fine-grained, granular to microlamellar hematite crystals, also with low  $\delta^{56}\text{Fe}$  values.

710

#### 711 *Iron mineralization in the eastern high strain domain*

712

713 The iron ore samples from the eastern domain are enriched in the heavier isotope ( $\delta^{56}\text{Fe} = -$   
714  $0.09 \pm 0.08$  to  $0.37 \pm 0.06$  ‰), with an average  $\delta^{56}\text{Fe}$  value higher than the average for  
715 itabirites ( $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{AvgQtzItb}} = -0.01 \pm 0.‰$  (n=3);  $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{AvgOreED}} = 0.15 \pm 0.06‰$  (n=4)), and also  
716 more enriched than ores from the western domain ( $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{AvgOreWD}} = -0.38 \pm 0.05‰$ ). This  
717 implies that the isotopic composition of the mineralizing fluids and other conditions were  
718 different from those in place in the western domain.

719 The ores from this domain are typically schistose (Rosière et al. 2008), formed predominantly  
720 by tabular and lamellar/specular hematite. Tabular hematite precipitated from high-salinity  
721 and high-temperature fluids in high-strain zones, and pre-existing granular hematite was  
722 deformed under ductile conditions to develop elongated specularite via high-salinity, fluid-  
723 assisted deformation (Rosière and Rios 2004). These same fluids were responsible for silica  
724 removal from precursor itabirites under high fluid/rock ratio.

725 Elevated  $\delta^{18}\text{O}$  isotope composition of specularite, compared to early-formed iron oxides,  
726 indicates involvement of isotopically heavy high salinity fluids (Hensler et al. 2013, 2015), at  
727 a temperature of  $\approx 350^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{H}}$  of specularites from the Conceição deposit; Rosière and Rios

728 2004). The mineralization in the EHSD may have taken place in lower crustal levels  
729 relatively to the WLS (Rosière et al. 2008), by hematite precipitation from higher  
730 temperature fluids.

731 Saunier et al. (2011) performed dissolution-precipitation experiments with saline fluids at  
732 300° C and  $P_{\text{sat}}$ . Their results demonstrated significant negative fractionation during leaching  
733 of  $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$  from preexisting iron-bearing phases, and precipitation of heavy hematite, with  
734  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fluid-Hematite}} \approx -0.54 \pm 0.15\text{‰}$ .

735 The precipitation of hematite crystals under the P-T conditions in the higher strain zone may  
736 not have occurred in equilibrium with the hydrothermal fluid. The iron fractionation at this  
737 temperature should be the result of redox reactions that oxidized the ferrous iron present in  
738 aqueous iron chloride complexes at this temperature to Fe(III) precipitates. This resulted in  
739 preferential incorporation of the heavy isotope into hematite and, at the same time,  
740 isotopically light Fe may have been leached from the preexisting itabirites. Alternatively, the  
741 positive  $\delta^{56}\text{Fe}$  values of ores may reflect positive kinetic fractionation, resulting from rapid  
742 precipitation of hematite relatively heavier than host itabirites.

743 The results from Saunier et al. (2011) should only be applied to natural systems with caution,  
744 because the experiments demonstrated that equilibrium conditions between solid phase and  
745 fluid may be achieved in the order of days. However, it is notoriously difficult to constrain  
746 timing and duration of hydrothermal events and they likely happen on different time scales  
747 than laboratory experiments. Nevertheless, we believe that hydrothermal fluid flow that  
748 results in formation of large volumes of ore, as in the QF, was very likely active for a  
749 significant time. Thus, it is not unreasonable to assume that equilibrium was achieved.

750

#### 751 *Late specularite veins*

752

753 In contrast to typical specularite associated with ores from the eastern domain that show  
754 modified shape and strain intensity by secondary processes (Rosière and Rios 2004),  
755 specularite crystals from late-stage hydrothermal veins were formed directly by precipitation  
756 of hematite from iron-bearing fluids in open-space fractures. They represent randomly  
757 oriented, euhedral to subhedral, lamellar crystals. These veins are hosted by iron orebodies,  
758 are often monomineralic (Fig. 4 a to c), and composed only of specularite or quartz with  
759 associated specular hematite (Fig. 4 d e e). The quartz veins likely formed by late-stage, high-  
760 temperature, low-salinity and  $\text{SiO}_2$ -rich fluids, and did not cause alteration of the host

761 orebody (Rosière and Rios 2004). Specularite crystals from these veins yielded  
762 predominantly negative isotopic compositions ( $\delta^{56}\text{Fe} = -0.75 \pm 0.07$  to  $-0.08 \pm 0.04$  ‰;  
763 Table 2, Fig.6), with one positive value ( $\delta^{56}\text{Fe} = 0.83 \pm 0.38$  ‰). All of the sampled  
764 specularite veins are from deposits of the western domain (Table 2), and in general have  
765 more depleted isotopic composition than specularitic iron ores ( $\delta^{56}\text{Fe} = -0.09 \pm 0.08$  to  $0.37$   
766  $\pm 0.06$  ‰) from the eastern domain. Monomineralic veins have more depleted  $\delta^{56}\text{Fe}$   
767 compositions ( $-0.75 \pm 0.07$  to  $-0.08 \pm 0.04$  ‰). One sample of quartz-specularite vein from  
768 the Várzea do Lopes deposit (Fig. 4 d and e) yielded a notably positive value ( $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{MG-18}} =$   
769  $0.83 \pm 0.38$  ‰), considerably higher than a monomineralic vein from the same deposit  
770 ( $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{MG-13}} = -0.31 \pm 0.02$  ‰).

771 In the Pau Branco deposit (Fig. 1), one specularite vein is isotopically heavier than the host  
772 ore ( $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{MPB-1d}} = -0.08 \pm 0.04$  ‰) ( $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{MPB-1a}} = -0.22 \pm 0.04$  ‰), while specularite crystals  
773 from the Casa de Pedra deposit show more depleted specularite  $\delta^{56}\text{Fe}$  values ( $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{MCP-7B}} = -$   
774  $0.62 \pm 0.09$  ‰) than in its host ore rocks ( $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{MCP-7A}} = -0.01 \pm 0.04$  ‰).

775 We suggest that late-stage specularite may have formed by three different mechanisms.  
776 Specularite-only veins hosted in iron ore (e.g. Casa de Pedra deposit) may have been formed  
777 via remobilization of isotopically light iron from preexisting host ore by circulating late  
778 fluids, followed by specularite precipitation in open-space fractures. Since these ores were  
779 already depleted in  $^{56}\text{Fe}$ , the late fluid would probably have an even lighter isotopic  
780 composition, leading to precipitation of significantly depleted hematite. An alternative model  
781 implies the transport of dissolved Fe(II) by allochthonous fluids, followed by specularite  
782 precipitation in open-space fractures. This would also explain isotopic differences between  
783 specularite crystals and host rocks. Isotopically heavier specularite from late-stage quartz-  
784 specularite, mostly monomineralic veins may have formed by precipitation from silicate-rich  
785 residual fluids by kinetic fractionation.

786

## 787 **Conclusions**

788

789 This paper presents REE+Y and iron isotope data from itabirites and their host iron ores from  
790 ten selected deposits across the QF. These data provide new insight into environmental  
791 conditions during formation of precursor BIFs and later hydrothermal iron mineralization.  
792 We summarize the main conclusions of this study.

793 1) The REE+Y characteristics of itabirites are similar to previously studied itabirites from  
794 other iron ore deposits in this region (e.g., Spier et al. 2007; Selmi et al. 2009), and Lake-  
795 Superior BIFs worldwide of similar age (e.g., Klein 2005);

796 2) The positive Eu anomaly and LREE depletion suggest that hydrothermal iron was the  
797 dominant iron source;

798 3) The Ce anomalies vary from true negative (Bau and Dulski 1996) to negative anomalies  
799 only caused by positive La anomalies (Fig. 7). True negative Ce anomalies indicate that the  
800 ocean was locally more oxygenated, allowing the oxidation of Ce(III), besides Fe(II), while  
801 its absence supports biologically mediated ferrous iron oxidation;

802 4) Iron isotope data for itabirites point towards a relatively oxidized ocean, which lead to a  
803 complete or near-complete oxidation of Fe(II), causing Fe isotope compositions of rocks  
804 comparable to hydrothermal fluids;

805 5) The geochemical composition of the itabirites and their mineralized products (Fig. 5, Table  
806 1) are very similar, suggesting that metamorphism of BIFs and hydrothermal alteration did  
807 not significantly affected their primary geochemical signature;

808 6) The geochemical characteristics of the iron ores are similar to the proto-ore itabirites, with  
809 notable differences being major LREE enrichment and the total absence of true negative Ce  
810 anomalies;

811 7) The iron isotope composition of the ores is similar to itabirites, suggesting that  
812 hydrothermal mineralization did not significantly alter the composition of protores. However,  
813 isotope signatures vary across the QF, i.e. in eastern-high and western-low strain domains  
814 (Fig. 1; Rosière et al. 2001). The mineralization in the western low-strain domain is mainly  
815 characterized by percolation of low-temperature, saline fluids carrying isotopically light  
816 Fe(II). These fluids precipitated new iron oxides in open spaces that resulted from the  
817 leaching of gangue minerals. In the eastern, high-strain domain, high-temperature, saline  
818 fluids, also carrying isotopically light Fe(II), precipitated oxides enriched in the heavy iron  
819 isotopes due to iron isotope fractionation during redox transformation, resulting in ores less  
820 depleted than those of the low-strain domain;

821 8) Locally, considerable oxygen was probably present in water masses of the Minas basin,  
822 leading to the precipitation of the Paleoproterozoic BIFs of the Cauê Formation between 2.5  
823 and 2.4 Ga, indicating that the Minas basin must have been influenced by emerging oxidizing  
824 conditions before the GOE. However, microbial iron oxidation under anoxic conditions likely  
825 played an important role.

826 Additional investigations are necessary to verify the extent of iron-isotopic modification by  
827 hydrothermal mineralization. The possibility that the measured isotopic compositions may  
828 reflect homogenization of inherited values with new isotopic ratios acquired due to fluid-  
829 rock interaction cannot be ignored.

830

### 831 **Acknowledgements**

832

833 This research is the result of the Ph.D. thesis by the first author at the Universidade Federal  
834 de Minas Gerais-UFMG, defended in 2015, which was partly financed by the Post-graduate  
835 Program of the Geology Department-UFMG, the Society of Economic Geologists (SEG  
836 Student Research McKinstry Grant 2014 Funding) and the Science without Borders Program,  
837 through the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior agency (CAPES  
838 scholarship – Proc. BEX 10621/13-0). We thank Fapemig (Fundação de Amparo à Pesquisa  
839 do Estado de Minas Gerais) and CAPES, which granted the student's scholarship. LML and  
840 CAR acknowledge grants from the CNPq. GPH acknowledges support from NSERC and  
841 FRQNT. We are also grateful to Victor Suckau; Giubraz Mendes (Gerdau); Henrile Meireles  
842 (CSN); Luiz Vannucci, Flávio Leocádio, Felipe Moreira and Dayse Araújo (Vallourec) for  
843 their logistic and technical support during sampling in the mining areas. Special thanks are  
844 due to K. Gonçalves (CDM-Vale), A. Poirier (GEOTOP-UQÀM) and K. Fenselau for their  
845 support, and R. Figueiredo e Silva, S. Wörndle-Quoëx (McGill), D. Brake and J. Roncato  
846 (UFMG) for valuable discussions. The manuscript was greatly improved due to the review by  
847 Dr. S Halden and anonymous reviewer.

### 848 **References**

849

850 Alkmim FF, Marshak S (1998) Transamazonian orogeny in the southern São Francisco craton region, Minas  
851 Gerais, Brazil: evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. *Precambrian*  
852 *Research* 90:29–58

853

854 Almeida FFM (1977) O Cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências* 7:349–364

855

856 Anbar AD, Duan Y, Lyons TW, Arnold GL, Kendall B, Creaser RA, Kaufman AJ, Gordon GW, Scott C,  
857 Garvin J, Buick R (2007) A Whiff of Oxygen Before the Great Oxidation Event? *Science* 317:1903–1906

858

859 Babinski M, Chemale Jr F, Van Schumus WR (1995) The Pb/Pb age of the Minas Supergroup carbonate rocks,  
860 Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Precambrian Research* 72:235–245

861  
862 Bau M, Moller P (1993) Rare-earth element systematics of the chemically precipitated component in early  
863 Precambrian Fe Formations and the evolution of the terrestrial atmosphere–hydrosphere–lithosphere system.  
864 *Geochim. Cosmochim. Acta* 57:2239–2249  
865  
866 Bau M, Dulski P (1996) Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman Iron-  
867 Formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Res.* 79:37–55  
868  
869 Beard BL, Johnson CM, Von Damm KL (2003) Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in  
870 oxygenated Earth oceans. *Geology* 31:629–632.  
871  
872 Beard BL, Johnson CM (2004) Fe isotope variations in the modern and ancient earth and other planetary bodies.  
873 In: Johnson CM, Beard BL, Albarède F (eds) *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes. Rev.*  
874 *Mineralogy and Geochemistry*, vol. 55, pp. 319–35  
875  
876 Bekker A, Slack J, Planavsky N, Krapež B, Hofmann A, Konhauser KO, Rouxel OJ (2010) Iron formation: the  
877 sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes. *Econ.*  
878 *Geol.* 105:467–508  
879  
880 Beukes NJ, Klein C (1990) Geochemistry and sedimentology of a facies transition from microbanded to  
881 granular iron-formation in the early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research* 47:  
882 99–139  
883  
884 Beukes NJ, Gutzmer J, Mukhopadhyay J (2002) The geology and genesis of high-grade hematite iron ore  
885 deposits. *Proceedings of Iron Ore Conference, Perth, Australia*: 23–29  
886  
887 Beukes NJ, Gutzmer J (2008) Origin and Paleoenvironmental significance of major iron formations at the  
888 Archean–Paleoproterozoic boundary. *Soc. Econ. Geol* 15: 5–47  
889  
890 Brito Neves BB (2011) The Paleoproterozoic in the South-American continent: Diversity in the geologic time  
891 *Journal of South American Earth Sciences* 32:270–286  
892  
893 Cabral AR, Zeh A, Koglin N, Gomes Jr AAS, Viana DJ, Lehmann B (2012) Dating the Itabira iron formation,  
894 Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais, Brazil, at 2.65 Ga: depositional U Pb age of zircon from a metavolcanic  
895 layer. *Precambrian Research* 204-205: 40-45  
896  
897 Canfield DE (2005) The early history of atmospheric oxygen: Homage to Robert M. Garrels. *Annual Review of*  
898 *Earth and Planetary Sciences* 33:1-36  
899

900 Chemale Jr F, Rosière CA, Endo I (1994) The tectonic evolution of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais,  
901 Brazil. *Precambrian Research* 65:25–54  
902  
903 Cloud P (1973) Paleoeological significance of banded iron-formation. *Economic Geology* 68:1135–1143  
904  
905 Clout JMF, Simonson BM (2005) Precambrian iron formation and iron formation-hosted iron ore deposits:  
906 *Economic Geology* 100:643–679  
907  
908 Cox GM, Halverson GP, Minarik WG, Le Heron DP, Macdonald FA, Bellefroid EJ, Strauss JV (2013)  
909 Neoproterozoic iron formation: An evaluation of its temporal, environmental and tectonic significance.  
910 *Chemical Geology* 362: 232–249  
911  
912 Cox GM, Halverson GP, Poirier A, Le Heron D, Strauss JV, Stevenson R (2015) A model for Cryogenian iron  
913 formation. *Earth and Planetary Science Letters* (*in press*)  
914  
915 Czaja AD, Johnson CM, Beard BL, Roden EE, Li W, Moorbath S (2013) Biological Fe oxidation controlled  
916 deposition of banded iron formation in the ca. 3770 Ma Isua Supracrustal Belt (West Greenland). *Earth and*  
917 *Planetary Science Letters* 363:192–203  
918  
919 Dauphas N, Van Zuilen M, Busigny V, Lepland A, Wadhwa M, Janney PE (2007) Iron isotope, major and trace  
920 element characterization of early Archean supracrustal rocks from SW Greenland: protolith identification and  
921 metamorphic overprint. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71:4745–4770  
922  
923 Ding K, Seyfried Jr WE (1992) Determination of Fe-Cl complexing in the low pressure supercritical region  
924 (NaCl fluid): Iron solubility constraints on pH of seafloor hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim Acta*  
925 56:3681–3692  
926  
927 Dorr JVN (1969) Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas  
928 Gerais. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap* 641-A:110  
929  
930 Dymek RF, Klein C. (1988) Chemistry, petrology and origin of banded iron-formation lithologies from the 3800  
931 Ma Isua Supra- crustal Belt, West Greenland. *Precambrian Res.* 39: 247–302.  
932  
933 Eschwege WL (1822) *Geognostisches Gemälde von Brasilien und wahrscheinliches Muttergestein der*  
934 *Diamanten.* Weimar, pp 44  
935  
936 Fabre S, Nédélec A, Poitrasson F, Strauss H, Thomazo C, Nogueira A (2011) Iron and sulphur isotopes from the  
937 Carajás mining province (Pará, Brazil): Implications for the oxidation of the ocean and the atmosphere across  
938 the Archaean–Proterozoic transition. *Chemical Geology* 289:124–139  
939

940 Fein JB, Hemley JJ, D'Angelo WM, Komninou A, Sverjensky DA (1992) Experimental study of iron-chloride  
941 complexing in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56:3179-3190  
942

943 Figueiredo e Silva RC, Lobato LM, Rosière CA, Hagemann SH, Zucchetti M, Baars FJ, Morais RA (2008)  
944 Hydrothermal origin for the jaspilite-hosted, giant Serra Norte iron ore deposits in the Carajás Mineral Province,  
945 Pará State, Brazil. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists* 15: 255-290  
946

947 Figueiredo E Silva RC, Hagemann S, Lobato LM, Rosiere CA, Banks DA, Davidson GJ, Vennemann T, Hergt J  
948 (2013) Hydrothermal fluid processes and evolution of the giant Serra Norte jaspilite-hosted iron ore deposits,  
949 Carajas Mineral Province, Brazil. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*  
950 108:739-779  
951

952 Frost CD, von Blanckenburg F, Schoenberg R, Frost BR, Swapp SM (2007) Preservation of Fe isotope  
953 heterogeneities during diagenesis and metamorphism of banded iron formation. *Contrib. Mineral. Petr.*  
954 153:211–235  
955

956 Gross GA (1980) A classification of iron formations based on depositional environments. *Canadian*  
957 *Mineralogist* 18:215–222  
958

959 Hagemann SG, Angerer T, Duuring P, Rosière CA, Figueiredo e Silva RC, Lobato L, Hensler AS, Walde DHG  
960 (2015) BIF-hosted iron mineral system: A review. *Ore Geology Reviews* (*accepted paper*)  
961

962 Halverson GP, Poitrasson F, Hoffman PF, Nédélec A, Montel JM, Kirby J (2011) Fe isotope and trace element  
963 geochemistry of the Neoproterozoic syn-glacial Rapitan iron formation. *Earth and Planetary Science Letters*  
964 309:100–112  
965

966 Hartmann LA, Endo I, Suita MTF, Santos JOS, Frantz JC, Carneiro MA, Mcnaughton NJ, Barley ME (2006)  
967 Provenance and age delimitation of Quadrilátero Ferrífero sandstones based on zircon U Pb isotopes. *Journal of*  
968 *South American Earth Sciences* 20:273–285  
969

970 Hensler AS, Hagemann SG, Brown PE, Rosière CA (2013) Using oxygen isotope chemistry to track  
971 hydrothermal processes and fluid sources in itabirite-hosted iron ore deposits in the Quadrilátero Ferrífero,  
972 Minas Gerais, Brazil. *Miner. Deposita* 49:293–311  
973

974 Hensler AS, Hagemann SG, Rosière CA, Angerer T, Gilbert S (2015) Hydrothermal and metamorphic fluid-  
975 rock interaction associated with hypogene hard iron ore mineralization in the Quadrilátero Ferrífero, Brazil:  
976 Implications from in-situ laser ablation ICP-MS iron oxide chemistry. *Ore Geology Reviews* (*accepted paper*)  
977

978 Herz N (1978) Metamorphic rocks of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *U.S. Geol. Surv. Prof.*  
979 *Pap.*, 641-C:1–81

980  
981 Hoffman PF, Schrag DP (2002) The snowball Earth hypothesis: testing the limits of global change. *Terra Nova*  
982 14:129–155  
983  
984 Holland HD (2005) Sedimentary mineral deposits and the evolution of earth's near-surface environments. *Econ.*  
985 *Geol.* 100:1489–1509  
986  
987 Holland HD (2006) The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philos. Trans. R. Soc. B* 361:903–915  
988  
989 Horn I, von Blanckenburg F, Schoenberg R, Steinhoefel G, Markl G (2006) In situ iron isotope ratio  
990 determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes.  
991 *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 3677–3688  
992  
993 Ilouga DCI, Suh CE, Ghogomu R, Tanwi GR (2013) Textures and rare earth elements composition of banded  
994 iron formations (BIF) at Njweng Prospect, Mbalam Iron Ore District, Southern Cameroon. *International Journal*  
995 *of Geosciences* 4:146–165  
996  
997 James HL (1983) Distribution of banded iron-formation in space and time. In: Trendall AF, Morris RC (eds)  
998 *Iron-formation: facts and problems*. Elsevier, 471-490  
999  
1000 Johnson CM, Beard BL, Beukes NJ, Klein C, O'Leary JM (2003) Ancient geochemical cycling in the Earth as  
1001 inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton. *Contrib. Mineral. Petrol.*  
1002 144:523–547  
1003  
1004 Johnson CM, Beard B (2006) Fe isotopes: an emerging technique in understanding modern and ancient  
1005 biogeochemical cycles. *GSA Today* 16:4–10  
1006  
1007 Johnson CM, Beard BL, Klein C, Beukes NJ, Roden EE (2008) Iron isotopes constrain biologic and abiologic  
1008 processes in banded iron formation genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72:151–169  
1009  
1010 Kasting JF (1993) Earth's early atmosphere. *Science* 259: 920-926  
1011  
1012 Kato Y, Yamaguchi KE, Ohmoto H (2006) Rare earth elements in Precambrian banded Fe formations: Secular  
1013 changes of Ce and Eu anomalies and evolution of atmospheric oxygen. In: Kessler SE, Ohmoto H (eds)  
1014 *Evolution of the atmosphere, hydrosphere, and biosphere on early earth: Constraints from ore deposits* 198:269–  
1015 289  
1016  
1017 Klein C (2005) Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic  
1018 setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin. *American Mineralogist* 90:1473–1499  
1019

- 1020 Klein C, Beukes NJ (1989) Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-  
1021 formation deposition in the Early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Economic Geology* 84:  
1022 1733–1774  
1023
- 1024 Klein C, Beukes NJ (1992) Proterozoic iron formations. In: K.C Condie (ed.) *Proterozoic crustal evolution*.  
1025 Amsterdam, Elsevier, p. 383–418  
1026
- 1027 Klein C, Ladeira EA (2000) Geochemistry and Petrology of Some Proterozoic Banded Iron-Formations of the  
1028 Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Economic Geology* 95:405–428  
1029
- 1030 Kock MO, Evans DAD, Gutzmer J, Beukes NJ, Dorland HC (2008) Origin and timing of banded iron  
1031 formation-hosted high-grade hard hematite deposits - a paleomagnetic approach. *Reviews in Economic Geology*  
1032 15: 49–71  
1033
- 1034 Levasseur S, Frank M, Hein JR, Halliday AN (2004) The global variation in the iron isotope composition of  
1035 marine hydrogenetic ferromanganese deposits: Implications for seawater chemistry? *Earth and Planetary*  
1036 *Science Letters* 224:91–105  
1037
- 1038 Li W, Beard BL, Johnson CM (2015) Biologically recycled continental iron is a major component in banded  
1039 iron formations. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 112: 8193–8198  
1040
- 1041 Lobato LM, Figueiredo e Silva RC, Hagemann SH, Zucchetti M, Thorne W (2008) Hypogene alteration  
1042 associated with high-grade BIF-related iron ore. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic*  
1043 *Geologists* 15:107–128  
1044
- 1045 Machado N, Schrank A, Noce CM, Gauthier G (1996) Ages of detrital zircon from Archean Paleoproterozoic  
1046 sequences: implications for greenstone belt setting and evolution of a Transamazonian foreland basin in  
1047 Quadrilátero Ferrífero, southeast Brazil. *Earth and Planetary Science Letters* 141:259–276  
1048
- 1049 Markl G, von Blanckenburg F, Wagner T (2006) Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition  
1050 and alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70:3011–3030  
1051
- 1052 McLennan SB (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks. Influence of provenance and sedimentary  
1053 processes. In: Lipin BR, McKay GA (eds) *Geochemistry and Mineralogy of the Rare Earth Elements*. *Miner.*  
1054 *Soc. Am.*:169–200  
1055
- 1056 Mendes M, Lagoeiro L (2012) Microstructures, crystallographic fabric development and deformation  
1057 mechanisms in natural hematite aggregates deformed under varied metamorphic conditions. *Journal of*  
1058 *Structural Geology* 40:29–43  
1059

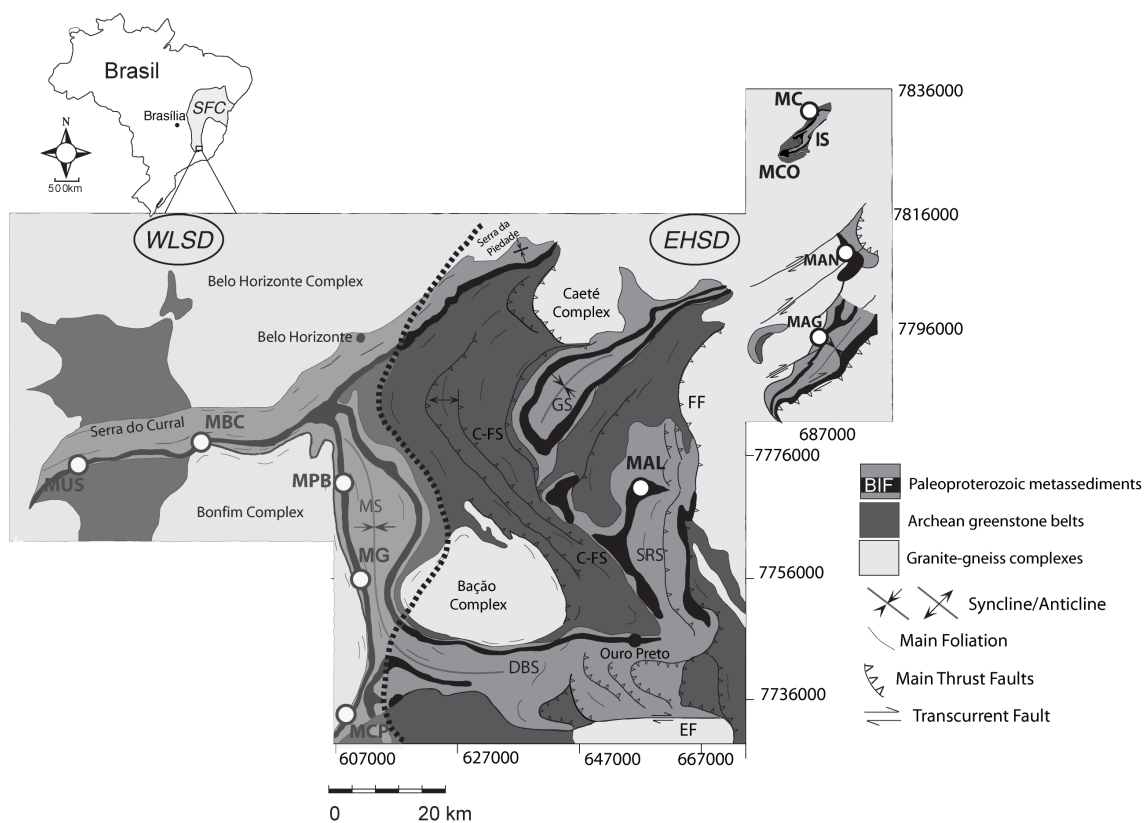
1060 Ohmoto H, Watanabe Y, Yamaguchi KE, Naraoka H, Kakegawa T, Haruna M, Hayashi K, Kato Y (2006)  
1061 Chemical and biological evolution of early Earth: constraints from banded iron-formations. In: Kessler SE,  
1062 Ohmoto H (eds) Evolution of the atmosphere, hydrosphere, and biosphere on early earth: Constraints from ore  
1063 deposits 198:291–331  
1064  
1065 Pires FRM (1995) Textural and mineralogical variations during the metamorphism of the Proterozoic Itabira  
1066 Iron Formation in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*  
1067 *67:77-105*  
1068  
1069 Pires FRM (2003) Distribution of hard hematite ore at the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil and its  
1070 possible genetic significance. *Trans Inst Min Metall Sect B Appl Earth Sci* 112:31–37  
1071  
1072 Planavsky N, Bekker A, Rouxel OJ, Knudsen A, Lyons TW (2010) Rare earth element and yttrium  
1073 compositions of Archean and Paleoproterozoic iron formations revisited: new perspectives on the significance  
1074 and mechanisms of deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74:6387–6405  
1075  
1076 Planavsky N, Rouxel OJ, Bekker A, Hofmann A, Little CTS, Lyons TW (2012) Iron isotope composition of  
1077 some Archean and Proterozoic iron formations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 80:158–169  
1078  
1079 Poitrasson F (2006) On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. *Chemical Geology* 235:195–  
1080 200  
1081  
1082 Rosière CA, Chemale Jr. F., Guimarães V (1993) Um modelo para a evolução microestrutural dos minérios de  
1083 ferro do Quadrilátero Ferrífero. Parte 1: estruturas e recristalização. *Geonomos* (1) 65–84  
1084  
1085 Rosiere CA, Siemes H, Quade H, Brokmeier HG, Jansen, EM (2001) Microstructures, textures and deformation  
1086 mechanisms in hematite. *Journal of Structural Geology* 23:1429-1440  
1087  
1088 Rosière CA, Spier CA, Rios FJ, Suckau VE (2008) The itabirites of the Quadrilátero Ferrífero and related high-  
1089 grade iron ore deposits: an overview. *Society of Economic Geologists Reviews* 15:223–254  
1090  
1091 Rosière CA, Rios FJ (2004) The origin of hematite in high-grade iron ores based on infrared microscopy and  
1092 fluid inclusion studies: the example of the Conceição Mine, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Economic Geology*  
1093 *99:611–624*  
1094  
1095 Rosière CA, Sanglard JCD, Santos JOS, Mcnaughton N, Fletcher IR, Suckau VE., Spier CA (2012) Structural  
1096 control and age of the high-grade iron ore of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Peruvian Geological Congress*  
1097 *and SEG 2012 Conference. Lima, Peru*  
1098

1099 Rouxel O, Dobbek N, Ludden J, Fouquet Y (2003) Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration.  
1100 Chem. Geol. 202:155–182  
1101  
1102 Rouxel OJ, Bekker A, Edwards KJ (2005) Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic Ocean  
1103 redox state. Science 307:1088–1090  
1104  
1105 Sanglard JCD, Rosière CA, Santos JOS, McNaughton NJ, Fletcher IR (2014) A estrutura do segmento oeste da  
1106 Serra do Curral, Quadrilátero Ferrífero, e o controle tectônico das acumulações compactas de alto teor em Fe.  
1107 Geol. USP, Sér. cient. 14:81–95  
1108  
1109 Saunier G, Pokrovski GS, Poitrasson F (2011) First experimental determination of iron isotope fractionation  
1110 between hematite and aqueous solution at hydrothermal conditions. Geochim. Cosmochim. Acta 75:6629–6654  
1111  
1112 Schoenberg R, Marks MAW, Schuessler JA, von Blanckenburg F, Markl G (2009) Fe isotope systematics of  
1113 coexisting amphibole and pyroxene in the alkaline igneous rock suite of the Ilímaussaq Complex, South  
1114 Greenland. Chemical Geology 258:65–77  
1115  
1116 Selmi M, Lagoeiro LE, Endo I (2009) Geochemistry of hematite and itabirite, Quadrilátero Ferrífero, Brazil.  
1117 Revista da Escola de Minas 62:35–43  
1118  
1119 Severmann S, Johnson CM, Beard BL, German CR, Edmonds HN, Chiba H, Green DRH (2004) The effect of  
1120 plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep ocean as inferred from  
1121 the Rainbow vent site, Mid-Atlantic Ridge, 36 degrees 140 N. Earth Planet. Sci. Lett. 225:63–76  
1122  
1123 Spier CA, Oliveira SMBD, Rosière CA (2003) Geology and geochemistry of the Águas Claras and Pico Iron  
1124 Mines, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. Miner. Deposita 38:751–774  
1125  
1126 Spier CA, Oliveira SMB, Sial AN, Rios FJ (2007) Geochemistry and genesis of the banded iron formations of  
1127 the Cauê Formation, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. Precambrian Research 152:170–206  
1128  
1129 Spier CA, Oliveira SMB, Rosière CA, Ardisson JD (2008) Mineralogy and trace-element geochemistry of the  
1130 high-grade iron ores of the Aguas Claras mine and comparison with the Capão Xavier and Tamanduá iron  
1131 deposits, Quadrilátero Ferrífero. Mineralium Deposita 43:229–254  
1132  
1133 Taylor D, Dalstra HJ, Harding AE, Broadbent GC, Barley ME (2001) Genesis of high-grade hematite orebodies  
1134 of the Hamersley Province, Western Australia. Economic Geology 96:837–878  
1135  
1136 Teng FZ, Dauphas N, Helz RT (2008) Iron isotope fractionation during magmatic differentiation in Kilauea Iki  
1137 Lava Lake. Science 320:1620–1622  
1138

1139 Teutsch N, Schmid M, Müller B, Halliday AN, Bérgmann H, Wehrli B (2009). Large iron isotope fractionation  
1140 at the oxic–anoxic boundary in Lake Nyos. *Earth Planet. Sci. Lett.* 285: 52–60  
1141  
1142 Weyer S (2008) What Drives Iron Isotope Fractionation in Magma? *Science* 320:1600–1601  
1143  
1144 Whitehouse MJ, Fedo CM (2007) Microscale heterogeneity of Fe isotopes in >3.71 Ga banded iron formation  
1145 from the Isua Greenstone Belt, southwest Greenland. *Geology* 35:719–722  
1146  
1147 Williams HM, Peslier AH, McCammon C, Halliday AN, Levasseur S, Teutsch N, Burg JP (2005) Systematic  
1148 iron isotope variations in mantle rocks and minerals: The effects of partial melting and oxygen fugacity. *Earth  
1149 and Planetary Science Letters* 235:435– 452  
1150  
1151 Yardley B (2005) Metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation. *Econ. Geol.*  
1152 100:613–632  
1153

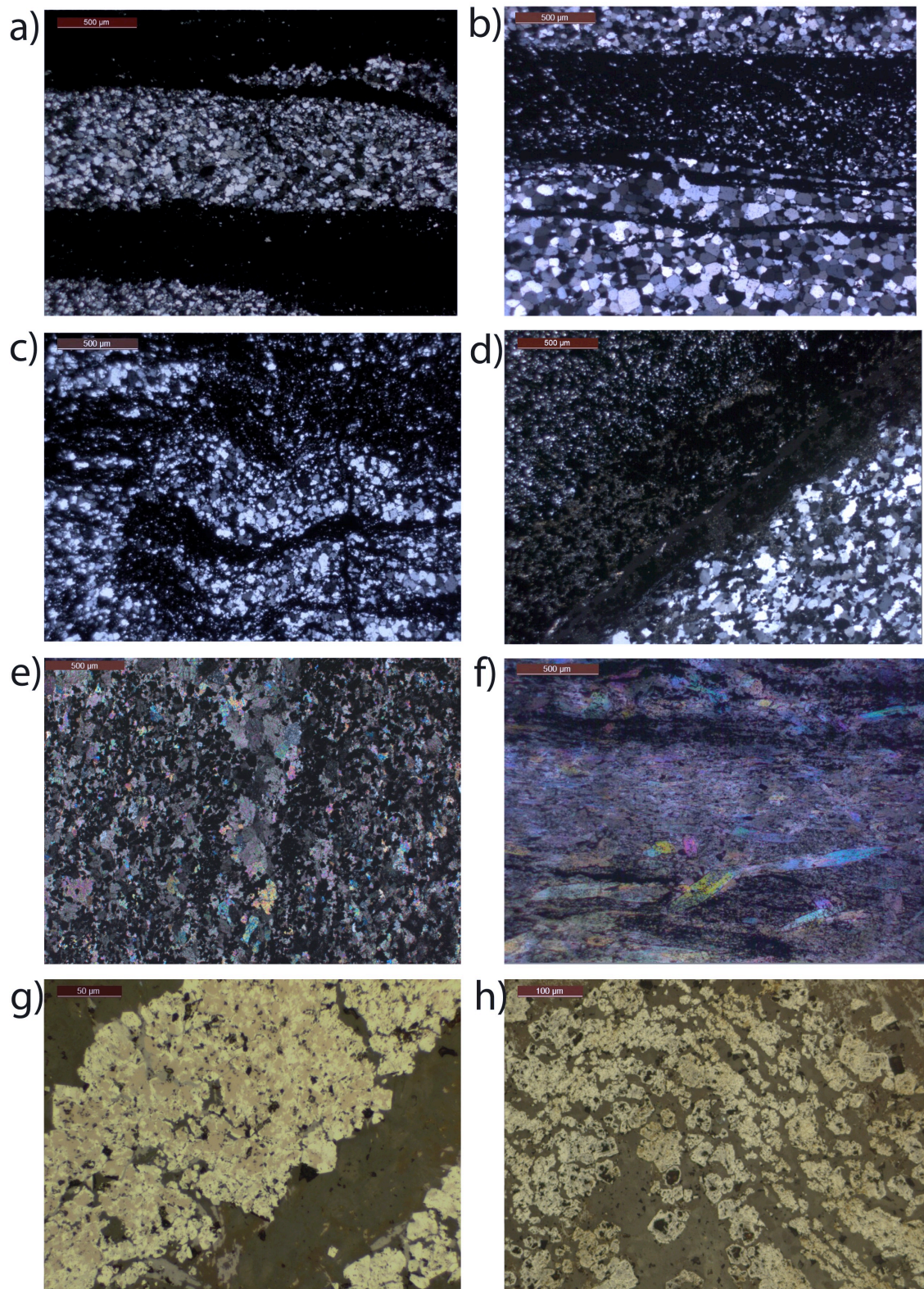
1154 **Figures and captions**

1155



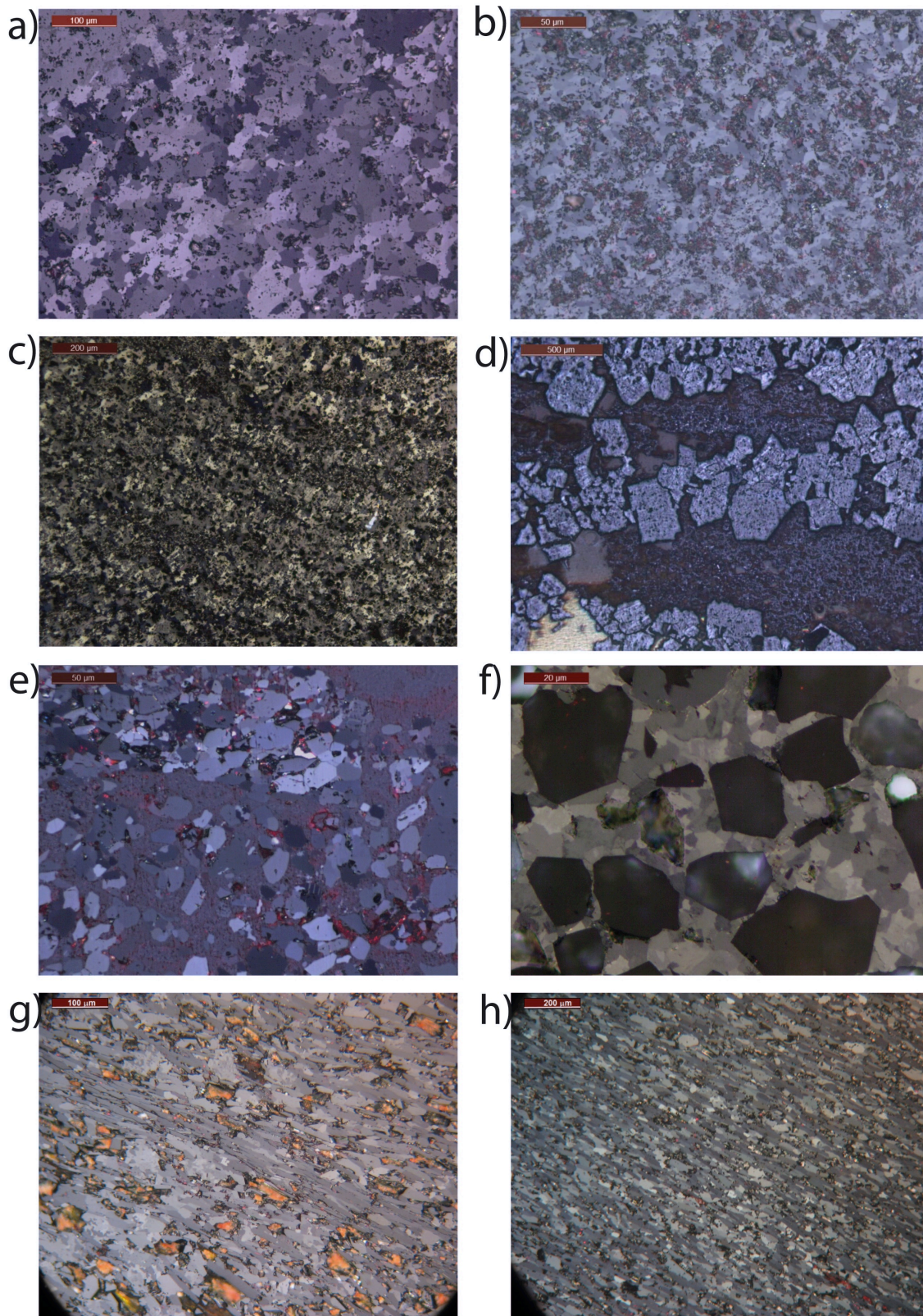
1156

1157 **Fig. 1** Simplified geological map of the Quadrilátero Ferrífero, showing the main structures and stratigraphic  
1158 units. The itabirites and hosted iron ores (shown in black), have a widespread distribution in the region. The  
1159 circles indicate the localization of the mines where the samples were collected: MUS – Usiminas; MBC –  
1160 Bocaina; MPB – Pau Branco; MG – Várzea do Lopes; MCP – Casa de Pedra; MAL – Alegria; MAG – Morro  
1161 do Agudo; MAN – Andrade; MCO – Conceição; MC – Cauê. The zones of different deformation intensities are  
1162 indicated by the dotted line: WLSD – Western low-strain domain; EHSD – Eastern high-strain domain; SFC -  
1163 São Francisco Craton; MS - Moeda Syncline; DBS -Dom Bosco Syncline; GS - Gandarela Syncline; SRS -  
1164 Santa Rita Syncline; IS - Itabira Syncline; C-FS - Cambotas-Fundão System; FF - Front Fazendão; EF -  
1165 Engenho Fault. Map modified from Dorr (1969); deformation domains according to Rosière et al. (2001)  
1166



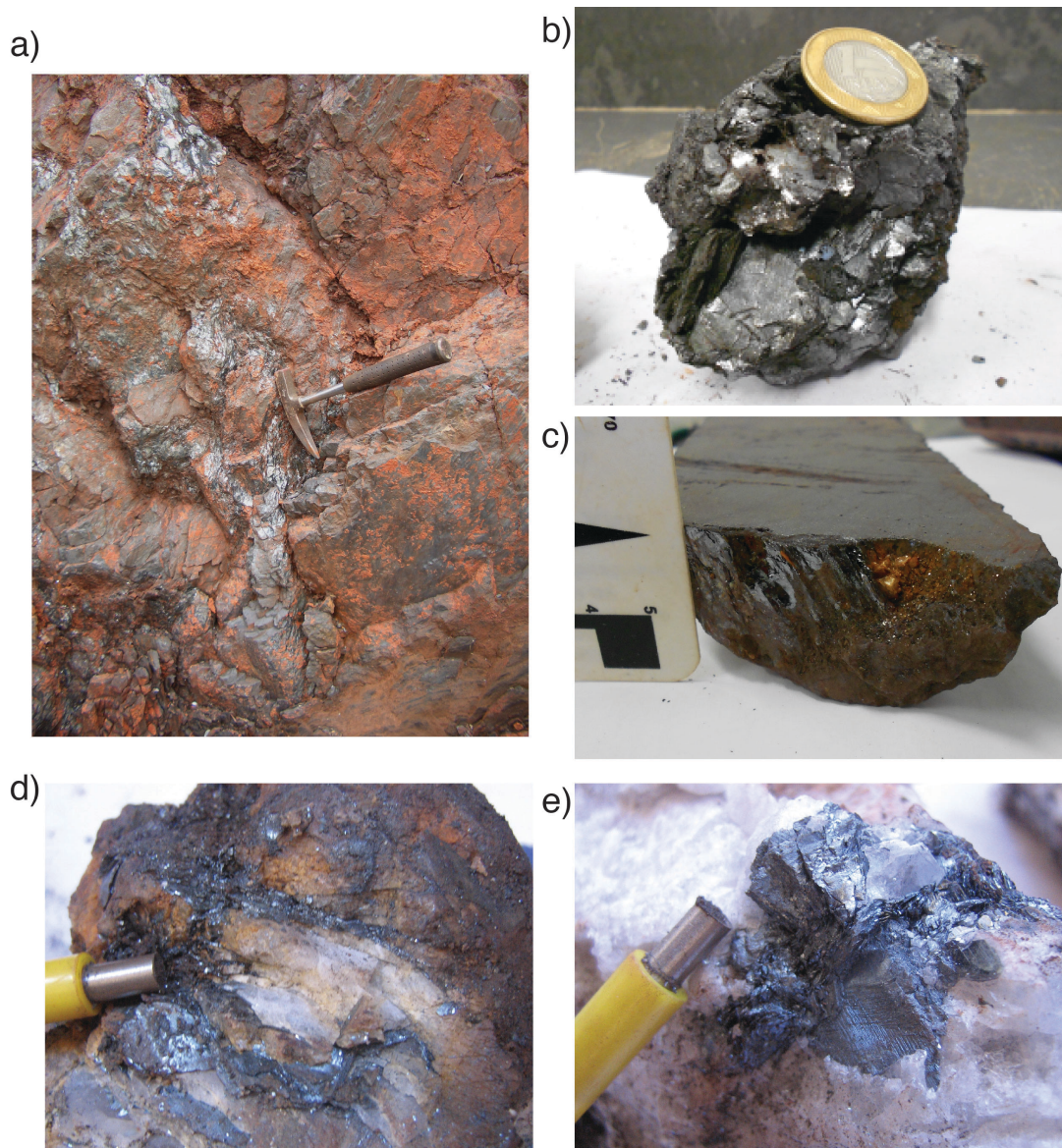
1167  
 1168  
 1169  
 1170  
 1171  
 1172  
 1173  
 1174  
 1175

**Fig. 2** Photomicrographs illustrating the different compositions of itabirites from the Cauê Formation. a), b), c) and d) Quartz itabirite, formed by the intercalation of iron oxide and quartz bands. The thickness of the banding is variable, and this structure can be folded and truncated by microfaults (c). Other silicates occur locally (d). e) Dolomitic itabirite, formed by dolomite and discontinuous magnetite bands. f) Amphibolitic itabirite, formed by Fe-cummingtonite and dolomite bands alternating with magnetite bands. g) Iron oxides band, formed by magnetite, partially transformed to martite and minor goethite. h) Folded martite band, characterized by high porosity. Photomicrographs a) to f) crossed polarized transmitted light; g) and h) plane polarized reflected light.



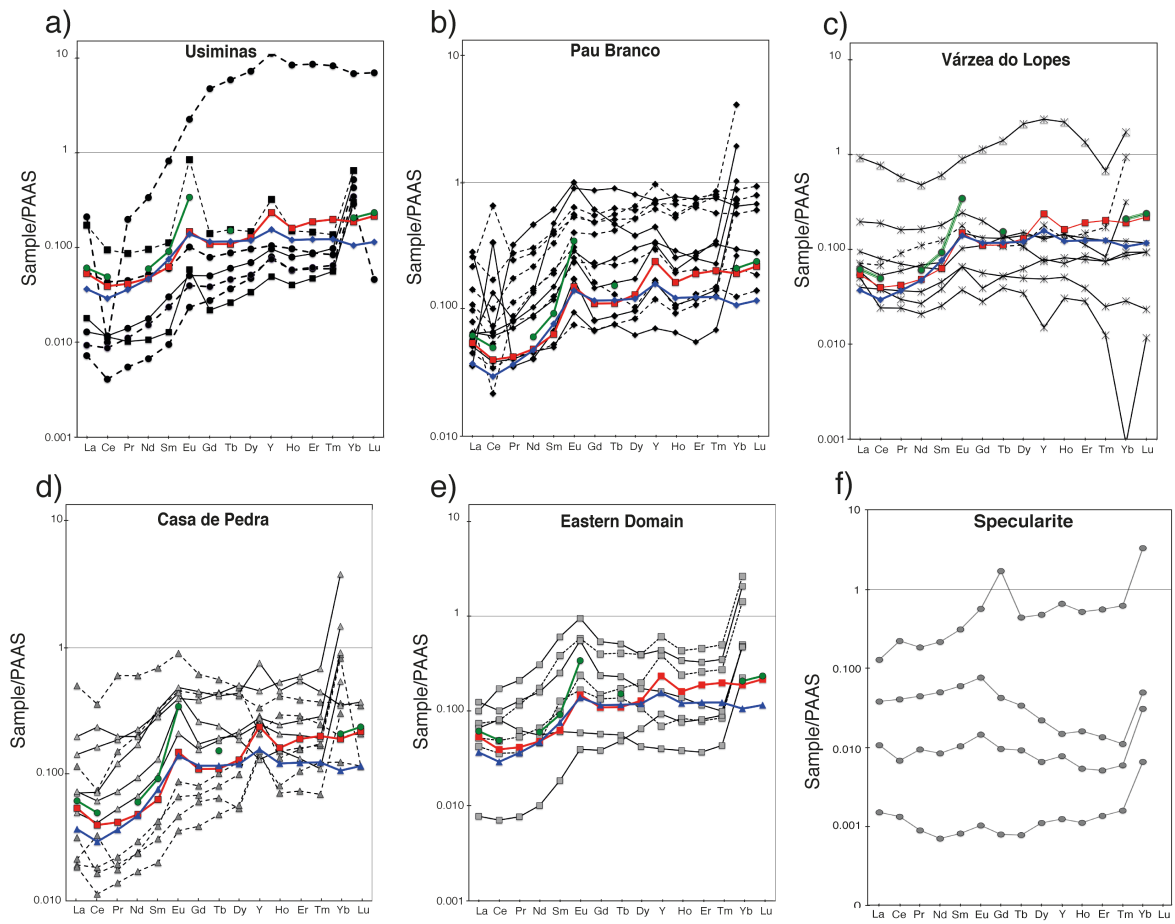
1176  
 1177  
 1178  
 1179  
 1180  
 1181  
 1182  
 1183

**Fig. 3** Photomicrographs illustrating the different iron ore microstructures in the Quadrilátro Ferrífero area. a) and b) Massive iron ore, formed predominantly by anhedral to subhedral hematite crystals. c) Banded iron ore, characterized by alternating layers of granoblastic hematite crystals with varying grain size. d) Banded iron ore, formed by martite layers alternating with microcrystalline hematite layers. e) Brecciated iron ore, formed by hematite fragments supported by microcrystalline hematite matrix. f) Brecciated ore, formed by quartz clasts in a granoblastic hematite matrix. g) and h) Schistose iron ore from high strain zones. Photomicrographs taken under crossed polarized reflected light.



1184  
 1185  
 1186  
 1187  
 1188

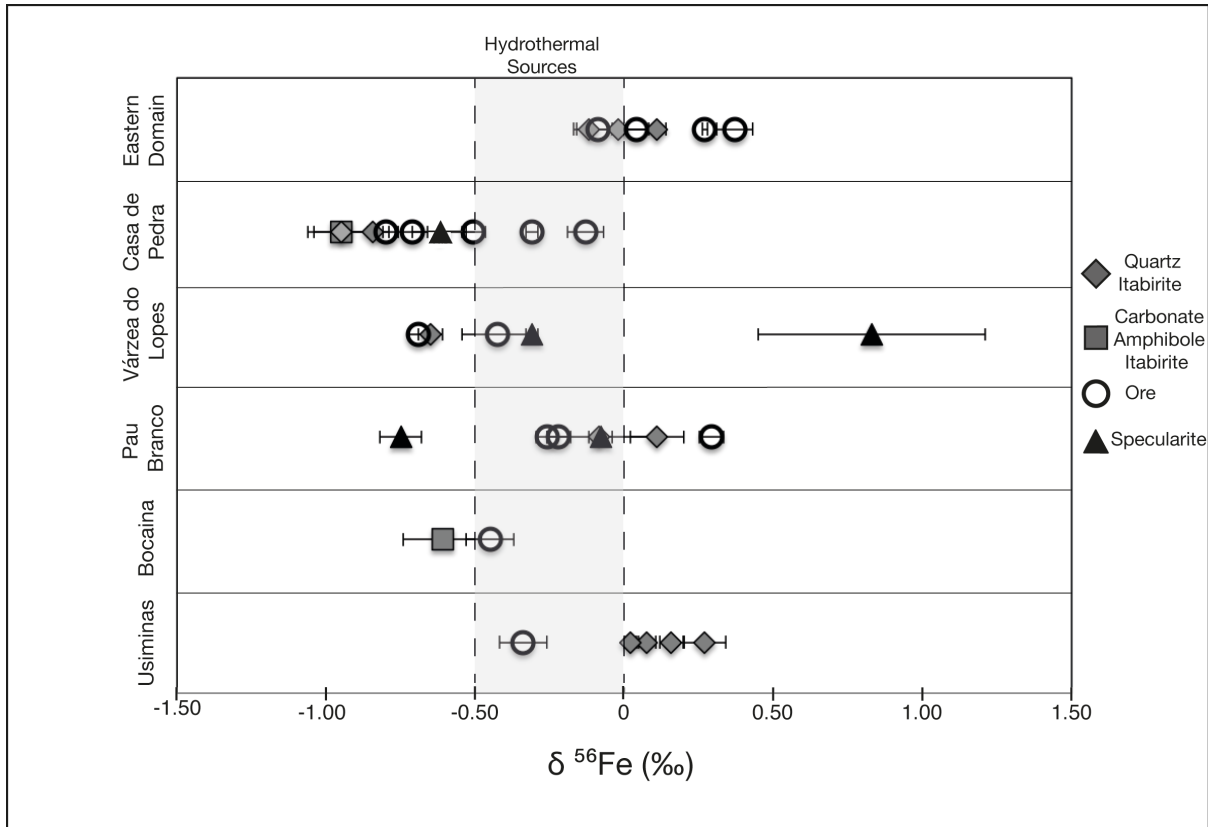
**Fig. 4** Specularite and quartz-specularite veins sampled in different mines (Fig. 1). a) Late specularite veins crosscutting massive orebody (MG). b) Specularite aggregate sample from outcrop in (a). c) Specularite vein (MCP). d) and e) Specularite crystals associated to quartz vein (MG).



1189  
 1190  
 1191  
 1192  
 1193  
 1194

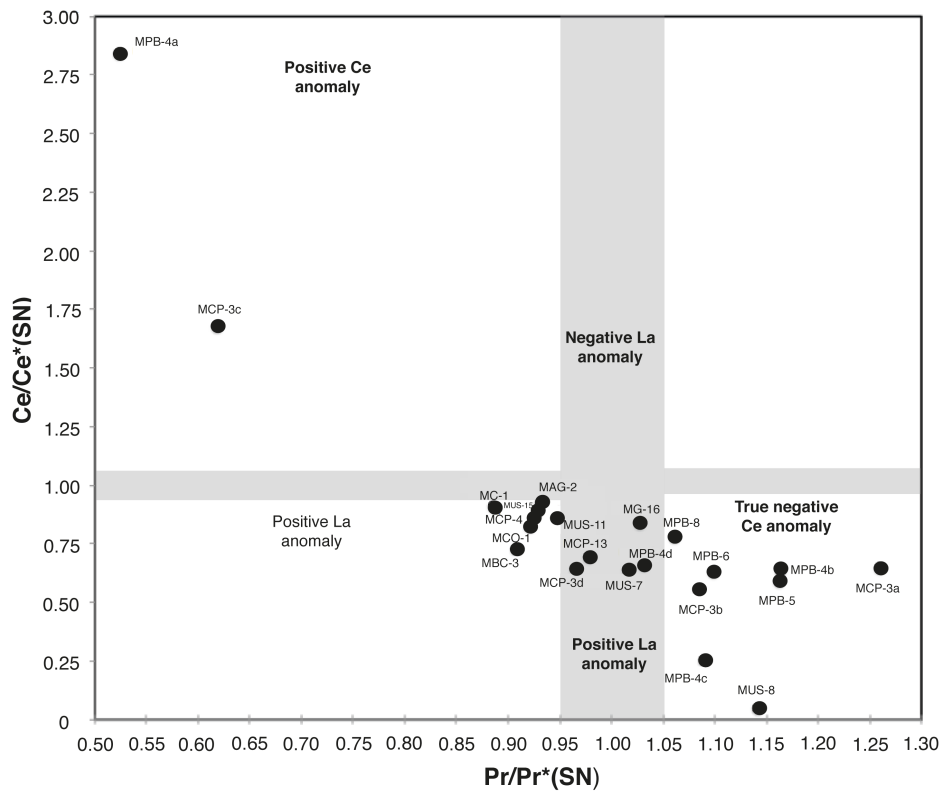
----- Itabirites    ——— Ores    —■— Kuruman    —●— Isua    —◆— Cauê itabirite

**Fig. 5** PAAS-normalized REE data. a) to e) REE distribution for itabirites and iron ore from the different deposits and Eastern Domain. f) Distribution of the REE patterns for specularite veins. The REE distributions of other BIFs are plotted for comparison (green: Isua; Dymek and Klein 1988; red: Kuruman; Klein and Beukes 1992; blue: Fm. Cauê; Spier et al. 2007).



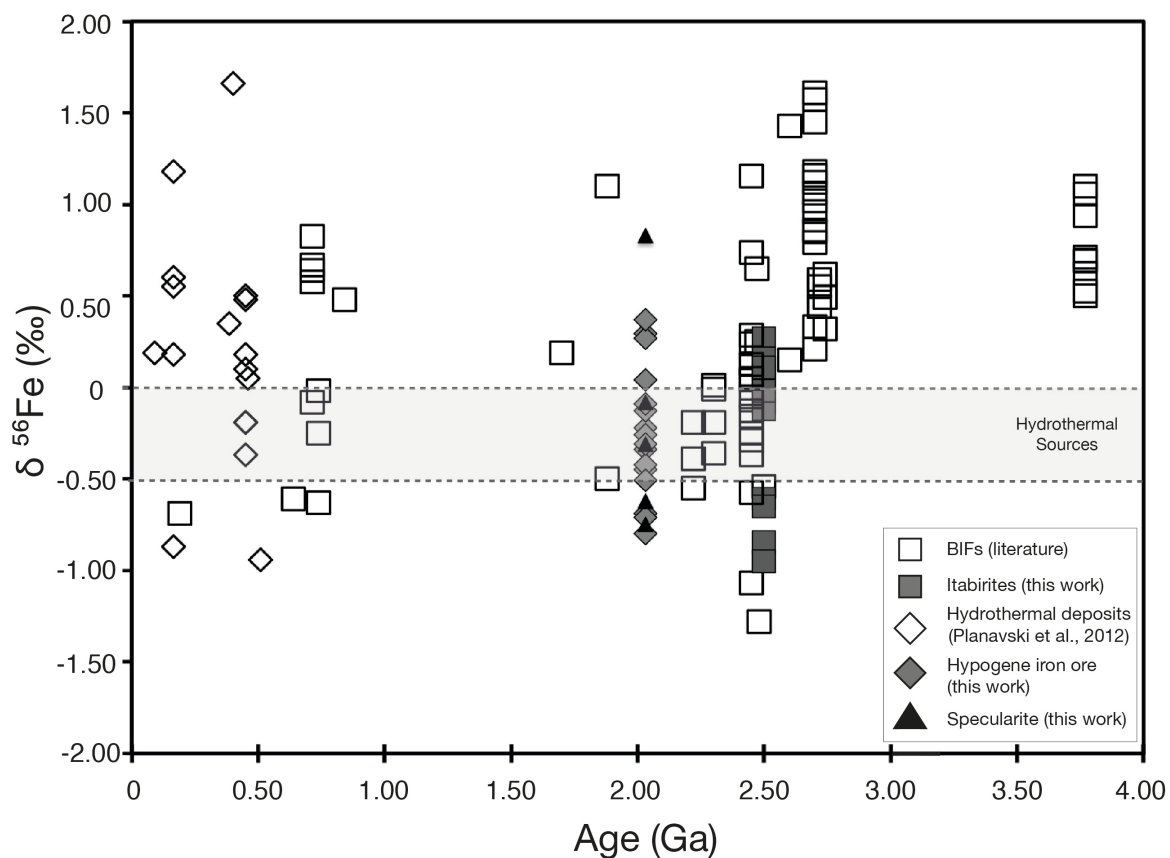
1195  
1196  
1197  
1198  
1199  
1200

**Fig. 6** Iron isotope composition of itabirites, iron ores and specularite samples from different deposits in the Quadrilátero Ferrífero Province.



1201

1202 **Fig. 7** Plot of  $Ce_{SN}$  and  $Pr_{SN}$  anomalies for itabirites from the Cauê Formation, discriminating positive La  
 1203 anomalies from true negative Ce anomalies (after Bau and Dulski (1996)). A set of itabirite samples show true  
 1204 negative Ce anomaly, indicating oxidation potential high enough for the oxidation of Ce (III) to Ce (IV).



1205 **Fig. 8** Iron isotope composition of banded iron formations and hydrothermal deposits plotted against  
 1206 depositional age. The data for the Quadrilátero Ferrífero's samples are indicated by full squares (itabirites) and  
 1207 full diamonds (hypogene iron ore). Modified from Planavsky et al. (2012).  
 1208

1209  
1210  
1211  
1212

Tables

Table 1: Rare earth element composition of samples from different deposits of the QF.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	Eu/Eu*	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Pr <sub>(D0)/Yb<sub>(D0)</sub></sub>	Sm <sub>(D0)/Yb<sub>(D0)</sub></sub>	Y <sub>(D0)/Ho<sub>(D0)</sub></sub>
MUS-7	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,08	0,06	0,06	0,06	0,29	0,05	0,76	1,27	0,64	1,02	0,02	0,03	1,39
MUS-8	0,21	0,01	0,20	0,34	0,83	2,28	4,79	5,96	7,34	11,36	8,55	8,69	8,37	6,92	7,07	72,90	0,91	0,05	1,14	0,03	0,12	1,33
MUS-11	0,06	0,04	0,05	0,05	0,06	0,10	0,08	0,09	0,10	0,11	0,10	0,09	0,08	0,43	-	1,43	1,48	0,86	0,95	0,10	0,14	1,08
MUS-13	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,05	0,05	0,06	0,07	0,10	0,08	0,09	0,10	0,53	-	1,21	1,27	0,87	0,96	0,03	0,06	1,22
MUS-15	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,04	0,04	0,05	0,05	0,08	0,06	0,06	0,07	0,35	-	0,85	1,29	0,85	0,92	0,03	0,07	1,29
MBC-02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04	0,05	0,06	0,30	-	0,70	3,44	0,81	0,92	0,03	0,04	1,22
MBC-03	0,17	0,10	0,09	0,10	0,11	0,85	0,14	0,16	0,15	0,33	0,15	0,15	0,14	0,66	-	3,28	6,78	0,73	0,91	0,13	0,17	2,15
MPB-00	0,13	0,22	0,18	0,21	0,31	0,56	1,69	0,44	0,47	0,65	0,51	0,55	0,61	3,28	-	9,81	1,62	1,43	0,84	0,06	0,09	1,27
MPB-1a	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,09	0,07	0,07	0,06	0,07	0,06	0,05	0,07	0,26	-	1,04	1,63	0,84	0,96	0,15	0,19	1,08
MPB-1d	0,04	0,33	0,03	0,04	0,07	0,17	0,08	0,09	0,10	0,16	0,11	0,12	0,14	0,74	-	2,21	2,36	9,47	0,19	0,05	0,09	1,50
MPB-2A	0,06	0,13	0,08	0,13	0,47	0,89	0,86	0,89	0,79	0,71	0,77	0,73	0,74	0,64	0,67	8,57	1,47	1,91	0,61	0,13	0,73	0,93
MPB-2B	0,28	0,06	0,32	0,46	0,60	0,99	0,61	0,47	0,38	0,44	0,25	0,28	0,32	0,29	0,28	6,03	1,80	0,21	1,21	1,08	2,05	1,75
MPB-4A	0,21	0,65	0,24	0,27	0,39	0,53	0,48	0,50	0,51	0,61	0,52	0,66	0,77	0,71	0,79	7,85	1,25	2,84	0,52	0,34	0,54	1,16
MPB-4B	0,26	0,17	0,27	0,30	0,41	0,63	0,54	0,62	0,60	0,67	0,63	0,67	0,57	0,56	0,60	7,50	1,33	0,64	1,16	0,49	0,73	1,01
MPB-4c	0,14	0,10	0,17	0,22	0,33	0,55	0,48	0,55	0,64	0,96	0,71	0,75	0,79	4,07	-	10,46	1,39	0,64	1,10	0,04	0,08	1,35
MPB-4D	0,11	0,07	0,11	0,14	0,19	0,40	0,39	0,41	0,51	0,72	0,55	0,67	0,84	0,87	0,92	6,92	1,52	0,66	1,03	0,13	0,22	1,29
MPB-5	0,10	0,05	0,08	0,09	0,12	0,23	0,23	0,22	0,24	0,29	0,19	0,20	0,20	0,21	0,18	2,64	1,50	0,60	1,16	0,38	0,59	1,53
MPB-6	0,08	0,02	0,09	0,14	0,20	0,31	0,16	0,13	0,10	0,17	0,10	0,13	0,15	0,12	0,14	2,03	1,75	0,26	1,09	0,70	1,61	1,65
MPB-8	0,04	0,03	0,04	0,04	0,05	0,07	0,07	0,07	0,08	0,12	0,09	0,11	0,13	0,67	-	1,63	1,26	0,78	1,06	0,06	0,08	1,29
MPB-14	0,06	0,07	0,08	0,10	0,15	0,29	0,22	0,25	0,30	0,33	0,29	0,25	0,23	1,01	-	3,62	1,59	0,92	0,93	0,08	0,15	1,17
MPB-15	0,06	0,06	0,07	0,09	0,12	0,25	0,15	0,16	0,17	0,32	0,20	0,26	0,34	1,92	-	4,17	1,93	0,90	0,94	0,04	0,06	1,61
MG-1	0,07	0,05	0,06	0,07	0,07	0,15	0,13	0,13	0,14	0,13	0,14	0,13	0,12	0,12	0,12	1,63	1,64	0,83	0,98	0,49	0,60	0,94
MG-2	0,06	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,06	0,05	0,06	0,08	0,07	0,08	0,07	0,09	0,09	0,93	1,39	0,80	0,99	0,43	0,53	1,10
MG-3	0,19	0,19	0,16	0,16	0,18	0,24	0,20	0,14	0,10	0,07	0,08	0,08	0,07	0,09	0,09	2,06	1,46	1,06	0,91	1,72	1,93	0,92
MG-4	0,13	0,14	0,13	0,13	0,17	0,28	0,18	0,13	0,14	0,11	0,13	0,12	0,15	0,13	0,14	2,20	1,76	1,13	0,93	0,97	1,33	0,88
MG-8	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,06	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,02	0,03	0,02	0,59	1,54	1,10	0,92	1,04	1,33	0,95
MG-9	0,92	0,76	0,57	0,47	0,60	0,89	1,13	1,39	2,09	2,33	2,17	1,34	0,67	1,71	-	17,04	1,04	1,02	0,92	0,33	0,35	1,07
MG-11	0,09	0,08	0,07	0,06	0,06	0,10	0,11	0,13	0,15	0,13	0,14	0,11	0,08	0,31	-	1,64	1,21	0,96	0,98	0,22	0,20	0,88
MG-12	0,05	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,01	0,03	0,03	<0,010	<0,05	<0,01	0,38	1,26	0,65	1,07	26,83	28,45	0,49
MG-13	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	-	0,14	1,47	0,68	1,24	0,30	0,34	1,43
MG-16	0,07	0,07	0,09	0,11	0,12	0,18	0,11	0,11	0,11	0,18	0,13	0,15	0,17	0,93	-	2,51	1,50	0,84	1,03	0,10	0,13	1,39
MG-18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	-	0,02	1,30	1,11	0,88	0,14	0,12	1,11
MCP-3A	0,50	0,36	0,60	0,60	0,69	0,90	0,61	0,56	0,48	0,21	0,29	0,29	0,25	0,20	0,21	6,73	1,41	0,65	1,26	3,02	3,47	0,71
MCP-3B	0,12	0,07	0,15	0,20	0,32	0,45	0,43	0,44	0,41	0,33	0,41	0,39	0,37	0,36	0,35	4,81	1,27	0,56	1,08	0,42	0,89	0,81
MCP-3c	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	0,09	0,08	0,10	0,12	0,27	0,15	0,16	0,17	0,82	0,12	2,21	1,48	1,68	0,62	0,02	0,05	1,79
MCP-3D	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,05	0,06	0,06	0,05	0,14	0,08	0,11	0,12	0,12	0,12	1,04	1,11	0,64	0,96	0,16	0,25	1,74
MCP-4	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,07	0,07	0,08	0,10	0,29	0,13	0,16	0,17	0,88	-	2,07	1,21	0,89	0,93	0,03	0,05	2,14
MCP-7a	0,07	0,07	0,12	0,17	0,32	0,48	0,45	0,41	0,44	0,75	0,45	0,54	0,44	0,35	0,37	5,44	1,38	0,75	1,00	0,35	0,92	1,66
MCP-7b	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,08	0,04	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,05	-	0,50	1,51	0,98	0,98	0,89	1,20	0,93
MCP-9	0,14	0,16	0,19	0,22	0,30	0,44	0,26	0,24	0,19	0,13	0,15	0,13	0,11	0,54	-	3,20	1,57	0,99	0,96	0,34	0,56	0,84
MCP-10	0,20	0,23	0,20	0,20	0,28	0,39	0,38	0,43	0,50	0,45	0,53	0,59	0,68	3,79	-	8,87	1,20	1,19	0,92	0,05	3,07	0,85
MCP-11a	0,05	0,04	0,05	0,07	0,10	0,21	0,16	0,18	0,22	0,28	0,24	0,26	0,28	1,47	-	3,61	1,67	0,80	0,98	0,04	0,07	1,13
MCP-11b	0,07	0,06	0,07	0,09	0,13	0,35	0,17	0,19	0,20	0,25	0,21	0,20	0,19	0,91	-	3,10	2,33	0,84	0,94	0,08	0,14	1,21
MCP-13	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,04	0,04	0,05	0,06	0,15	0,07	0,07	0,07	0,30	-	0,92	1,23	0,70	0,98	0,05	0,07	2,13
MAG-01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04	0,04	0,05	0,07	0,09	0,08	0,08	0,09	0,48	-	1,07	1,40	0,92	0,90	0,02	0,04	1,22
MAG-02	0,05	0,05	0,05	0,07	0,10	0,24	0,15	0,17	0,20	0,39	0,24	0,26	0,27	1,43	-	3,68	1,95	0,92	0,93	0,04	0,07	1,62
MAL-01	0,12	0,10	0,13	0,16	0,25	0,55	0,24	0,23	0,17	0,16	0,14	0,12	0,10	0,47	-	2,95	2,28	0,80	0,98	0,27	0,53	1,15
MAN-01	0,07	0,08	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,23	-	0,93	1,01	1,26	0,92	0,28	0,27	1,04
MCO-01	0,07	0,08	0,12	0,17	0,39	0,59	0,40	0,41	0,40	0,61	0,44	0,46	0,50	2,66	-	7,29	1,51	0,83	0,92	0,04	0,15	1,41
MCO-02	0,10	0,17	0,21	0,31	0,61	0,96	0,54	0,51	0,39	0,44	0,34	0,33	0,35	2,07	-	7,34	1,68	1,11	0,87	0,10	0,29	1,29
MC-01	0,04	0,04	0,04	0,05	0,13	0,17	0,13	0,14	0,11	0,07	0,08	0,08	0,09	0,50	-	1,65	1,29	0,91	0,89	0,07	0,26	0,83

1213

1214 **Table 2.** Iron isotope composition of analyzed samples.

1215

	Sample	Classification	Description	Mineralogical composition	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	$\sigma$	$\delta^{57}\text{Fe}$ (‰)	$\sigma$
Western Low-Strain Domain	MUS-07	Quartz itabirite	Martite-magnetite-hematite layers alternating with quartz layers	Quartz- 59% Magnetite- 25% Martite- 15% Stilpnomelane- 1%	0,08	0,03	0,11	0,04
	MUS-08	Quartz itabirite	Martite-magnetite layers alternating with quartz layers	Quartz- 57% Martite/Hematite- 35% Magnetite- 5% Stilpnomelane- 3%	0,27	0,07	0,35	0,21
	MUS-11	Quartz itabirite	Martite-magnetite-hematite layers alternating with quartz layers	Quartz- 45% Martite- 40% Magnetite- 10% Hematite- 5% Muscovite- <1%	0,02	0,02	-0,07	0,14
	MUS-13	Massive iron ore	Anhedral hematite aggregate with martite relicts	Hematite- 100%	-0,34	0,08	-0,56	0,12
	MUS-15	Quartz itabirite	Martite-goethite-magnetite layers alternating with quartz layers	Quartz- 50% Martite- 25% Goethite- 20% Magnetite- 5%	0,16	0,04	0,19	0,07
	MBC-02	Massive iron ore	Anhedral granular magnetite, in incipient martitization process	Magnetite- 95% Hematite- 5%	-0,45	0,08	-0,83	0,27
	MBC-03	Dolomitic itabirite	Dolomite layers alternating with magnetite layers.	Carbonate- 70% Magnetite- 25% Hematite- 5%	-0,61	0,13	-0,93	0,11
	MPB-00	Specularite	Aggregate formed by specular hematite	Hematite- 100%	-0,75	0,07	-1,25	0,11
	MPB-1a	Banded iron ore	Banded hematite aggregate, formed by lamellar and granular crystals	Hematite- 100%	-0,22	0,04	-0,33	0,09
	MPB-1d	Specularite	Aggregate formed by specular hematite	Hematite- 100%	-0,08	0,04	-0,26	0,10
	MPB-4c	Quartz itabirite	Martite-goethite-magnetite layers alternating with quartz layers	Martite- 44% Quartz- 30% Goethite- 20% Magnetite- 6%	-0,09	0,21	-0,15	0,31
	MPB-8	Quartz itabirite	Martite-goethite layers alternating with quartz layers	Quartz- 35% Goethite- 35% Martite- 30%	0,11	0,09	0,13	0,15
	MPB-14	Massive iron ore	Anhedral-granular-lamellar hematite aggregate	Hematite- 99% Magnetite- 1%	-0,26	0,00	-0,45	0,10
	MPB-15	Banded iron ore	Banded hematite aggregate, lamellar hematite layers alternating with anhedral and granular hematite and martite layers	Hematite- 85% Martite- 15%	0,29	0,04	0,38	0,03
	MG-09	Massive iron ore	Martite granular lamellar hematite aggregate	Hematite- 99% Magnetite- 1%	-0,69	0,03	-0,99	0,06
	MC-11	Schistose iron ore	lamellar-granular-anhedral hematite aggregate	Hematite- 99% Magnetite- 1%	-0,42	0,12	-0,66	0,18
	MG-13	Specularite	Aggregate formed by specular hematite	Hematite- 100%	-0,31	0,02	-0,45	0,29
	MG-16	Quartz itabirite	Martite-granular hematite-goethite layers alternating with quartz layers	Quartz- 48% Martite- 20% Hematite- 15% Goethite- 7% Magnetite- 1%	-0,65	0,04	-0,99	0,08
MG-18	Specularite (associated to quartz vein)	Aggregate formed by specular hematite associated to quartz vein	Hematite- 100%	0,83	0,38	1,29	0,58	

1216

1217

	Sample	Classification	Description	Mineralogical composition	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	$\sigma$	$\delta^{57}\text{Fe}$ (‰)	$\sigma$
Western Low-Strain Domain	MCP-3c	Quartz itabirite	Martite-hematite-magnetite layers alternating with quartz layers	Quartz- 85% Martite- 8% Hematite- 5% Magnetite- 2%	-0,84	0,08	-1,27	0,12
	MCP-4	Amphibolitic itabirite	Magnetitic layers alternating with amphibole-carbonate layers	Fe-cummingtonite- 50% Carbonate- 35% Magnetite- 15% Martite- <1%	-0,95	0,09	-1,45	0,14
	MCP-7 A	Brecciated/ Banded iron ore	Banded/brecciated martite-hematite-magnetite aggregate	Hematite- 97% Magnetite- 2% Quartz-1%	-0,51	0,04	-0,79	0,06
	MCP-7 B	Specularite	Aggregate formed by specular hematite	Hematite- 100%	-0,62	0,09	-0,91	0,18
	MCP-9	Brecciated iron ore	Brecciated, formed by martite-magnetite-hematite aggregates in a goethite matrix	Hematite- 68% Goethite- 30% Magnetite- 2%	-0,31	0,02	-0,45	0,29
	MCP-10	Brecciated iron ore	Brecciated, formed by martite-magnetite-hematite aggregates in a goethite matrix	Hematite- 50% Martite- 10% Goethite- 40%	-0,13	0,06	-0,13	0,08
	MCP-11a	Massive iron ore	Martite aggregate	Hematite (martite)- 94% Goethite-5%	-0,71	0,05	-1,10	0,13
	MCP-11b	Massive iron ore	Martite-magnetite-granular hematite aggregate	Hematite- 100%	-0,80	0,01	-1,15	0,03
	MCP-13	Quartz itabirite	Martite-magnetite layers alternating with quartz layers	Quartz- 60% Martite- 38% Magnetite- 2%	-0,95	0,11	-1,49	0,12
Eastern High-Strain Domain	MAG-01	Schistose iron ore	lamellar-specular hematite aggregate	Hematite- 100%	0,37	0,06	0,57	0,20
	MAG-02	Quartz itabirite	lamellar-specular hematite layers alternating with quartz layers	Hematite- 60% Quartz- 40%	0,11	0,03	0,25	0,11
	MAL-01	Schistose iron ore	lamellar-specular hematite aggregate	Hematite- 100%	-0,09	0,08	-0,13	0,14
	MAN-01	Schistose iron ore	lamellar-specular hematite aggregate	Hematite- 100%	0,27	0,01	0,43	0,02
	MCO-01	Quartz itabirite	lamellar-specular hematite layers alternating with quartz layers	Hematite- 70% Quartz- 30%	-0,12	0,01	-0,15	0,06
	MCO-02	Schistose iron ore	lamellar-specular hematite aggregate	Hematite- 100%	0,04	0,08	0,04	0,23
	MC-01	Quartz itabirite	lamellar-specular hematite layers alternating with quartz layers	Hematite- 65% Quartz- 45%	-0,02	0,14	-0,06	0,21

1218

## **Anexo IV**

### **Artigo publicado no periódico Geologia USP – Série Científica**

*In situ LA-ICPMS U-Pb dating of detrital zircons  
from the Cercadinho Formation, Minas Supergroup,  
Mendes M., Lobato L.M., Suckau V., Lana C. (2014)*

## ***In situ* LA-ICPMS U-Pb dating of detrital zircons from the Cercadinho Formation, Minas Supergroup**

*Datação U-Pb in situ por LA-ICPMS em zircões detríticos da Formação Cercadinho, Supergrupo Minas*

Mônica de Cássia Oliveira Mendes<sup>1</sup>, Lydia Maria Lobato<sup>2</sup>, Victor Suckau<sup>3</sup>, Cristiano Lana<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Avenida Antônio Carlos 6627, CEP 31270-901, Belo Horizonte, MG, BR (monimendesgeo@yahoo.com.br)

<sup>2</sup>Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, MG, BR (lobato@igc.ufmg.br)

<sup>3</sup>Consultant Geologist, Belo Horizonte, MG, BR (victor.suckau@gmail.com)

<sup>4</sup>Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, MG, BR (cristianodeclana@gmail.com)

Received 02 September 2013; accepted 19 November 2013

### **Abstract**

In this paper, new geochronological data obtained for the detrital rocks of the Cercadinho Formation, basal unit of the Piracicaba Group, Minas Supergroup, are presented. U-Pb Laser Ablation Induced Coupled Mass Spectrometer (LA-ICPMS) analysis in detrital zircon from quartzite samples provided a new maximum depositional age for the Cercadinho Formation. The youngest zircon population, among the dated samples, provided an average age of  $2680 \pm 24$  Ma. These rocks have an expressive contribution of Meso- to Neoproterozoic zircons, with ages between  $2812 \pm 19$  and  $2909 \pm 19$  Ma, and older populations between  $3212 \pm 18$  and  $3272 \pm 16$  Ma, which occur mainly in the core of younger zircon grains. Comparing the U-Pb ages obtained in this work with previously published geochronological data for the basal units of the Minas Supergroup (Moeda Formation) an aging of the source for the detrital rocks of Cercadinho Formation can be observed, with a major contribution of zircons from TTG rocks crystallized between the Meso- and Neoproterozoic.

**Keywords:** Cercadinho Formation; Detrital zircons populations; Laser Ablation Induced Coupled Mass Spectrometer; U-Pb dating; Maximum depositional age.

### **Resumo**

Nesse trabalho são apresentados novos dados geocronológicos obtidos para rochas detríticas da Formação Cercadinho, unidade basal do Grupo Piracicaba, Supergrupo Minas. Análises U-Pb por *Laser Ablation Induced Coupled Mass Spectrometer* (LA-ICPMS) em zircões detríticos provenientes de amostras de quartzito permitiram obter uma nova idade máxima para a deposição da Formação Cercadinho, sendo que a população mais jovem entre as amostras datadas forneceu uma idade média de  $2680 \pm 24$  Ma. Essas rochas possuem uma expressiva contribuição de zircões Meso- e Neoproterozoicos, com idades entre  $2812 \pm 19$  and  $2909 \pm 19$  Ma, e populações mais antigas entre  $3212 \pm 18$  e  $3272 \pm 16$ , que ocorrem principalmente no núcleo de zircões mais jovens. Comparando-se esses resultados com idades anteriormente obtidas por outros autores para unidades basais do Supergrupo Minas (Formação Moeda), percebe-se um envelhecimento da área fonte para rochas de nível estratigráfico superior, com uma maior contribuição de zircões provenientes de TTGs cristalizados entre o Meso- e o Neoproterozoico.

**Palavras-chave:** Formação Cercadinho; Populações de zircões detríticos; *Laser Ablation Induced Coupled Mass Spectrometer* (Ablação por Laser em Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado); Datação U-Pb; Idade máxima de sedimentação.

## INTRODUCTION

Geochronological analysis of heavy minerals, and especially detrital zircons in clastic rocks, represents an important tool for the study of the source of sediments and the depositional history of these rocks (Košler et al., 2002). Because of their high resistance, detrital zircons 'survive' through multiple sedimentary cycles (Thomas, 2011). In the Quadrilátero Ferrífero (QF) region of Minas Gerais State, Brazil (Figure 1), the main period of crustal growth took place between 3.2 to 2.8 Ga (Machado and Carneiro, 1992; Teixeira et al., 1996; Lana et al., 2013). Reworking of the old crust, with widespread migmatization in cratonic basement, intrusion of granitic bodies and felsic volcanism followed between 2.86 – 2.6 Ga (Machado et al., 1992; Teixeira et al., 1996; Noce et al., 1998; Romano et al., 2013), resulting in the accretion of juvenile and crustal magmas into the upper crust and at the same time causing widespread isotopic disturbance in host rocks. Younger ages documented for the QF region indicate a newer episode of magmatism and metamorphism around 2.1 Ga (Machado et al., 1992; Machado et al., 1996; Rosière et al., 2012).

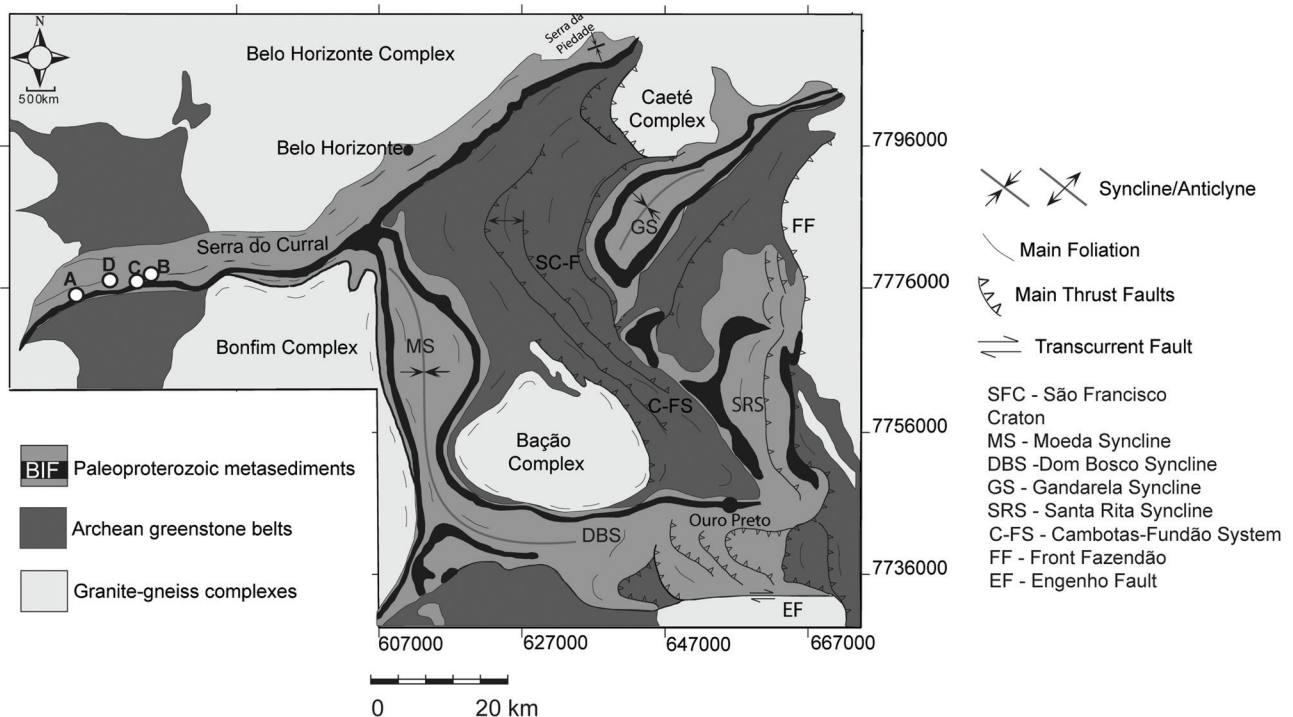
The QF is in part delineated by metasedimentary platformal Minas Supergroup, which represents a thick supracrustal sequence of Paleoproterozoic age. Its period of deposition lacks well defined magmatic and metamorphic

events, and all existing geochronological data are from detrital zircon U-Pb ages (Figure 2).

The Minas Supergroup is subdivided into the basal Caraça, Itabira, Piracicaba, through the top Sabará Groups (Dorr, 1969) (Figure 2). In the case of the Piracicaba Group, the only available data are from its basal unit, the Cercadinho Formation (Machado et al., 1996).

In order to obtain reliable data concerning the variety of sources of the detrital sediments, a high number of zircon crystals is required (80 – 100 grains, Košler et al., 2002), so that the provenance analysis can be better evaluated (Fedó et al., 2003). This can be attained with the use of fast age-dating equipment, such as the LA-ICPMS (Laser Ablation Induced Coupled Mass Spectrometer). This method allows for the dating of individual crystals and different zones in the same crystal, which permits the identification of specific source rocks (Fedó et al., 2003) and to obtain ages of different growth zones in each zircon crystal.

The present work introduces new zircon U-Pb ages obtained by the LA-ICPMS technique for the Cercadinho Formation, helping to fill a gap in the geochronological record of the Minas Supergroup. Since, in some locations of the QF, the Cercadinho Formation is in direct contact with the giant banded iron formation-hosted high-grade iron deposits, the age obtained for its deposition further helps delimitate the age of deposition of the Cauê Formation.



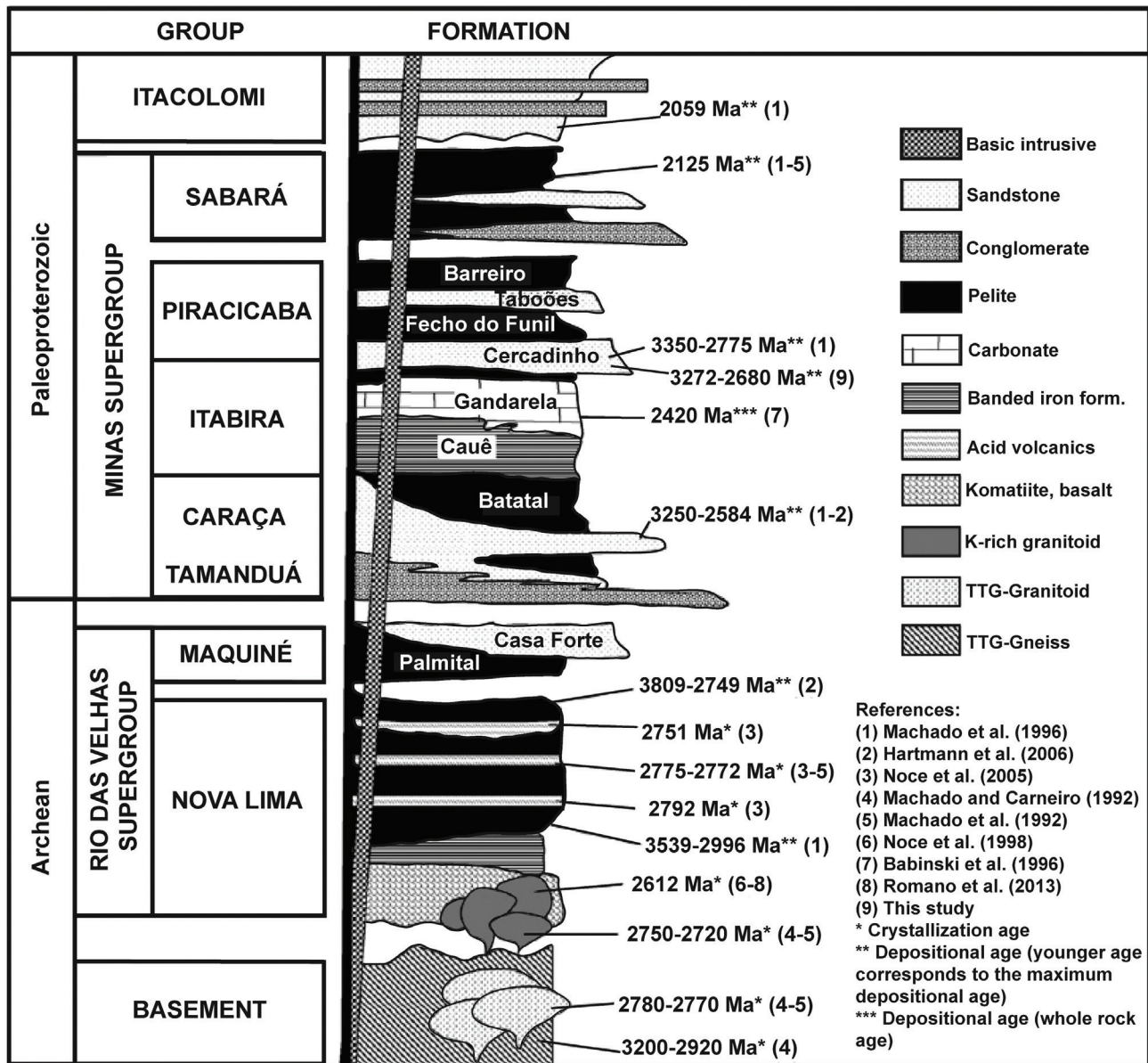
**Figure 1.** Quadrilátero Ferrífero simplified geological map (modified from Dorr, 1969), showing the main structures and stratigraphic units. The circles in map indicate sample location: A: MUS-01, B: MUS-CM-02, C: MUS-CM-03, D: MUS-04.

**REGIONAL GEOLOGICAL CONTEXT**

The Quadrilátero Ferrífero (QF) region is located in the southern portion of the São Francisco Craton (Almeida, 1977) (Figure 1). It comprises an Archean granite-gneiss basement, the Archean Rio das Velhas Supergroup greenstone belt sequence, and the Paleoproterozoic metasedimentary Minas Supergroup (Dorr, 1969) (Figure 2). The region is characterized by a complex structural arrangement, with Archean basement domes surrounded by large synclines

where the Minas Supergroup rocks dominate (Dorr, 1969; Chemale et al., 1994; Alkmim and Marshak, 1998).

The proposed Proterozoic tectonic evolution for the region suggests three main deformational phases (Alkmim and Marshak, 1998). The first episode generated fold and thrust belts with an NE-SW trend, verging to NW, during the Rhyacian Event (2.1 – 2.0 Ga). The second phase is related to the Paleoproterozoic orogenic collapse, caused by a regional extensional tectonic, resulting in the uplift of the Archean granite-gneiss domes and formation



**Figure 2.** Stratigraphic column of Quadrilátero Ferrífero. In the right side of the figure, the geochronological data obtained for the different stratigraphic units and the references of these data. Modified from Romano et al. (2013).

of the regional synclines (the dome-and-keel structure of Marshak and Alkmim, 1989). The third event is related to the Neoproterozoic Brasiliano orogeny (0.7 – 0.45 Ga), and was responsible for the formation of fold and thrust belts verging to the west (Alkmim and Marshak, 1998).

The regional metamorphic temperatures vary from 300 to 600°C and estimated pressures ranges from 3 to 5 kbar (Pires, 1995). Thermal metamorphism of low to intermediate temperatures is also described, and it is related to the uplift of the basement domes during orogenic collapse with tectonic extension (Marshak and Alkmim, 1989).

The Caraça, Itabira, Piracicaba and Sabará groups encompass the subdivision of the Minas Supergroup Paleoproterozoic metasedimentary rocks (Dorr, 1969) (Figure 2). The basal Caraça Group includes the Moeda and Batatal Formations, and corresponds to a clastic, alluvial to deltaic or shallow marine sequence, formed by conglomerate, quartzite and phyllite. The Itabira Group represents a period of stable platform, with the deposition of chemical-clastic sediments. The Cauê Formation hosts the great volume of iron formations and iron ore bodies in the region, which are of great economic importance (Rosière et al., 2008), and the Gandarela Formation is composed of carbonate units (Babinsky et al., 1995) (Figure 2).

The Piracicaba Group is formed by the Cercadinho, Fêcho do Funil, Taboões and the top Barreiro formations. The Sabará Group was previously considered to be part of the Piracicaba Group (Simmons, 1968), but Renger et al. (1994) later proposed that the Sabará rocks should be elevated to the status of a group. The Cercadinho Formation is composed mainly of ferruginous quartzite and conglomerates at its base, and also ferruginous phyllite and dolomitic phyllite (Simmons, 1968). Hematite is described in both the conglomerate matrix and in the quartzite. The Fêcho do Funil Formation is composed of phyllite, siltstone and dolomite (Simmons, 1968). The Taboões Formation is composed predominantly of quartzite, with argillaceous, silty and dolomitic layers in its base, in the gradational contact with the underlying unit (Simmons, 1968). The highly pure quartzite has trace amounts of sericite, specularite and other opaque minerals (Simmons, 1968). On the top of the Piracicaba Group, the Barreiro Formation consists of carbonaceous phyllites interbedded with dark purplish-reddish and brown phyllites.

The Sabará Group unconformably overlies the Piracicaba Group. The deposition of this group is considered to be related to the Rhyacian Event (Machado et al., 1996), consisting of a flysch sequence formed by metagraywacke, carbonaceous phyllite, metadiamicrites, metaconglomerates, and felsic to intermediate metavolcanic rocks (Dorr, 1969).

The Itacolomi Group (Dorr, 1969) is the youngest unit in Quadrilátero Ferrífero, resting unconformably on the

Minas Supergroup. It is interpreted as a molassic sequence composed of quartzite, metarkose and metaconglomerate, some of them containing clasts of iron formation.

## PREVIOUS GEOCHRONOLOGY OF THE QUADRILÁTERO FERRÍFERO

In the QF region, there are a great deal of data for the TTG (tonalite-trondhjemite-granodiorite) complexes and associated granitic intrusions (Machado et al., 1992; Machado and Carneiro, 1992; Noce, 1995; Teixeira et al., 1996; Noce et al., 1998; Noce et al., 2000; Seixas et al., 2012; Romano et al., 2013; Lana et al., 2013). The oldest period of crustal generation in the QF occurred between 3.2 – 2.8 Ga (Machado and Carneiro, 1992). Lana et al. (2013) subdivide this period in three different events of TTG magmatism: the Santa Bárbara Event (3.22 – 3.20 Ga), the Rio das Velhas Event I (2.93 – 2.90 Ga) and the Rio das Velhas Event II (2.80 – 2.77 Ga).

Between 2.86 and 2.6 Ga, the basement was affected by tectonic-metamorphic events with migmatization and voluminous potassic granitic intrusions (Noce et al., 1998; Romano et al., 2013). Machado et al. (1992) obtained ages of 2.78 and 2.72 Ga for the emplacement of granitoids. Romano et al. (2013) indicated the period of 2.75 to 2.60 Ga for the intrusion of potassic granitoids, with the period 2.75 to 2.7 Ga being the most representative. A younger age of 2.35 Ga was found by Seixas et al. (2012) (U-Pb ID-TIMS in zircons from the Lagoa Dourada TTG suite), which was considered to be a time of continental crust production during the end of the Siderian.

The ages obtained for volcanic felsic rocks of the Rio das Velhas Supergroup (2.78 and 2.7 Ga, Machado et al., 1992) indicate that the greenstone belt volcanism was contemporaneous to the granitoid emplacement. Lobato et al. (2007) obtained an age of 2.67 Ga on hydrothermal monazite associated with gold mineralization in the Rio das Velhas Supergroup, indicating that the hydrothermal gold mineralization occurred during the latest stages of the greenstone belt evolution.

The geochronological record of the Minas Supergroup establishes the deposition of its units to be between 2600 and 2125 Ma (Figure 2). Using the zircon Pb-Pb dating method, Machado et al. (1996) dated detrital zircons from the Moeda Formation quartzite, obtaining ages between 3.26 and 2.61 Ga, and suggested that deposition started at 2.6 Ga. Hartman et al. (2006) obtained an U-Pb SHRIMP age of 2.58 Ga on detrital zircons from the same Moeda Formation quartzite.

The whole rock Pb-Pb dating in a weakly deformed stromatolitic limestone from the Gandarela Formation (Babinski et al., 1995) yielded an age of 2.42 Ga, which corresponds to the upper depositional limit of the Cauê

iron formations. Zircons from a metavolcanic layer within the Cauê iron formation provided an U-Pb ICP-MS age of 2.65 Ga (Cabral et al., 2012), implying an Archean age for the deposition of the iron formations, therefore older than the basal unit of the Minas Supergroup. Geochronological studies on monazite in hematite-martite hydrothermal veins, in the western portion of the Curral Range, indicate an U-Pb SHRIMP age of 2.03 Ga for the iron mineralization (Rosière et al., 2012).

Machado et al. (1996) obtained LA-ICPMS Pb-Pb ages on detrital zircons from a sample of quartz arenite, lower unit of the Piracicaba Group, Cercadinho Formation, and obtained an older population of zircons of 3.35 Ga and a younger population of 2.78 Ga, with a mode at 2.8 – 2.9 Ga. Babinski et al. (1995) obtained a whole rock Pb-Pb age of 2.1 Ga for deformed dolomitic lenses in the Fêcho do Funil Formation (Piracicaba Group), but this age was interpreted to be related to the metamorphism associated to the Rhyacian Event in the QF region. The age of this metamorphic event is supported by the geochronological data obtained for the upper stratigraphic units.

Zircons from metagraywackes from the Sabará Group were dated by the U-Pb method (Machado et al., 1992; Machado et al., 1996), providing ages of 2.16, 2.13 and 2.12 Ga. This set of ages indicates that the end of the deposition of the Minas Supergroup occurred around 2125 Ma. Quartzites from the Itacolomi Group were dated by Machado et al. (1996) using the zircon Pb-Pb age method, and produced an age of 2.06 Ga. According to Machado et al. (1996), the ages documented for the Sabará and Itacolomi Groups indicate that their sedimentation was related to a foreland basin associated with the Rhyacian Event.

## THE CERCADINHO FORMATION

For the present work, samples from the basal unit of the Piracicaba Group, the Cercadinho Formation, were collected in the western part of Serra do Curral (Figure 1). This region was chosen because the rock sections of the Piracicaba Group are thicker and better exposed (Simmons, 1968), and because western Serra do Curral is less deformed (Rosière et al., 2001).

The samples were collected in four different points of the ridge, at the base of the Cercadinho Formation, near the contact with the Cauê Formation. One of the samples (MUS-02) was taken exactly at the contact between these two formations (Figure 3B). The rocks consist of quartzite (Figure 3A) and conglomeratic quartzites, which are poorly sorted, varying from fine sand to pebble, containing lithic fragments (quartzites, Figure 3B and 3C) and muscovite. All samples contain iron oxides (probably

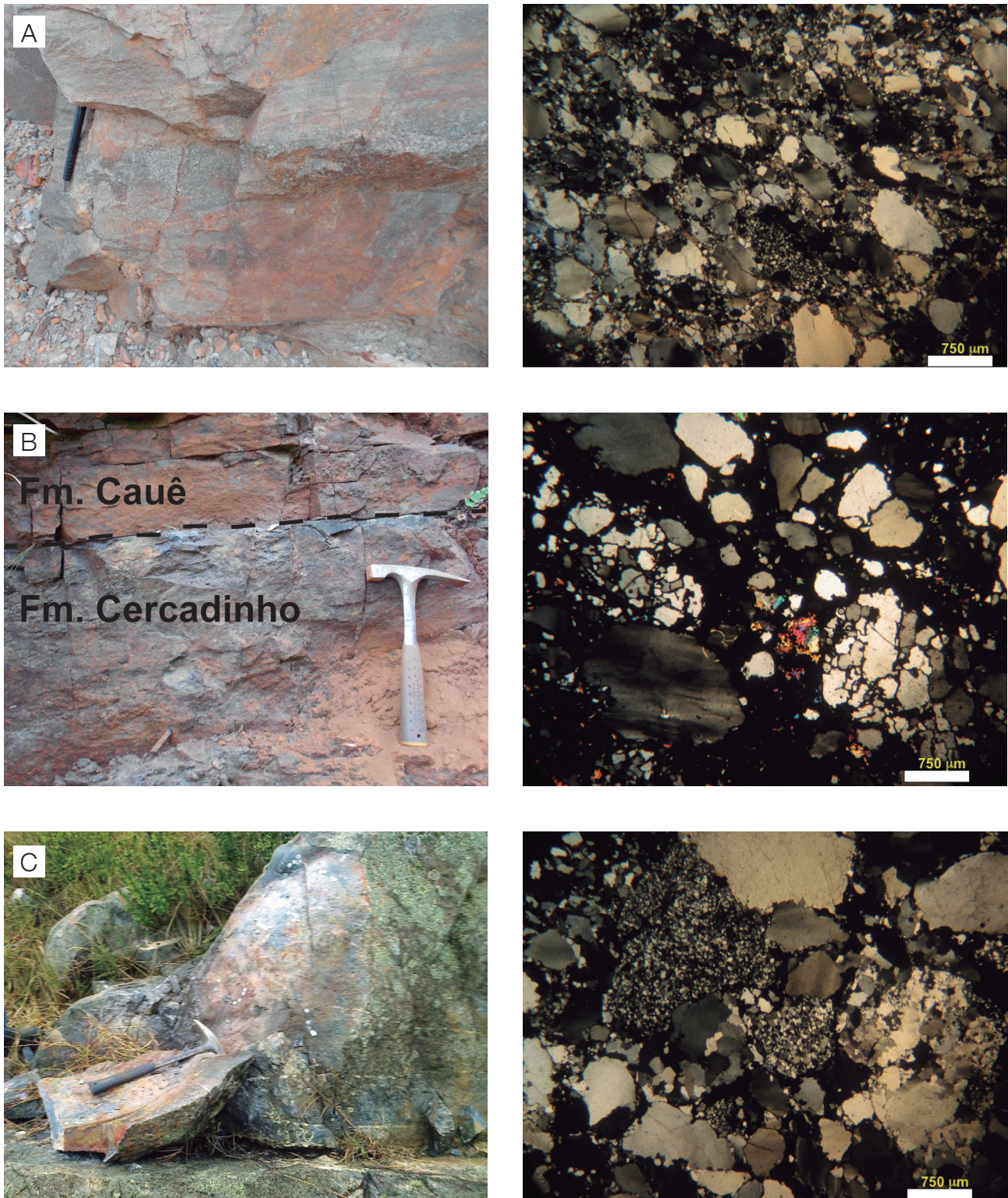
martite), which may be both disseminated or associated with quartz veins. The sample directly in contact with the Cauê Formation (Figure 3B) has a considerable contribution of iron oxide in its matrix.

## METHODS

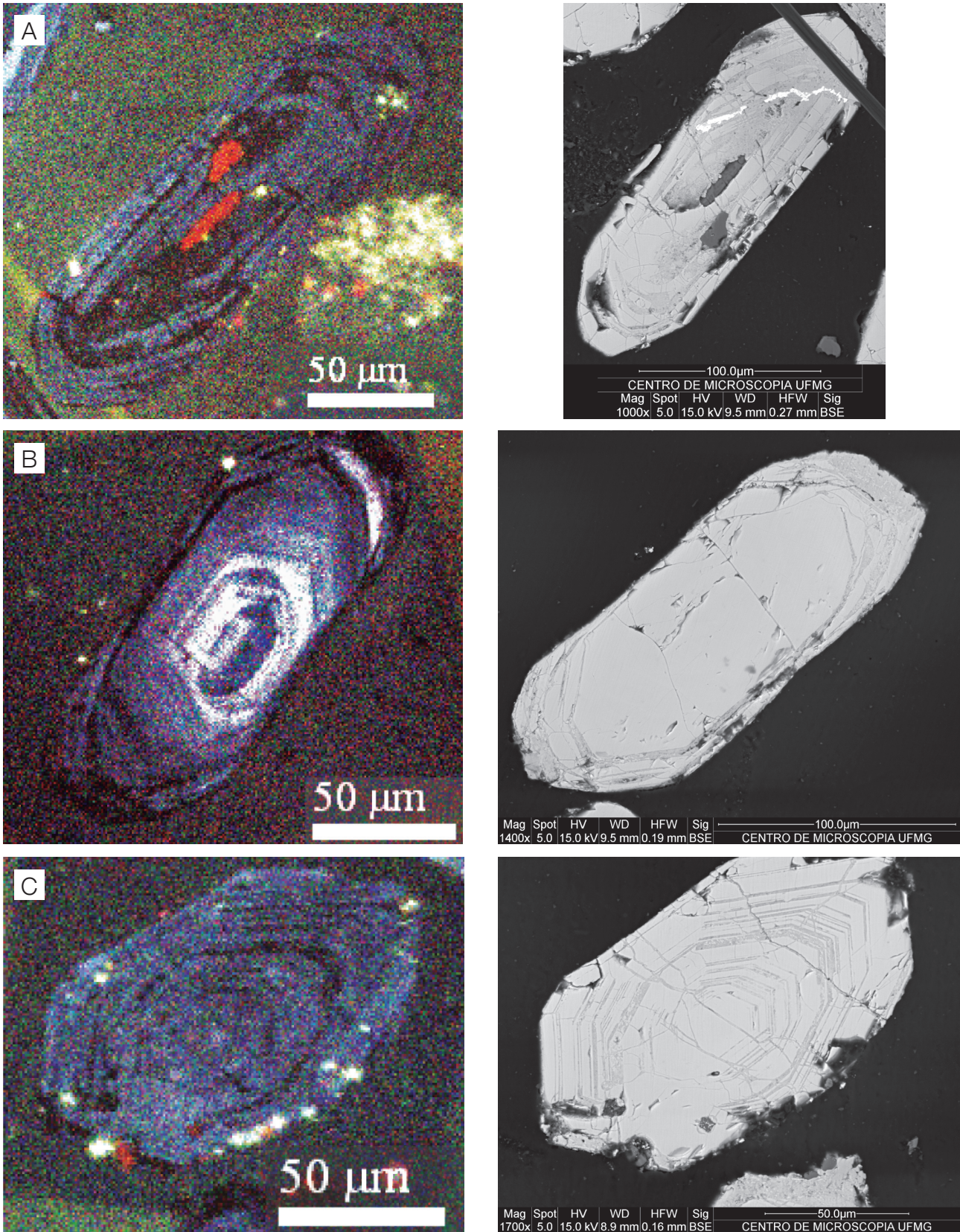
The samples were prepared in the Laboratory for Geochronology and Geochemistry (LOPAG), Geology Department of Universidade Federal de Ouro Preto, Brazil. About 20 kg of each of the four samples were processed for zircon extraction making use of conventional jaw crusher, milling, manual selecting, heavy liquids and magnetic separation. The zircons were hand-picked under a binocular microscope and mounted on 25 mm epoxy mounts. The final process consisted in the polish of their surfaces.

In order to observe the morphological characteristics and identify the zonation patterns in the zircon crystals and to have a guide for the geochronologic analysis, optical microscope, backscattered electron (BSE) and cathodoluminescence (CL) images of individual crystals were obtained for this work. The backscattered imaging (Figure 4) was performed in the Center of Microscopy of Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil (<http://www.microscopia.ufmg.br>), and was obtained on a scanning electron microscope (SEM) FEG Quanta 200 FEI. The cathodoluminescence images (Figure 4) were obtained at the Laboratory of Electronic Microscopy of the Geoscience Institute of the Universidade de Campinas (IG/UNICAMP) on a SEM LEO 430i, with a ChromaCL cathodoluminescence detector attached.

The LA-ICPMS analysis for U-Pb geochronology of detrital zircons was conducted in the Laboratory of Geochronology of Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais. The equipment is an Agilent 7700 Q-ICP-MS and a 213 nm New Wave laser. The operating conditions were optimized to provide maximum sensitivity for the high masses ( $^{207}\text{Pb}$  and  $^{238}\text{U}$ ) while inhibiting oxide formation ( $\text{ThO}^+/\text{Th}^+ < 1.0\%$ ). The standard and unknown zircons were ablated in small volume (tear-drop shape) sample cells, with an insert that holds one 25 mm diameter sample mount and a 7 mm diameter standard mount. Acquisitions consisted of a 20 s measurement of the gas blank, followed by 40 s measurements of U, Th and Pb signals during ablation, and a 30 s washout. Samples, standards and sample holders were acid-washed before being analyzed to remove possible surface Pb contamination. Laser ablations were performed at 40  $\mu\text{m}$  spot size, ~6-8 J/cm<sup>2</sup> fluence and 10 Hz repetition rate. Ablations occurred in a He carrier gas, and the resulting aerosol was



**Figure 3.** Outcrop pictures from the sampled locations and corresponding photomicrographies. (A) Sample of quartzite, with iron oxides in its matrix. (B and C) Poorly sorted conglomeratic quartzite, with iron oxides in the matrix. The sample in B was collect right in the contact with Cauê Formation. A: M-US-01; B: M-US-CM-02; C: M-US-CM-03.



**Figure 4.** Cathodoluminescence (left column) and corresponding backscattered images (right column) of some of the analyzed zircons. The grains are highly fractured, and show internal zoning and inclusions.

mixed with Ar prior to introduction into the ICP-MS via 4 mm Tygontubing (pre-cleaned with 1% ultra-pure nitric acid). Integration times were 15 ms for  $^{206}\text{Pb}$ ; 40 ms for  $^{207}\text{Pb}$  and 10 ms for  $^{208}\text{Pb}$ ;  $^{204}\text{Pb}+\text{Hg}$ ;  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ .

The relevant isotopic ratios ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ , where  $^{235}\text{U}$  was calculated from  $^{238}\text{U}$  counts via the natural abundance ratio  $^{235}\text{U} = ^{238}\text{U}/137.88$ ) have been calculated using the data reduction software Glitter (Van Achterbergh et al., 2001). Individual isotopic ratios were displayed in time-resolved mode. For this laser system, isotopic ratios generated during the first 5s of each analysis were discarded. The integration window for the remainder of each analysis was chosen so as to maximize concordance and to exclude signal segments that were related to zones of Pb loss (e.g. fractures), high common Pb (as recognized by  $^{204}\text{Pb}+\text{Hg}$  counts markedly higher than the high background caused by  $^{204}\text{Hg}$  contamination) or Pb inheritance. Instrumental drift was corrected against the zircon standard using linear interpolative fits. Calibrations were based on six or more analyses of the standard (6 - 8 analyses of unknowns bracketed between 2 - 3 analyses of standards). Common  $^{204}\text{Pb}$  was measured and compared against primary and secondary standards. No common lead correction was necessary given the low  $^{204}\text{Pb}$  content relative to primary standard GJ-1.

Two secondary standards were used during runs: Plesovice zircon ( $337 \pm 1$  Ma; Sláma et al., 2008) and M125 zircon ( $624 \pm 1$  Ma). Sixty-two analyses of Plesovice zircons gave a Concordia age of  $338 \pm 1$  Ma (mean  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{U}$  age =  $337 \pm 7$ ; mean  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  age =  $338 \pm 1$ ; mean  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  age =  $338 \pm 1$  Ma). Fifty-two analyses of the M125 zircon gave a Concordia age of  $526 \pm 1$  Ma (mean  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{U}$  age =  $525 \pm 7$ ; mean  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  age =  $526 \pm 1$ ; mean  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  age  $526 \pm 1$  Ma). The LA-ICPMS data were reduced using the ISO-PLOT program (Ludwig, 1999) with ages calculated and plotted on concordia diagrams using the IsoplotEx 2.46 program (Ludwig, 1999).

## RESULTS

The zircon grains found in all the samples are brown, translucent to opaque. They are stubby, in general with few elongated grains. The grains can be rounded to sub-rounded, but most of them show preserved prismatic shape (Figure 4), indicating less transport and a proximal source. The BSE and CL images show that the grains are characterized by oscillatory zoning (Figure 4), with some having older cores (Figures 6A, 6C and 6F). Inclusions are also observed (Figure 4A). The CL images show that some zircons have a higher luminescence in the core (Figure 4B). Because of their detrital nature, the zircon grains are highly fractured (Figure 4).

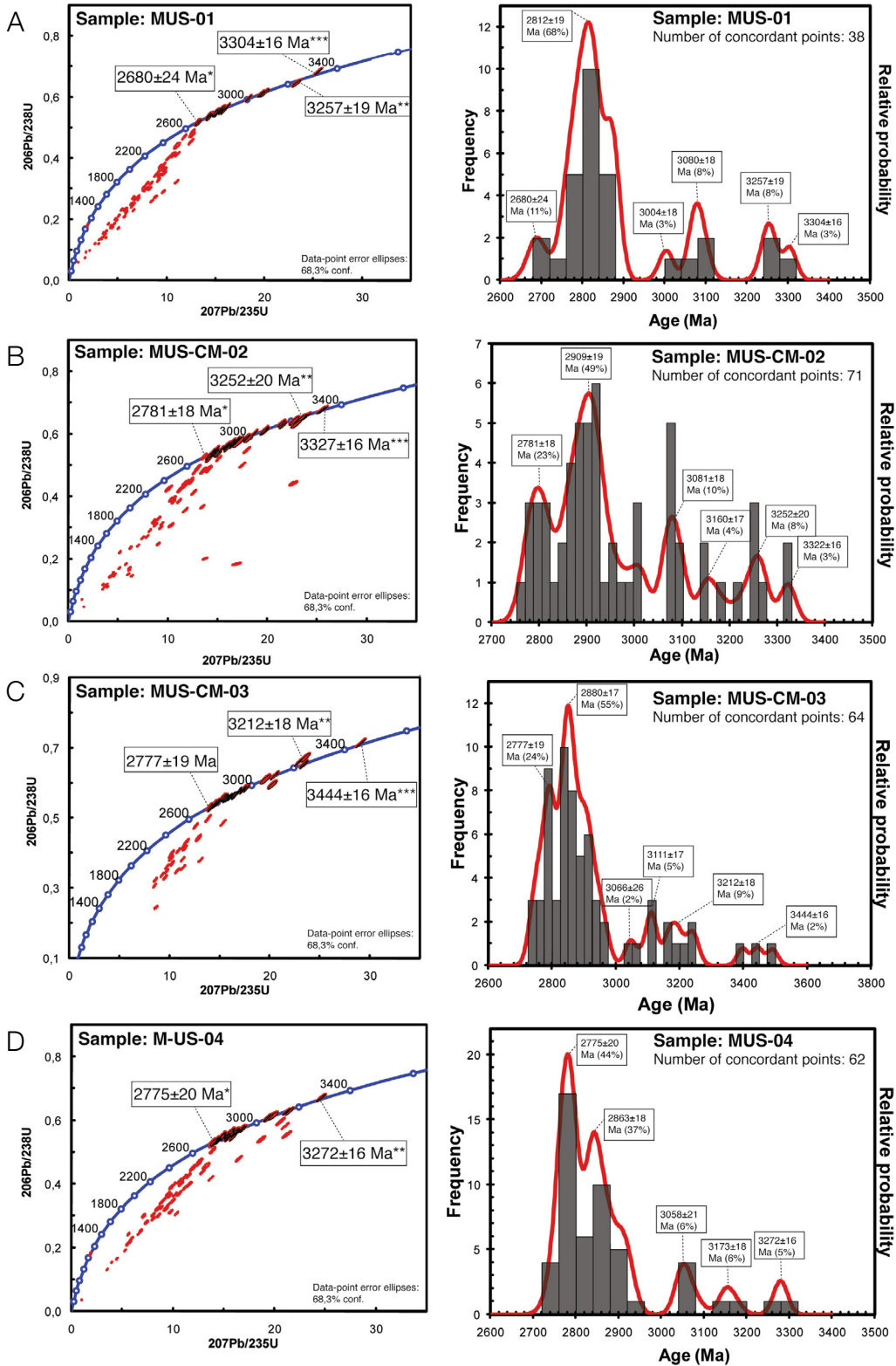
The results obtained through the LA-ICPMS analysis are shown as concordia diagrams and frequency histograms (Figure 5). The concordia diagrams show a considerable number of concordant ages. Table 1 shows the number of zircons, analytical points, concordant points, the ages of the youngest and oldest zircon populations, and age peaks (average age value of the most significant zircon population) for each sample. During the analyses, the most fractured zircon grains were avoided, as well as those that displayed inclusions and internal flaws. Some grains had more than one analytical spot, in order to verify the different ages between the core and the grain margin (Figure 6).

In general, the oldest zircon ages are Paleoproterozoic, placed between  $3212 \pm 18$  and  $3444 \pm 16$  Ma (Table 1, Figures 6A and 6B). The oldest ages correspond, in most cases, to the core of the zircon grains (Figures 6B and 6C). The youngest zircon population ages vary from  $2680 \pm 24$  to  $2781 \pm 18$  Ma (Neoproterozoic) (Table 1, Figure 6G). These ages are commonly registered in the overgrowth zones of older grains (Figure 6F). The peak of all ages is between  $2812 \pm 19$  and  $2909 \pm 19$  Ma (Figures 6B to 6F), indicating a major contribution of zircons from the Meso- to the Neoproterozoic.

The histogram of sample MUS-01 has six peaks of frequency (Figure 5A) and four zircon populations were identified. The oldest zircon population is formed by Paleoproterozoic zircons ( $3257 \pm 19$ ), and the oldest zircon is  $3304 \pm 16$  Ma. There are two populations of Neoproterozoic zircons ( $3080 \pm 18$  and  $2812 \pm 19$  Ma), with the last being the most significant zircon population of this sample. The youngest zircon population of this sample (and the youngest one among all the samples) has an average age of  $2680 \pm 24$  Ma, and it is formed by Neoproterozoic zircons.

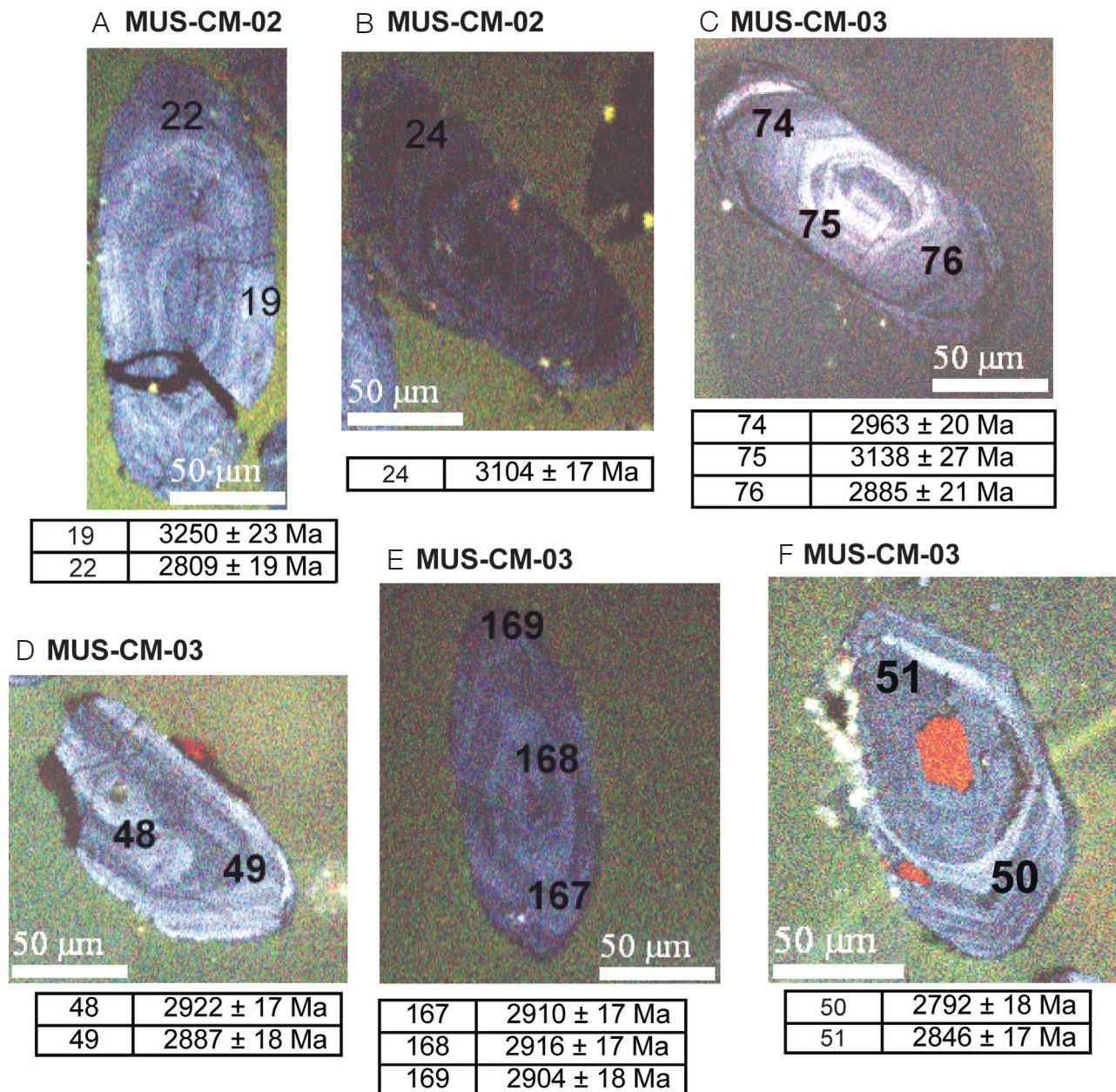
The frequency age histogram of sample MUS-CM-02 shows six peaks and five zircon populations (Figure 5B). The oldest zircon population is formed by Paleoproterozoic zircons ( $3252 \pm 20$  Ma), and the oldest dated zircon is  $3327 \pm 16$  Ma in age. Three zircon populations are from the Neoproterozoic ( $3160 \pm 17$ ,  $3081 \pm 18$  and  $2909 \pm 19$  Ma), the younger one being the most representative zircon population of the sample. The youngest zircon population ( $2781 \pm 18$  Ma) is close to the limit between Meso- and Neoproterozoic.

Sample MUS-CM-03 also has six peaks in its frequency histogram (Figure 5C) and four zircon populations. The oldest zircon population is of Paleoproterozoic age ( $3212 \pm 18$  Ma), and the oldest zircon is  $3444 \pm 17$  Ma, being the oldest zircon population among the samples (Figure 6A). The sample has two Neoproterozoic zircon populations ( $3111 \pm 17$  and  $2880 \pm 17$  Ma), the latter being the most representative one. The youngest zircon population is  $2777 \pm 19$  Ma in age, and it is formed by Neoproterozoic zircons.



\*Youngest zircon population, \*\*Oldest zircon population, \*\*\*Oldest zircon.

**Figure 5.** Concordia diagrams and frequency histograms (probability curve shown) of zircon ages obtained for the four samples. In the concordia diagrams, the youngest and oldest populations are indicated. In the frequency histograms, the zircon populations' ages are indicated in each peak of frequency. Supplementary data: Appendix 1; Appendix 2; Appendix 3; Appendix 4.



**Figure 6.** Examples of zircon crystals indicating where the analytical spots were located. The table below each image indicates the ages obtained for each one of these spots ( $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206} \pm 1\sigma$ ). (A) Paleoproterozoic zircon (core and overgrowth). (B) Paleoproterozoic core with Meso- to Neoproterozoic overgrowth. (C to E) Mesoproterozoic zircon core with younger overgrowths. (F) Mesoproterozoic zircon core with Neoproterozoic overgrowth. (G) Neoproterozoic zircon.

The histogram of sample MUS-04 has five peaks of frequency and five zircon populations. The oldest zircon population is of Paleoproterozoic age ( $3272 \pm 16$  Ma), and the oldest zircon is  $3343 \pm 18$  Ma. There are three populations of Mesoproterozoic age ( $3173 \pm 18$ ,  $3058 \pm 21$  and  $2863 \pm 18$  Ma). The Neoproterozoic zircon population of  $2775 \pm 20$  Ma is the youngest one in the sample, and is also the most representative one.

## DISCUSSION

The geochronological data obtained for this study indicate a maximum depositional age of about  $2680 \pm 24$  Ma (youngest zircon population) for the onset of deposition of the detrital Piracicaba Group sequence (Table 1).

The detrital, basal Moeda conglomerate and quartzite, yielded maximum ages of deposition of  $2606 \pm 47$  Ma and

2584 ± 10 Ma (Machado et al. (1996) and Hartman et al. (2006), respectively). The youngest zircon population obtained for the Cercadinho Formation in the present study, 2680 ± 24 Ma (Table 1), is about 74 million years older than those of the Moeda Formation. The peak ages are between 2812 ± 19 and 2909 ± 19 Ma (Table 1), and the oldest populations are between 3212 ± 18 and 3272 ± 16 Ma (Table 1). Comparing these results with the previous geochronological data for the Minas Supergroup sequence (Table 2), the aging of the source rocks for the youngest Piracicaba Group stratigraphic unit of the Minas Basin is clear.

These geochronological data justify some considerations concerning the rock sources for the Cercadinho Formation. The older zircon populations, with ages between 3252 and 3272 Ma may correspond to the

older period of TTG magmatism. These ages are even older than those reported by Machado and Carneiro (1992) (3.2 – 2.8 Ga). Comparing the results with the work of Lana et al. (2013) (Table 3), the zircon population of 3212 ± 18 Ma (Figure 5, Table 3) must have crystallized during the Santa Bárbara TTG magmatic event (3220 – 3200 Ma). Part of these grains experienced overgrowth during subsequent events, resulting in younger ages on their rims. Comparing the results with those of Lana et al. (2013), it can be concluded that the significant Mesoarchean populations, with ages between 2812 and 2909 Ma, suggest that the major contribution for the sediments of the Cercadinho Formation are sourced in the TTG rocks formed during the Rio das Velhas magmatic events (2930 – 2900 to 2770 Ma) (Table 3).

**Table 1.** Geochronological data obtained for the dated samples.

Sample	MUS-01	MUS-CM-02	MUS-CM-03	MUS-04
Number of zircons	119	205	149	423
Number of Analytic Points	104	122	110	108
Concordant Points	38	71	64	62
Youngest Zircon Population (Ma)*	2680 ± 24	2781 ± 18	2777 ± 19	2775 ± 20
Oldest Zircon Population (Ma)*	3257 ± 19	3252 ± 20	3212 ± 18	3272 ± 16
Peak of Ages (Ma)**	2812 ± 19	2909 ± 19	2880 ± 17	2775 ± 20
Peak of Ages Percentage (%)***	68	49	55	44

\*Average of Pb<sup>207</sup>/Pb<sup>206</sup> ± 1σ ages;

\*\*Average value of the most significant zircon population;

\*\*\*Percentage of concordant points in the most expressive zircon population.

**Table 2.** U-Pb and Pb-Pb depositional ages obtained for rocks from different stratigraphic units of Minas Supergroup and overlying units in different publications.

Stratigraphic unit	Geochronological data and dated rocks	
Itacolomi Group	2059 ± 58 Ma (Pb-Pb dating on detrital zircons from quartzites, Machado et al., 1996)	
Sabará Group	2125 ± 4 Ma (U-Pb dating on detrital zircons from metagraywackes, Machado et al., 1996)	
Cercadinho Formation	2680 ± 24Ma <sup>A</sup> 2775 ± 9 Ma (Pb-Pb dating on detrital zircons from quartz arenite, Machado et al., 1996)	2775 ± 20Ma <sup>D</sup> 2777 ± 19 Ma <sup>C</sup> 2781 ± 18Ma <sup>B</sup> (U-Pb dating on detrital zircons from quartzite and conglomeratic quartzite)
MINAS SUPERGROUP	2420 ± 19 Ma (Whole rock Pb-Pb dating in stromatolitic limestone, Babinski et al., 1995)	
Gandarela Formation		
Moeda Formation	2606 ± 47 Ma (Pb-Pb dating on detrital zircons from quartzite, Machado et al., 1996)	2584 ± 10 Ma (U-Pb dating on detrital zircons from quartzite, Hartman et al., 2006)

The results obtained in this work are indicated: <sup>A</sup>MUS-01; <sup>B</sup>MUS-CM-02; <sup>C</sup>MUS-CM-03; <sup>D</sup>MUS-04; Detrital zircons ages indicate maximum depositional age, and the whole rock age indicate depositional age.

**Table 3.** Comparison between the ages of different zircon populations obtained in this study and the magmatic events registered in the Quadrilátero Ferrífero.

Zircon Populations	Younger Zircon Populations (Ma)	Mesoarchean ages (Ma)	Zircon Population (Ma) in the SB event interval	Older Zircon Populations (Ma)
Cercadinho Formation (This study)	2680 ± 24 <sup>A</sup>	2812 ± 19 <sup>A</sup>	3212 ± 18 <sup>C</sup>	3272 ± 16 <sup>D</sup>
	2775 ± 20 <sup>D</sup>	2863 ± 18 <sup>D</sup>		3257 ± 19 <sup>A</sup>
	2777 ± 19 <sup>C</sup>	2880 ± 17 <sup>C</sup>		3252 ± 20 <sup>B</sup>
	2781 ± 18 <sup>B</sup>	2909 ± 19 <sup>B</sup>		
Santa Bárbara TTG Magmatic Event (Lana et al., 2013)			3220 – 3200	
Rio das Velhas Magmatic Event (Lana et al., 2013)	2930 – 2900 to 2770			
Intrusive Potassic Granitoids (Romano et al., 2013)	2750 – 2700			
Felsic Volcanism (Rio das Velhas Sg.) (Machado et al., 1992)	2776 – 2772			

<sup>A</sup>MUS-01, <sup>B</sup>MUS-CM-02, <sup>C</sup>MUS-CM-03, <sup>D</sup>MUS-04.

Younger zircon populations between 2680 ± 24 and 2781 ± 18 Ma for the Cercadinho Formation are within the range of ages of the younger Archean magmatism recorded in the QF area (Machado et al., 1992; Romano et al., 2013) (Table 3), which generated intrusive potassic granitoids (2750 – 2700 Ma, Romano et al., 2013). Another possible source for these younger zircons are felsic volcanic rocks from the Rio das Velhas Supergroup, which yielded ages of 2776 ± 23/-10 Ma and 2772 ± 2 Ma (Machado et al., 1992).

Finally, the results obtained in this work indicate a maximum age of deposition for the Cercadinho Formation in ca. 95 Ma, younger than previously verified by Machado et al. (1996) (2775 ± 9 Ma). The peak of ages between 2800 and 2900 Ma in Machado et al. (1996) coincides with those obtained in this work, and the older zircon ages of 3353 ± 276 Ma fall in the interval of 3212 ± 18 to 3444 ± 11 Ma obtained in this study.

## CONCLUSIONS

The geochronological analysis of detrital zircons from the Cercadinho Formation has indicated that:

- All zircon grains analyzed are inherited from Archean sources;
- Although the Piracicaba Group is stratigraphically above the Caraça and Itabira Groups, the present data indicate a maximum age of deposition of the base of the Piracicaba Group at 2680 ± 24 Ma, 95 Ma younger than previous data obtained by Machado et al. (1996) by Pb-Pb in detrital zircons (2775 ± 9 Ma).

- The Cercadinho Formation rocks have a considerable contribution of Paleoproterozoic zircons, frequently in the core of younger zircons, and were generated in earlier TTG magmatic events;
- The major contribution of zircons for these rocks are from TTG rocks generated between the Mesoarchean to its limit with the Neoproterozoic (2.9 – 2.8 Ga), indicating an aging for the source rocks of the upper stratigraphic units, as the younger Rio das Velhas magmatic unit sources were exhumed;
- Due to the older ages obtained for the upper units, the age of the Cercadinho Formation does not provide a conclusive understanding regarding the stratigraphic stacking of the Minas Supergroup, neither does it add information about the depositional age of the Cauê banded iron formations.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Leandro Amorim (USIMINAS), for allowing the sampling in the mining areas; the Center of Microscopy of UFMG and the Laboratory of Electronic Microscopy of IG/UNICAMP, for the zircons imaging; and the Geochronology Laboratory from UFOP for the geochronological analysis. The authors would also like to thank Fernando Alkmim, Carlos Alberto Rosière, and Fabrício Caxito, for his reviewing of the text. This material is based on work supported by FAPEMIG/CNPq under grant numbers FAPEMIG/VALE-RDP-00067-10 and FAPEMIG-APQ 03943-10.

## REFERENCES

- Alkmim, F., Marshak, S. (1998). Transamazonian orogeny in the southern São Francisco cráton region, Minas Gerais, Brazil: evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. *Precambrian Research* 90, 29-58.
- Alkmim, F. F. (2004). O que faz de um cráton um cráton? O Cráton do São Francisco e as revelações Almeidianas ao delimitá-lo. In: V. Mantesso-Neto, A. Bartorelli, C. D. R. Carneiro, B. B. Brito-Neves (Eds.), *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida* (17-35). São Paulo: Beca.
- Almeida, F. F. M. (1977). O Cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências*, 7, 349-364.
- Babinski, M., Chemale Jr., F., Van Schumus, W. R. (1995). The Pb/Pb age of the Minas Supergroup carbonate rocks, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Precambrian Research*, 72, 235-245.
- Cabral, A. R., Zeh, A., Koglin, N., Gomes Jr., A. A. S., Viana, D. J., Lehmann, B. (2012). Dating the Itabira iron formation, Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais, Brazil, at 2.65 Ga: depositional U Pb age of zircon from a metavolcanic layer. *Precambrian Research*, 204-205, 40-45.
- Chemale Jr., F., Rosière, C. A., Endo, I. (1994). The tectonic evolution of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research*, 65, 25-54.
- Dorr, J. N. 2nd. (1969). Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. *U.S. Geological Survey Professional Paper*, 641-A, 1-110.
- Fedo, C. M., Sircombe, K. N., Rainbird, R. H. (2003). Detrital zircon analysis of the sedimentary record. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 277-303.
- Hartmann, L. A., Endo, I., Suita, M. T. F., Santos, J. O. S., Frantz, J. C., Carneiro, M. A., Mcnaughton, N. J., Barley, M. E. (2006). Provenance and age delimitation of Quadrilátero Ferrífero sandstones based on zircon U Pb isotopes. *Journal of South American Earth Sciences*, 20, 273-285.
- Herz, N. (1978). Metamorphic rocks of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *U.S. Geological Survey Professional Paper*, 641-C, 1-81.
- Košler, J., Fonneland, H., Sylvester, P., Tubrett, M., Pedersen, R. B. (2002). U-Pb dating of detrital zircons for sediment provenance studies - a comparison of laser ablation ICPMS and SIMS techniques. *Chemical Geology*, 182, 605-618.
- Lana, C., Alkmim, F. F., Armstrong, R., Sholz, R., Romano, R., Nalini Jr, H. A. (2013). The ancestry and magmatic evolution of Archean TTG rocks of the Quadrilátero Ferrífero province, southeast Brazil. *Precambrian Research*, 230, 1-30.
- Lobato, L. M., Santos, J. O. C., Mcnaughton, N. J., Fletcher, I. R., Noce, C. M. (2007). U-Pb SHRIMP monazite ages of the giant Morro Velho and Cuiabá gold deposits, Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Ore Geology Reviews*, 32, 674-680.
- Ludwig, K. R. (1999). Isoplot/Ex Version 2.00: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel, vol. 1a. *Berkeley Geochronological Center Spec. Publ.*
- Machado, N., Carneiro, M. A. (1992). U-Pb evidence of late Archean tectono-thermal activity in the southern São Francisco shield, Brazil. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 29, 2341-2346.
- Machado, N., Noce, C. M., Ladeira, E. A., Belo De Oliveira, O. A. (1992). U-Pb geochronology of Archean magmatism and Proterozoic metamorphism in the Quadrilátero Ferrífero, southern São Francisco craton, Brazil. *Geological Society of America Bulletin*, 104, 1221-1227.
- Machado, N., Schrank, A., Noce, C. M., Gauthier, G. (1996). Ages of detrital zircon from Archean Paleoproterozoic sequences: Implications for Greenstone Belt setting and evolution of a Transamazonian foreland basin in Quadrilátero Ferrífero, southeast Brazil. *Earth and Planetary Science Letters*, 141, 259-276.
- Marshak, S., Alkmim, F. F. (1989). Proterozoic contraction/extension tectonics of the southern São Francisco region, Minas Gerais, Brazil. *Tectonics*, 8, 555-571.
- Noce, C. M., Machado, N., Teixeira, W. (1998). U-Pb geochronology of gneisses and granitoids in the Quadrilátero Ferrífero (southern São Francisco craton): age constraints for Archean and Paleoproterozoic magmatism and metamorphism. *Revista Brasileira de Geociências*, 28(9), 5-102.

- Noce, C. M. (2000). Geochronology of the Quadrilátero Ferrífero: a review. *Geonomos*, 8, 15-23.
- Pires, F. R. M. 1995. Textural and mineralogical variations during the metamorphism of the Proterozoic Itabira Iron Formation in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 67, 77-105.
- Renger, F. E., Noce, C. M., Romano, A. W., Machado, N. (1994). Evolução sedimentar do Supergrupo Minas: 500 Ma de registro geológico no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. *Geonomos*, 2, 1-11.
- Romano, R., Lana, C., Alkmim, F. F., Stevens, G., Armstrong, R. (2013). Stabilization of the southern portion of the São Francisco craton, SE Brazil, through a long lived period of potassic magmatism. *Precambrian Research*, 224, 143-159.
- Rosière, C. A., Quade, H., Brokmeier, H. G., Jansen, E. M. (2001). Microstructures, textures and deformation mechanisms in hematite. *Journal of Structural Geology*, 23, 1429-1440.
- Rosière, C. A., Spier, C. A., Rios, F. J., Suckau, V. E. (2008). The itabirites of the Quadrilátero Ferrífero and related high-grade iron ore deposits: an overview. *Society of Economic Geologists Reviews*, 15, 223-254.
- Rosière, C. A., Sanglard, J. C. D., Santos, J. O. S., McNaughton, N., Fletcher, I. R., Suckau, V. E., Spier, C. A. (2012). Structural control and age of the high-grade iron ore of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. Soc. Econ. Geol., SEG Conference, Integrated Exploration and Ore Deposits. Lima, Peru.
- Seixas, L. A. R., David, J., Stevenson, R. (2012). Geochemistry, Nd isotopes and U-Pb geochronology of a 2350 Ma TTG suite, Minas Gerais, Brazil: Implications for the crustal evolution of the southern São Francisco craton. *Precambrian Research*, 196-197, 61-80.
- Simmons, G. C. (1968). Geology and Iron Deposits of the Western Serra do Curral, Minas Gerais, Brazil. *U.S. Geological Survey Professional Paper*, 341-G, 1-57.
- Sláma, J., Košler, J., Condon, D. J., Crowley, J. L., Gerdes, A., Hanchar, J. M., Horstwood, M. S. A., Morris, G. A., Nasdala, L., Norberg, N., Schaltegger, U., Schoene, B., Tubrett, M. N., Whitehouse, M. J. (2008). Plešovice zircon – a new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chemical Geology*, 249, 1-35.
- Teixeira, W., Carneiro, M. A., Noce, C. M., Machado, N., Sato, K., Taylor, P. N. (1996). Pb, Sr and Nd isotope constraints on the Archean evolution of gneissic granitoid complexes in the southern São Francisco craton, Brazil. *Precambrian Research*, 78, 151-164.
- Thomas, W. A. (2011). Detrital-zircon geochronology and sedimentary provenance. *Lithosphere*, 4, 304-308.
- Van Acherbergh, E., Ryan, C. G., Jackson, S. E., Griffin, W. L. (2001). Data reduction software for LA-ICP-MS: appendix. In: P. J. Sylvester (Ed.), *Laser Ablation-ICP-Mass Spectrometry in the Earth Sciences: Principles and Applications* (vol. 29, 239-243). Ottawa: Mineralog. Assoc. Canada (MAC) Short Course Series.

MUS- 01: Results of LA-ICP-MS U-Pb dating of detrital zircons from Cercadinho Formation (discordance <10%)																		
Ratios							Ages (Ma)						Ratios					
Spot	Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>206</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>206</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	rho	Disc. (%)
125	0.18125	0.00335	0.44146	0.00678	11,03234	0.20094	2664	30	2357	30	2526	17	11,03234	0.20094	0.44146	0.00678	0.843	7,2
83	0.1822	0.00194	0.46931	0.00568	11,7887	0.14561	2673	18	2481	25	2588	12	11,7887	0.14561	0.46931	0.00568	0.979	4,3
142	0.18367	0.00227	0.51937	0.00656	13,14833	0.18007	2686	20	2697	28	2690	13	13,14833	0.18007	0.51937	0.00656	0.922	0,2
165	0.18497	0.00329	0.51767	0.00773	13,20093	0.23464	2698	29	2689	33	2694	17	13,20093	0.23464	0.51767	0.00773	0.840	0,2
44	0.18856	0.00218	0.48721	0.00529	12,6642	0.14561	2730	19	2559	23	2655	11	12,6642	0.14561	0.48721	0.00529	0.944	3,8
110	0.19021	0.00222	0.47819	0.00559	12,542	0.1553	2744	19	2519	24	2646	12	12,542	0.1553	0.47819	0.00559	0.944	5,0
166	0.19146	0.00221	0.54197	0.00599	14,31019	0.16847	2755	19	2792	25	2771	11	14,31019	0.16847	0.54197	0.00599	0.938	0,8
101	0.19259	0.00223	0.47636	0.0051	12,64692	0.14447	2764	19	2511	22	2654	11	12,64692	0.14447	0.47636	0.0051	0.937	5,7
72	0.19322	0.00248	0.53708	0.00672	14,3013	0.1953	2770	21	2771	28	2770	13	14,3013	0.1953	0.53708	0.00672	0.916	0,0
49	0.1941	0.00236	0.53425	0.00596	14,29462	0.17183	2777	20	2759	25	2770	11	14,29462	0.17183	0.53425	0.00596	0.928	0,4
147	0.1942	0.00257	0.53673	0.00677	14,37133	0.19701	2778	22	2770	28	2775	13	14,37133	0.19701	0.53673	0.00677	0.920	0,2
167	0.19442	0.00221	0.53478	0.0056	14,33329	0.161	2780	18	2762	24	2772	11	14,33329	0.161	0.53478	0.0056	0.932	0,4
133	0.19657	0.00212	0.55324	0.00626	14,99459	0.17454	2798	18	2839	26	2815	11	14,99459	0.17454	0.55324	0.00626	0.972	0,8
162	0.19702	0.00241	0.54999	0.00621	14,9417	0.18392	2802	20	2825	26	2812	12	14,9417	0.18392	0.54999	0.00621	0.917	0,5
111	0.19778	0.00215	0.55077	0.00573	15,01709	0.163	2808	18	2828	24	2816	10	15,01709	0.163	0.55077	0.00573	0.958	0,4
176	0.19807	0.00241	0.54766	0.00603	14,95636	0.18221	2810	20	2815	25	2813	12	14,95636	0.18221	0.54766	0.00603	0.903	0,1
50	0.19854	0.00293	0.55292	0.00784	15,13593	0.23454	2814	24	2837	33	2824	15	15,13593	0.23454	0.55292	0.00784	0.915	0,5
45	0.19875	0.00246	0.5489	0.00673	15,0424	0.197	2816	20	2821	28	2818	12	15,0424	0.197	0.5489	0.00673	0.936	0,1
77	0.19895	0.0026	0.54852	0.00708	15,04161	0.20992	2818	21	2819	29	2818	13	15,04161	0.20992	0.54852	0.00708	0.924	0,0
41	0.19937	0.00216	0.45421	0.00564	12,48192	0.15833	2821	18	2414	25	2641	12	12,48192	0.15833	0.45421	0.00564	0.978	9,4
175	0.20015	0.00211	0.54751	0.00601	15,11052	0.16981	2827	17	2815	25	2822	11	15,11052	0.16981	0.54751	0.00601	0.976	0,3
160	0.2005	0.0021	0.54676	0.0061	15,11589	0.1719	2830	17	2812	25	2823	11	15,11589	0.1719	0.54676	0.0061	0.981	0,4
161	0.20091	0.00214	0.56028	0.00664	15,52083	0.18766	2834	17	2868	27	2848	12	15,52083	0.18766	0.56028	0.00664	0.980	0,7
53	0.20146	0.00294	0.56114	0.00829	15,58641	0.25022	2838	24	2871	34	2852	15	15,58641	0.25022	0.56114	0.00829	0.920	0,7
123	0.20273	0.00269	0.50543	0.00627	14,12764	0.19485	2848	21	2637	27	2758	13	14,12764	0.19485	0.50543	0.00627	0.899	4,6
58	0.2041	0.00215	0.55299	0.00582	15,56049	0.16709	2859	17	2838	24	2850	10	15,56049	0.16709	0.55299	0.00582	0.980	0,4
52	0.20539	0.00217	0.55882	0.0059	15,8239	0.17102	2870	17	2862	24	2866	10	15,8239	0.17102	0.55882	0.0059	0.976	0,2
127	0.20602	0.00218	0.57072	0.00608	16,21282	0.17734	2875	17	2911	25	2889	10	16,21282	0.17734	0.57072	0.00608	0.973	0,7
78	0.20629	0.00229	0.5558	0.00693	15,80494	0.20336	2877	18	2849	29	2865	12	15,80494	0.20336	0.5558	0.00693	0.969	0,6
124	0.20641	0.00219	0.55661	0.00655	15,84016	0.19076	2878	17	2853	27	2867	12	15,84016	0.19076	0.55661	0.00655	0.977	0,5

42	0.22315	0.00247	0.59735	0.00657	18,37678	0.2091	3004	18	3019	27	3010	11	18,37678	0.2091	0.59735	0.00657	0.9660	0,3
130	0.23248	0.0025	0.61248	0.00673	19,63482	0.22382	3069	17	3080	27	3074	11	19,63482	0.22382	0.61248	0.00673	0.9639	0,2
159	0.23407	0.00259	0.61196	0.0067	19,75348	0.22527	3080	18	3078	27	3079	11	19,75348	0.22527	0.61196	0.0067	0.9600	0,1
74	0.23583	0.0029	0.61553	0.00811	20,00631	0.27815	3092	19	3092	32	3092	13	20,00631	0.27815	0.61553	0.00811	0.9470	0,0
170	0.26093	0.00313	0.64802	0.00698	23,31024	0.27569	3252	19	3221	27	3240	12	23,31024	0.27569	0.64802	0.00698	0.9100	0,6
102	0.26115	0.00303	0.64606	0.00771	23,25785	0.29388	3254	18	3213	30	3238	12	23,25785	0.29388	0.64606	0.00771	0.9440	0,8
122	0.26302	0.00328	0.56828	0.0075	20,59937	0.29199	3265	19	2901	31	3120	14	20,59937	0.29199	0.56828	0.0075	0.9310	7,6
79	0.2697	0.00283	0.68568	0.00731	25,49848	0.2762	3304	16	3366	28	3328	11	25,49848	0.2762	0.68568	0.00731	0.9840	1,1

Discarded discordant data of LA-ICP-MS U-Pb dating of detrital zircons from Cercadinho Formation - M-US-01 (discordance >10%)																		
Ratios							Ages (Ma)							Ratios				
Spot	Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>206</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>206</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	rho	Disc. (%)
54	0.11407	0.00177	0.05965	0.00074	0,93814	0.01422	1865	28	374	4	672	7	0,93814	0.01422	0.05965	0.00074	0.8180	79,9
59	0.13408	0.00151	0.09276	0.00106	1,71426	0.02081	2152	20	572	6	1014	8	1,71426	0.02081	0.09276	0.00106	0.9410	77,3
84	0.156	0.00164	0.09788	0.00109	2,10542	0.02391	2413	18	602	6	1151	8	2,10542	0.02391	0.09788	0.00109	0.9800	91,1
171	0.15747	0.00179	0.18429	0.00192	4,00091	0.045	2429	19	1090	10	1634	9	4,00091	0.045	0.18429	0.00192	0.9260	49,9
132	0.15967	0.00174	0.07489	0.00086	1,64866	0.01957	2452	18	466	5	989	8	1,64866	0.01957	0.07489	0.00086	0.9670	112,5
55	0.16008	0.00174	0.12028	0.00127	2,65454	0.02919	2457	18	732	7	1316	8	2,65454	0.02919	0.12028	0.00127	0.9600	79,7
135	0.16359	0.00179	0.15505	0.00184	3,49713	0.04306	2493	18	929	10	1527	10	3,49713	0.04306	0.15505	0.00184	0.9630	64,3
168	0.16833	0.00207	0.13431	0.00172	3,11656	0.04352	2541	20	812	10	1437	11	3,11656	0.04352	0.13431	0.00172	0.9170	76,9
89	0.16859	0.00209	0.23213	0.00293	5,39467	0.07384	2544	21	1346	15	1884	12	5,39467	0.07384	0.23213	0.00293	0.9220	40,0
143	0.17061	0.00181	0.20152	0.00225	4,7408	0.05431	2564	18	1184	12	1775	10	4,7408	0.05431	0.20152	0.00225	0.9740	49,9
131	0.1712	0.00225	0.16173	0.00193	3,81788	0.05067	2569	22	966	11	1597	11	3,81788	0.05067	0.16173	0.00193	0.8990	65,2
75	0.17378	0.00185	0.17864	0.00199	4,27997	0.04881	2594	18	1060	11	1690	9	4,27997	0.04881	0.17864	0.00199	0.9760	59,5
23	0.17424	0.00198	0.14036	0.00146	3,37132	0.0372	2599	19	847	8	1498	9	3,37132	0.0372	0.14036	0.00146	0.9420	76,9
71	0.17426	0.00197	0.21181	0.00257	5,08819	0.06433	2599	19	1239	14	1834	11	5,08819	0.06433	0.21181	0.00257	0.9590	48,1
141	0.17573	0.00187	0.27145	0.00306	6,57726	0.07615	2613	18	1548	16	2056	10	6,57726	0.07615	0.27145	0.00306	0.9730	32,8
172	0.177	0.00193	0.15299	0.00159	3,73405	0.04093	2625	18	918	9	1579	9	3,73405	0.04093	0.15299	0.00159	0.9480	72,0
57	0.17743	0.00181	0.14498	0.00159	3,54685	0.03913	2629	17	873	9	1538	9	3,54685	0.03913	0.14498	0.00159	0.9940	76,2
145	0.17756	0.00194	0.13746	0.00155	3,36555	0.03957	2630	18	830	9	1496	9	3,36555	0.03957	0.13746	0.00155	0.9590	80,2
88	0.1784	0.00221	0.23263	0.00284	5,71976	0.07634	2638	20	1348	15	1934	12	5,71976	0.07634	0.23263	0.00284	0.9140	43,5
144	0.17959	0.00199	0.19713	0.00218	4,8816	0.05676	2649	18	1160	12	1799	10	4,8816	0.05676	0.19713	0.00218	0.9510	55,1
174	0.17969	0.00207	0.17311	0.00187	4,28935	0.05	2650	19	1029	10	1691	10	4,28935	0.05	0.17311	0.00187	0.9260	64,3

86	0.18055	0.00275	0.17615	0.00228	4,38548	0.06527	2658	25	1046	13	1710	12	4,38548	0.06527	0.17615	0.00228	0.8690	63,5
24	0.18107	0.00207	0.18593	0.00194	4,64043	0.05139	2663	19	1099	11	1757	9	4,64043	0.05139	0.18593	0.00194	0.9420	59,8
136	0.1812	0.00199	0.23482	0.00244	5,86653	0.06422	2664	18	1360	13	1956	10	5,86653	0.06422	0.23482	0.00244	0.9490	43,9
56	0.18175	0.00201	0.30615	0.00352	7,67044	0.09171	2669	18	1722	17	2193	11	7,67044	0.09171	0.30615	0.00352	0.9610	27,4
33	0.18179	0.0025	0.3732	0.00457	9,35293	0.12809	2669	23	2045	21	2373	13	9,35293	0.12809	0.3732	0.00457	0.8940	16,1
21	0.18179	0.00196	0.12112	0.00131	3,03606	0.03399	2669	18	737	8	1417	9	3,03606	0.03399	0.12112	0.00131	0.9660	92,2
163	0.18239	0.00196	0.31847	0.0036	8,00907	0.0936	2675	18	1782	18	2232	11	8,00907	0.0936	0.31847	0.0036	0.9670	25,2
73	0.18375	0.00212	0.40089	0.00496	10,15475	0.13206	2687	19	2173	23	2449	12	10,15475	0.13206	0.40089	0.00496	0.9510	12,7
25	0.18458	0.00214	0.26727	0.00341	6,79984	0.09041	2695	19	1527	17	2086	12	6,79984	0.09041	0.26727	0.00341	0.9590	36,6
31	0.18473	0.00236	0.25073	0.00272	6,38649	0.078	2696	21	1442	14	2030	11	6,38649	0.078	0.25073	0.00272	0.8880	40,8
29	0.18478	0.00199	0.22818	0.00234	5,81246	0.06181	2696	18	1325	12	1948	9	5,81246	0.06181	0.22818	0.00234	0.9640	47,0
140	0.18523	0.00191	0.2662	0.00293	6,79889	0.07578	2700	17	1522	15	2086	10	6,79889	0.07578	0.2662	0.00293	0.9870	37,1
173	0.18524	0.00209	0.17388	0.00182	4,44102	0.05	2700	19	1033	10	1720	9	4,44102	0.05	0.17388	0.00182	0.9290	66,4
76	0.18525	0.00201	0.37917	0.0041	9,68487	0.10898	2700	18	2072	19	2405	10	9,68487	0.10898	0.37917	0.0041	0.9600	16,1
139	0.18561	0.00229	0.29988	0.00352	7,67514	0.09732	2704	20	1691	17	2194	11	7,67514	0.09732	0.29988	0.00352	0.9250	29,8
32	0.18614	0.00228	0.41302	0.00461	10,5977	0.12735	2708	20	2229	21	2489	11	10,5977	0.12735	0.41302	0.00461	0.9280	11,7
40	0.1863	0.00202	0.34475	0.00361	8,85481	0.09612	2710	18	1910	17	2323	10	8,85481	0.09612	0.34475	0.00361	0.9640	21,7
126	0.1867	0.00218	0.35282	0.00397	9,08308	0.10906	2713	19	1948	19	2346	11	9,08308	0.10906	0.35282	0.00397	0.9370	20,4
90	0.18681	0.00201	0.27406	0.00325	7,05883	0.08584	2714	18	1561	16	2119	11	7,05883	0.08584	0.27406	0.00325	0.9750	35,7
106	0.18746	0.00222	0.22721	0.00245	5,87124	0.06935	2720	19	1320	13	1957	10	5,87124	0.06935	0.22721	0.00245	0.9120	48,3
164	0.18843	0.00237	0.41157	0.005	10,69374	0.14183	2729	21	2222	23	2497	12	10,69374	0.14183	0.41157	0.005	0.9150	12,4
27	0.18853	0.00198	0.29853	0.00328	7,75991	0.087	2729	17	1684	16	2204	10	7,75991	0.087	0.29853	0.00328	0.9790	30,9
51	0.19023	0.00227	0.29727	0.00337	7,79588	0.09507	2744	19	1678	17	2208	11	7,79588	0.09507	0.29727	0.00337	0.9290	31,6
85	0.19058	0.00214	0.36538	0.00452	9,59795	0.12386	2747	18	2008	21	2397	12	9,59795	0.12386	0.36538	0.00452	0.9580	19,4
30	0.19129	0.00234	0.31804	0.00353	8,38627	0.09991	2753	20	1780	17	2274	11	8,38627	0.09991	0.31804	0.00353	0.9310	27,7
128	0.1916	0.00198	0.22137	0.00242	5,84858	0.06471	2756	17	1289	13	1954	10	5,84858	0.06471	0.22137	0.00242	0.9880	51,5
134	0.19195	0.00208	0.30303	0.00328	8,02093	0.08996	2759	18	1706	16	2233	10	8,02093	0.08996	0.30303	0.00328	0.9650	30,9
60	0.19223	0.00196	0.24983	0.00273	6,62159	0.07287	2761	17	1438	14	2062	10	6,62159	0.07287	0.24983	0.00273	0.9920	43,4
61	0.19299	0.00197	0.26671	0.00291	7,09701	0.07794	2768	17	1524	15	2124	10	7,09701	0.07794	0.26671	0.00291	0.9930	39,3
148	0.19305	0.0021	0.24256	0.00257	6,45688	0.07115	2768	18	1400	13	2040	10	6,45688	0.07115	0.24256	0.00257	0.9610	45,7
28	0.1947	0.0021	0.41305	0.00478	11,08589	0.13185	2782	18	2229	22	2530	11	11,08589	0.13185	0.41305	0.00478	0.9730	13,5
22	0.19509	0.00212	0.14029	0.00161	3,77206	0.04485	2786	18	846	9	1587	10	3,77206	0.04485	0.14029	0.00161	0.9650	87,5
107	0.19573	0.00233	0.3436	0.00446	9,26867	0.12596	2791	19	1904	21	2365	12	9,26867	0.12596	0.3436	0.00446	0.9550	24,2
121	0.19585	0.00216	0.36323	0.00432	9,80784	0.12099	2792	18	1998	20	2417	11	9,80784	0.12099	0.36323	0.00432	0.9640	21,0

105	0.19633	0.00249	0.20983	0.00236	5,68049	0.07126	2796	21	1228	13	1928	11	5,68049	0.07126	0.20983	0.00236	0.8961	57,0
104	0.19872	0.00233	0.30121	0.00355	8,25034	0.1045	2816	19	1697	18	2259	11	8,25034	0.1045	0.30121	0.00355	0.9304	33,1
103	0.20069	0.0026	0.351	0.00464	9,7109	0.14153	2832	21	1939	22	2408	13	9,7109	0.14153	0.351	0.00464	0.9071	24,1
87	0.20231	0.00223	0.32845	0.00409	9,15974	0.11787	2845	18	1831	20	2354	12	9,15974	0.11787	0.32845	0.00409	0.9671	28,6
26	0.20855	0.0023	0.22965	0.00256	6,60381	0.07676	2894	18	1333	13	2060	10	6,60381	0.07676	0.22965	0.00256	0.9591	54,6
138	0.21366	0.00228	0.17114	0.00194	5,0417	0.05876	2934	17	1018	11	1826	10	5,0417	0.05876	0.17114	0.00194	0.9721	79,3
109	0.23475	0.00289	0.27355	0.00302	8,85186	0.10765	3085	20	1559	15	2323	11	8,85186	0.10765	0.27355	0.00302	0.9071	49,0
169	0.23599	0.00251	0.26014	0.00276	8,46569	0.09289	3093	17	1491	14	2282	10	8,46569	0.09289	0.26014	0.00276	0.9661	53,1
108	0.24073	0.00276	0.29128	0.00305	9,6665	0.10779	3125	18	1648	15	2404	10	9,6665	0.10779	0.29128	0.00305	0.9391	45,9
137	0.24696	0.00265	0.32293	0.00376	10,99636	0.13196	3165	17	1804	18	2523	11	10,99636	0.13196	0.32293	0.00376	0.9701	39,8
146	0.36696	0.0085	0.53682	0.01176	27,1538	0.62223	3779	35	2770	49	3389	22	27,1538	0.62223	0.53682	0.01176	0.9561	22,3

MUS-CM- 02: Results of LA-ICP-MS U-Pb dating of detrital zircons from Cercadinho Formation (discordance <10%)																		
Ratios							Ages (Ma)						Ratios					
Spot	Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>206</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>206</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	rho	Disc. (%)
103	0.17053	0.00205	0.42354	0.0053	9,95636	0.13451	2563	20	2277	24	2431	12	9,95636	0.13451	0.42354	0.0053	0.92624	6,8
102	0.1734	0.00183	0.42878	0.00448	10,25109	0.11007	2591	18	2300	20	2458	10	10,25109	0.11007	0.42878	0.00448	0.97307	6,8
69	0.18736	0.0024	0.52796	0.00638	13,63461	0.18028	2719	21	2733	27	2725	13	13,63461	0.18028	0.52796	0.00638	0.91393	0,3
98	0.19074	0.0021	0.44285	0.00465	11,6463	0.12813	2749	18	2363	21	2576	10	11,6463	0.12813	0.44285	0.00465	0.95440	9,0
132	0.19184	0.00239	0.49175	0.00622	13,00574	0.17842	2758	20	2578	27	2680	13	13,00574	0.17842	0.49175	0.00622	0.92201	4,0
168	0.19225	0.00212	0.479	0.00552	12,69703	0.15185	2762	18	2523	24	2657	11	12,69703	0.15185	0.479	0.00552	0.96358	5,3
144	0.19299	0.00227	0.53002	0.00663	14,10298	0.1873	2768	19	2742	28	2757	13	14,10298	0.1873	0.53002	0.00663	0.94187	0,6
56	0.19364	0.002	0.44484	0.00516	11,87623	0.13916	2773	17	2372	23	2595	11	11,87623	0.13916	0.44484	0.00516	0.98994	9,4
151	0.19374	0.00209	0.54466	0.00595	14,55031	0.1642	2774	18	2803	25	2786	11	14,55031	0.1642	0.54466	0.00595	0.96803	0,6
39	0.19462	0.00202	0.54404	0.00616	14,59731	0.1667	2782	17	2800	26	2789	11	14,59731	0.1667	0.54404	0.00616	0.99148	0,4
23	0.19497	0.00206	0.55387	0.00604	14,88634	0.16492	2785	17	2841	25	2808	11	14,88634	0.16492	0.55387	0.00604	0.98433	1,2
143	0.19625	0.00217	0.53825	0.00622	14,56492	0.17533	2795	18	2776	26	2787	11	14,56492	0.17533	0.53825	0.00622	0.95997	0,4
157	0.19627	0.00249	0.5205	0.0066	14,08408	0.19716	2795	21	2701	28	2755	13	14,08408	0.19716	0.5205	0.0066	0.90580	2,0
40	0.19728	0.00222	0.53834	0.00663	14,64298	0.18605	2804	18	2777	28	2792	12	14,64298	0.18605	0.53834	0.00663	0.96929	0,6
62	0.19752	0.00223	0.45279	0.0056	12,33066	0.15788	2806	18	2408	25	2630	12	12,33066	0.15788	0.45279	0.0056	0.96594	9,2
22	0.19789	0.00226	0.54439	0.00611	14,8511	0.17322	2809	19	2802	26	2806	11	14,8511	0.17322	0.54439	0.00611	0.96225	0,1
17	0.19815	0.00213	0.54344	0.00609	14,84366	0.16989	2811	17	2798	25	2805	11	14,84366	0.16989	0.54344	0.00609	0.97912	0,3
14	0.19823	0.00226	0.54061	0.00684	14,77451	0.19418	2812	19	2786	29	2801	13	14,77451	0.19418	0.54061	0.00684	0.96267	0,5
83	0.20055	0.0027	0.53996	0.00705	14,93197	0.2143	2831	22	2783	29	2811	14	14,93197	0.2143	0.53996	0.00705	0.90975	1,0
15	0.202	0.00227	0.55112	0.00693	15,34839	0.19851	2842	18	2830	29	2837	12	15,34839	0.19851	0.55112	0.00693	0.97222	0,3
93	0.20339	0.00241	0.53632	0.00689	15,0303	0.20399	2854	19	2768	29	2817	13	15,0303	0.20399	0.53632	0.00689	0.94657	1,8
85	0.20377	0.00291	0.48244	0.00665	13,55503	0.207	2857	23	2538	29	2719	14	13,55503	0.207	0.48244	0.00665	0.90262	7,1
16	0.2042	0.00211	0.56183	0.00637	15,81653	0.1806	2860	17	2874	26	2866	11	15,81653	0.1806	0.56183	0.00637	0.99295	0,3
71	0.20442	0.00215	0.5662	0.00615	15,95684	0.17616	2862	17	2892	25	2874	11	15,95684	0.17616	0.5662	0.00615	0.98388	0,6
20	0.20476	0.00266	0.56275	0.00718	15,88436	0.21614	2865	21	2878	30	2870	13	15,88436	0.21614	0.56275	0.00718	0.93765	0,3
70	0.20585	0.00214	0.5604	0.00642	15,904	0.18435	2873	17	2868	27	2871	11	15,904	0.18435	0.5604	0.00642	0.98832	0,1
177	0.20704	0.00218	0.57122	0.00636	16,30695	0.18584	2883	17	2913	26	2895	11	16,30695	0.18584	0.57122	0.00636	0.97698	0,6
76	0.2074	0.00264	0.57336	0.00666	16,39798	0.20775	2885	21	2922	27	2900	12	16,39798	0.20775	0.57336	0.00666	0.91684	0,7
164	0.20745	0.00226	0.57574	0.00624	16,46882	0.18533	2886	18	2931	26	2904	11	16,46882	0.18533	0.57574	0.00624	0.96310	0,9
145	0.20767	0.00228	0.57348	0.00642	16,42086	0.18939	2887	18	2922	26	2902	11	16,42086	0.18939	0.57348	0.00642	0.97063	0,7

78	0.20778	0.00238	0.5763	0.00647	16,50895	0.19305	2888	18	2934	26	2907	11	16,50895	0.19305	0.5763	0.00647	0.96007	0,9
158	0.20863	0.00239	0.55565	0.00694	15,97737	0.20993	2895	18	2849	29	2875	13	15,97737	0.20993	0.55565	0.00694	0.95058	0,9
94	0.2088	0.00274	0.48909	0.00634	14,08026	0.19738	2896	21	2567	27	2755	13	14,08026	0.19738	0.48909	0.00634	0.92471	7,3
84	0.20955	0.00217	0.56879	0.00609	16,43227	0.17829	2902	17	2903	25	2902	10	16,43227	0.17829	0.56879	0.00609	0.98681	0,0
72	0.20983	0.00216	0.57208	0.00638	16,55008	0.18584	2904	17	2916	26	2909	11	16,55008	0.18584	0.57208	0.00638	0.99317	0,3
73	0.20989	0.00216	0.56972	0.00635	16,48579	0.18499	2905	17	2907	26	2905	11	16,48579	0.18499	0.56972	0.00635	0.99328	0,0
86	0.21009	0.00226	0.52112	0.00587	15,0941	0.17512	2906	17	2704	25	2821	11	15,0941	0.17512	0.52112	0.00587	0.97089	4,3
41	0.21016	0.00282	0.57018	0.00778	16,52311	0.24094	2907	22	2909	32	2908	14	16,52311	0.24094	0.57018	0.00778	0.93572	0,0
33	0.2106	0.00235	0.48682	0.00615	14,13493	0.18087	2910	18	2557	27	2759	12	14,13493	0.18087	0.48682	0.00615	0.98726	7,9
77	0.21079	0.00217	0.58206	0.00649	16,91559	0.19001	2912	17	2957	26	2930	11	16,91559	0.19001	0.58206	0.00649	0.99263	0,9
92	0.21175	0.00221	0.56465	0.00627	16,48529	0.1858	2919	17	2886	26	2905	11	16,48529	0.1858	0.56465	0.00627	0.98523	0,7
31	0.21205	0.00226	0.57767	0.0062	16,88637	0.18505	2921	17	2939	25	2928	11	16,88637	0.18505	0.57767	0.0062	0.97939	0,4
30	0.21212	0.00234	0.5759	0.00619	16,84048	0.18786	2922	18	2932	25	2926	11	16,84048	0.18786	0.5759	0.00619	0.96352	0,2
119	0.21236	0.00272	0.58012	0.0073	16,98584	0.227	2924	21	2949	30	2934	13	16,98584	0.227	0.58012	0.0073	0.94159	0,5
68	0.21264	0.00242	0.57734	0.00679	16,92587	0.20551	2926	18	2938	28	2931	12	16,92587	0.20551	0.57734	0.00679	0.96862	0,2
142	0.21364	0.0024	0.58145	0.0064	17,12794	0.19641	2933	18	2955	26	2942	11	17,12794	0.19641	0.58145	0.0064	0.95986	0,4
43	0.21532	0.00437	0.57525	0.01084	17,07878	0.36032	2946	32	2929	44	2939	20	17,07878	0.36032	0.57525	0.01084	0.89318	0,3
122	0.21591	0.00238	0.5777	0.00633	17,19822	0.19508	2951	18	2939	26	2946	11	17,19822	0.19508	0.5777	0.00633	0.96598	0,2
74	0.21753	0.00273	0.57725	0.0071	17,31293	0.22627	2963	20	2938	29	2952	13	17,31293	0.22627	0.57725	0.0071	0.94110	0,5
136	0.2201	0.00242	0.58938	0.00722	17,88242	0.22747	2981	18	2987	29	2983	12	17,88242	0.22747	0.58938	0.00722	0.96303	0,1
42	0.22402	0.0035	0.58698	0.0086	18,12631	0.29056	3010	25	2977	35	2997	15	18,12631	0.29056	0.58698	0.0086	0.91400	0,6
118	0.22414	0.00265	0.58804	0.00652	18,17095	0.21766	3011	19	2982	26	2999	12	18,17095	0.21766	0.58804	0.00652	0.92563	0,6
63	0.22434	0.00234	0.60411	0.00681	18,68481	0.21281	3012	17	3046	27	3026	11	18,68481	0.21281	0.60411	0.00681	0.98975	0,7
64	0.23232	0.00239	0.61587	0.00703	19,72619	0.22664	3068	16	3094	28	3078	11	19,72619	0.22664	0.61587	0.00703	0.99351	0,5
65	0.23283	0.00238	0.61347	0.00678	19,69211	0.21873	3072	16	3084	27	3076	11	19,69211	0.21873	0.61347	0.00678	0.99499	0,2
149	0.23336	0.00269	0.6098	0.00662	19,62207	0.22597	3075	18	3069	27	3073	11	19,62207	0.22597	0.6098	0.00662	0.94268	0,1
59	0.23388	0.00328	0.61178	0.00843	19,72298	0.29373	3079	22	3077	34	3078	14	19,72298	0.29373	0.61178	0.00843	0.92524	0,0
161	0.2341	0.00271	0.61097	0.00772	19,69379	0.26051	3080	18	3074	31	3076	13	19,69379	0.26051	0.61097	0.00772	0.95521	0,1
160	0.23582	0.00246	0.60986	0.00667	19,82983	0.221	3092	17	3069	27	3083	11	19,82983	0.221	0.60986	0.00667	0.98134	0,4
162	0.237	0.0026	0.54851	0.00632	17,92441	0.21504	3100	17	2819	26	2986	12	17,92441	0.21504	0.54851	0.00632	0.96041	5,9
116	0.2444	0.00273	0.63502	0.00733	21,39705	0.25715	3149	18	3169	29	3157	12	21,39705	0.25715	0.63502	0.00733	0.96047	0,4
57	0.24495	0.0026	0.63632	0.00702	21,48865	0.24028	3152	17	3175	28	3161	11	21,48865	0.24028	0.63632	0.00702	0.98662	0,4
37	0.24896	0.00281	0.62913	0.00708	21,59331	0.25042	3178	18	3146	28	3166	11	21,59331	0.25042	0.62913	0.00708	0.97038	0,6
166	0.2555	0.00353	0.6442	0.00873	22,69693	0.33337	3219	22	3206	34	3214	14	22,69693	0.33337	0.6442	0.00873	0.92264	0,3

19	0.2606	0.0038	0.64832	0.01009	23,28975	0.37673	3250	23	3222	39	3239	16	23,28975	0.37673	0.64832	0.01009	0.96213	0,5
60	0.26151	0.00322	0.65083	0.00819	23,46289	0.30949	3256	19	3231	32	3246	13	23,46289	0.30949	0.65083	0.00819	0.95400	0,5
32	0.26161	0.00299	0.65316	0.00817	23,55935	0.30212	3256	18	3241	32	3250	12	23,55935	0.30212	0.65316	0.00817	0.97540	0,3
165	0.2626	0.00344	0.63247	0.00842	22,89357	0.33332	3262	20	3159	33	3222	14	22,89357	0.33332	0.63247	0.00842	0.91437	2,0
58	0.26357	0.00275	0.6589	0.00777	23,94359	0.28461	3268	16	3263	30	3266	12	23,94359	0.28461	0.6589	0.00777	0.99206	0,1
91	0.27196	0.00287	0.67691	0.00754	25,38018	0.28751	3317	16	3333	29	3323	11	25,38018	0.28751	0.67691	0.00754	0.98329	0,3
90	0.27355	0.00279	0.67957	0.00754	25,62937	0.28617	3327	16	3343	29	3333	11	25,62937	0.28617	0.67957	0.00754	0.99369	0,3

MUS-CM- 02: Discarded discordant data of LA-ICP-MS U-Pb dating of detrital zircons from Cercadinho Formation (discordance >10%)																		
Ratios							Ages (Ma)						Ratios					
Spot	Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>206</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>206</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	rho	Disc. (%)
106	0.1999	0.00224	0.44706	0.00532	12,32233	0.15275	2825	18	2382	24	2629	12	12,32233	0.15275	0.44706	0.00532	0.95996	10,4
34	0.19552	0.0024	0.43449	0.00512	11,71205	0.14825	2789	20	2326	23	2582	12	11,71205	0.14825	0.43449	0.00512	0.93095	11,0
61	0.20165	0.00215	0.44425	0.00551	12,34321	0.14558	2840	17	2370	25	2631	11	12,34321	0.14558	0.44425	0.00551	10.515	11,0
97	0.19295	0.00309	0.42173	0.00567	11,21831	0.17303	2767	26	2268	26	2541	14	11,21831	0.17303	0.42173	0.00567	0.87167	12,0
179	0.2534	0.00265	0.50026	0.00555	17,47911	0.19795	3206	16	2615	24	2962	11	17,47911	0.19795	0.50026	0.00555	0.97962	13,3
99	0.19119	0.00201	0.39004	0.00425	10,2812	0.11452	2752	17	2123	20	2460	10	10,2812	0.11452	0.39004	0.00425	0.97823	15,9
150	0.19446	0.00236	0.39419	0.00484	10,57017	0.14062	2780	20	2142	22	2486	12	10,57017	0.14062	0.39419	0.00484	0.92294	16,1
123	0.19625	0.00256	0.38908	0.00446	10,52955	0.13417	2795	21	2119	21	2483	12	10,52955	0.13417	0.38908	0.00446	0.89960	17,2
104	0.22118	0.00251	0.41289	0.00516	12,58624	0.16469	2989	18	2228	24	2649	12	12,58624	0.16469	0.41289	0.00516	0.95508	18,9
36	0.20028	0.00209	0.38283	0.00412	10,57041	0.1152	2829	17	2090	19	2486	10	10,57041	0.1152	0.38283	0.00412	0.98748	19,0
110	0.20937	0.00235	0.38602	0.00415	11,14359	0.12575	2901	18	2104	19	2535	11	11,14359	0.12575	0.38602	0.00415	0.95269	20,5
38	0.19346	0.00214	0.32114	0.00394	8,56555	0.10765	2772	18	1795	19	2293	11	8,56555	0.10765	0.32114	0.00394	0.97620	27,7
148	0.19952	0.00223	0.32906	0.00402	9,05025	0.11562	2822	18	1834	19	2343	12	9,05025	0.11562	0.32906	0.00402	0.95626	27,8
55	0.19602	0.00278	0.31927	0.00389	8,62825	0.11824	2793	23	1786	19	2300	12	8,62825	0.11824	0.31927	0.00389	0.88909	28,7
35	0.19778	0.00217	0.31632	0.0034	8,62445	0.09554	2808	18	1772	17	2299	10	8,62445	0.09554	0.31632	0.0034	0.97028	29,8
21	0.23891	0.00274	0.35657	0.00454	11,74528	0.15258	3113	18	1966	22	2584	12	11,74528	0.15258	0.35657	0.00454	0.98011	31,5
25	0.20485	0.00229	0.3103	0.00388	8,76287	0.1134	2865	18	1742	19	2314	12	8,76287	0.1134	0.3103	0.00388	0.96623	32,8
113	0.20516	0.00218	0.31061	0.00364	8,78642	0.1053	2868	17	1744	18	2316	11	8,78642	0.1053	0.31061	0.00364	0.97784	32,8
152	0.26627	0.00295	0.36685	0.00394	13,46787	0.15276	3284	17	2015	19	2713	11	13,46787	0.15276	0.36685	0.00394	0.94688	34,7
111	0.21771	0.00223	0.31257	0.0035	9,38212	0.10603	2964	16	1753	17	2376	10	9,38212	0.10603	0.31257	0.0035	0.99081	35,5
163	0.37071	0.00469	0.44196	0.00476	22,58781	0.27376	3794	19	2359	21	3209	12	22,58781	0.27376	0.44196	0.00476	0.88864	36,0
178	0.20408	0.00213	0.29102	0.00325	8,18891	0.0932	2859	17	1647	16	2252	10	8,18891	0.0932	0.29102	0.00325	0.98122	36,8

100	0.22365	0.00253	0.30138	0.00332	9,29188	0.10796	3007	18	1698	16	2367	11	9,29188	0.10796	0.30138	0.00332	0.94812	39,4
114	0.20237	0.00212	0.26788	0.00307	7,47355	0.08696	2845	17	1530	16	2170	10	7,47355	0.08696	0.26788	0.00307	0.98493	41,8
75	0.24277	0.0042	0.30813	0.00458	10,31423	0.16953	3138	27	1732	23	2463	15	10,31423	0.16953	0.30813	0.00458	0.90431	42,3
167	0.16938	0.00203	0.22208	0.0023	5,18656	0.05995	2552	20	1293	12	1850	10	5,18656	0.05995	0.22208	0.0023	0.89600	43,1
112	0.21083	0.00216	0.27199	0.00303	7,90641	0.08877	2912	16	1551	15	2220	10	7,90641	0.08877	0.27199	0.00303	0.99220	43,2
18	0.19152	0.0026	0.23663	0.00282	6,24714	0.08222	2755	22	1369	15	2011	12	6,24714	0.08222	0.23663	0.00282	0.90548	46,9
101	0.20945	0.00234	0.24301	0.00253	7,01744	0.07722	2901	18	1402	13	2114	10	7,01744	0.07722	0.24301	0.00253	0.94611	50,7
133	0.26388	0.00319	0.24785	0.00261	9,01655	0.10519	3270	19	1427	13	2340	11	9,01655	0.10519	0.24785	0.00261	0.90264	63,9
107	0.22933	0.00247	0.18349	0.00226	5,79664	0.07244	3047	17	1086	12	1946	11	5,79664	0.07244	0.18349	0.00226	0.98558	79,2
117	0.21771	0.00248	0.17051	0.00183	5,11819	0.05875	2964	18	1015	10	1839	10	5,11819	0.05875	0.17051	0.00183	0.93499	81,2
138	0.20987	0.00233	0.15589	0.00188	4,51008	0.05673	2905	18	934	11	1733	10	4,51008	0.05673	0.15589	0.00188	0.95876	85,5
131	0.21371	0.00247	0.14556	0.00166	4,28851	0.0521	2934	19	876	9	1691	10	4,28851	0.0521	0.14556	0.00166	0.93871	93,1
88	0.21113	0.0024	0.14335	0.00151	4,17245	0.04646	2914	18	864	8	1669	9	4,17245	0.04646	0.14335	0.00151	0.94600	93,2
105	0.22545	0.00232	0.15107	0.00168	4,69549	0.05287	3020	16	907	9	1766	9	4,69549	0.05287	0.15107	0.00168	0.98764	94,8
159	0.26093	0.00288	0.1708	0.00206	6,14384	0.07756	3252	17	1017	11	1997	11	6,14384	0.07756	0.1708	0.00206	0.95539	96,4
87	0.22751	0.00245	0.14594	0.00158	4,57767	0.05095	3035	17	878	9	1745	9	4,57767	0.05095	0.14594	0.00158	0.97270	98,7
146	0.1486	0.00227	0.06962	0.00084	1,35356	0.0179	2330	26	434	5	869	8	1,35356	0.0179	0.06962	0.00084	0.91236	100,3
135	0.19665	0.00232	0.11725	0.00141	3,1608	0.03784	2799	19	715	8	1448	9	3,1608	0.03784	0.11725	0.00141	10.045	102,5
89	0.26995	0.00319	0.16417	0.00185	6,10945	0.0736	3306	18	980	10	1992	11	6,10945	0.0736	0.16417	0.00185	0.93541	103,2
121	0.21417	0.00246	0.11801	0.00138	3,48461	0.04343	2937	18	719	8	1524	10	3,48461	0.04343	0.11801	0.00138	0.93826	111,9
120	0.28849	0.00309	0.1513	0.00182	6,01682	0.07449	3410	17	908	10	1978	11	6,01682	0.07449	0.1513	0.00182	0.97163	117,8
24	0.23761	0.00254	0.11784	0.00142	3,86053	0.04736	3104	17	718	8	1606	10	3,86053	0.04736	0.11784	0.00142	0.98226	123,6
137	0.23663	0.00254	0.11089	0.00131	3,61766	0.04415	3097	17	678	8	1553	10	3,61766	0.04415	0.11089	0.00131	0.96800	129,1
134	0.31708	0.0035	0.14613	0.00151	6,38887	0.06979	3556	17	879	9	2031	10	6,38887	0.06979	0.14613	0.00151	0.94595	131,0
115	0.4954	0.00571	0.20085	0.00244	13,7193	0.17611	4228	17	1180	13	2731	12	13,7193	0.17611	0.20085	0.00244	0.94638	131,4
147	0.24312	0.00293	0.10384	0.0013	3,46867	0.04478	3141	19	637	8	1520	10	3,46867	0.04478	0.10384	0.0013	0.96974	138,7
140	0.257	0.0031	0.11108	0.0014	3,93482	0.05357	3228	19	679	8	1621	11	3,93482	0.05357	0.11108	0.0014	0.92575	138,7
141	0.66667	0.01052	0.184	0.0026	16,90703	0.27308	4661	23	1089	14	2930	15	16,90703	0.27308	0.184	0.0026	0.87484	169,1
139	0.24312	0.00291	0.04662	0.00052	1,56265	0.01866	3141	19	294	3	956	7	1,56265	0.01866	0.04662	0.00052	0.93407	225,3

MUS-CM- 03: Results of LA-ICP-MS U-Pb dating of detrital zircons from Cercadinho Formation (discordance <10%)

Ratios																		Ages (Ma)						Ratios					
Spot	Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>206</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>206</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	rho	Disc. (%)											
105	0.18969	0.002	0.53487	0.00577	13,9885	0.1542	2740	17	2762	24	2749	10	13,9885	0.1542	0.53487	0.00577	0.97862	0,5											
145	0.19053	0.00233	0.53156	0.00638	13,96246	0.17966	2747	20	2748	27	2747	12	13,96246	0.17966	0.53156	0.00638	0.93277	0,0											
109	0.19073	0.00253	0.53275	0.0067	14,00916	0.19503	2749	22	2753	28	2750	13	14,00916	0.19503	0.53275	0.0067	0.90336	0,1											
113	0.19101	0.00219	0.53377	0.00619	14,05718	0.17239	2751	19	2757	26	2754	12	14,05718	0.17239	0.53377	0.00619	0.94563	0,1											
22	0.19142	0.00218	0.47734	0.00548	12,59777	0.1512	2754	19	2516	24	2650	11	12,59777	0.1512	0.47734	0.00548	0.95652	5,3											
141	0.19199	0.00213	0.53154	0.00579	14,06967	0.15958	2759	18	2748	24	2754	11	14,06967	0.15958	0.53154	0.00579	0.96039	0,2											
143	0.19297	0.00222	0.52912	0.00658	14,0756	0.18359	2768	19	2738	28	2755	12	14,0756	0.18359	0.52912	0.00658	0.95343	0,6											
30	0.19433	0.00204	0.54118	0.00654	14,49769	0.17622	2779	17	2788	27	2783	12	14,49769	0.17622	0.54118	0.00654	0.99421	0,2											
103	0.19485	0.00312	0.54064	0.00771	14,52396	0.23375	2784	26	2786	32	2785	15	14,52396	0.23375	0.54064	0.00771	0.88609	0,1											
65	0.19504	0.00199	0.53919	0.00591	14,49967	0.16001	2785	17	2780	25	2783	10	14,49967	0.16001	0.53919	0.00591	0.99324	0,1											
104	0.19539	0.00204	0.53772	0.00616	14,48592	0.16817	2788	17	2774	26	2782	11	14,48592	0.16817	0.53772	0.00616	0.98678	0,3											
140	0.19561	0.00208	0.54665	0.006	14,74242	0.1659	2790	17	2811	25	2799	11	14,74242	0.1659	0.54665	0.006	0.97535	0,4											
50	0.19586	0.0022	0.54644	0.00589	14,75395	0.16663	2792	18	2810	25	2800	11	14,75395	0.16663	0.54644	0.00589	0.95439	0,4											
24	0.19615	0.00202	0.5454	0.00588	14,74941	0.16056	2794	17	2806	25	2799	10	14,74941	0.16056	0.5454	0.00588	0.99037	0,2											
23	0.1965	0.00205	0.544	0.00598	14,73847	0.16405	2797	17	2800	25	2799	11	14,73847	0.16405	0.544	0.00598	0.98759	0,1											
40	0.19651	0.00205	0.54359	0.0059	14,7277	0.16212	2797	17	2799	25	2798	10	14,7277	0.16212	0.54359	0.0059	0.98600	0,0											
139	0.19734	0.00229	0.5462	0.00664	14,85979	0.1923	2804	19	2809	28	2806	12	14,85979	0.1923	0.5462	0.00664	0.93939	0,1											
91	0.19816	0.00238	0.56039	0.00661	15,30884	0.1911	2811	19	2868	27	2835	12	15,30884	0.1911	0.56039	0.00661	0.94491	1,2											
111	0.19975	0.00205	0.55997	0.00627	15,42183	0.17396	2824	17	2867	26	2842	11	15,42183	0.17396	0.55997	0.00627	0.99263	0,9											
148	0.20087	0.0023	0.55808	0.00655	15,45513	0.19307	2833	19	2859	27	2844	12	15,45513	0.19307	0.55808	0.00655	0.93951	0,5											
82	0.20096	0.00265	0.56024	0.00685	15,52156	0.20534	2834	21	2868	28	2848	13	15,52156	0.20534	0.56024	0.00685	0.92422	0,7											
142	0.20124	0.00211	0.5575	0.00643	15,46821	0.18069	2836	17	2856	27	2845	11	15,46821	0.18069	0.5575	0.00643	0.98735	0,4											
25	0.20129	0.00223	0.4988	0.00613	13,83982	0.17511	2837	18	2609	26	2739	12	13,83982	0.17511	0.4988	0.00613	0.97130	5,0											
26	0.2022	0.00244	0.55948	0.00668	15,59538	0.19646	2844	20	2865	28	2852	12	15,59538	0.19646	0.55948	0.00668	0.94779	0,4											
123	0.20222	0.0021	0.56024	0.00642	15,6197	0.18153	2844	17	2868	27	2854	11	15,6197	0.18153	0.56024	0.00642	0.98601	0,5											
80	0.20235	0.00208	0.55837	0.00602	15,57812	0.16977	2845	17	2860	25	2851	10	15,57812	0.16977	0.55837	0.00602	0.98930	0,3											
51	0.20247	0.00214	0.5606	0.00608	15,64876	0.17293	2846	17	2869	25	2856	11	15,64876	0.17293	0.5606	0.00608	0.98143	0,5											
62	0.20257	0.00209	0.55894	0.006	15,61053	0.16946	2847	17	2862	25	2853	10	15,61053	0.16946	0.55894	0.006	0.98886	0,3											
27	0.2029	0.00209	0.55747	0.00638	15,59498	0.17985	2850	17	2856	26	2852	11	15,59498	0.17985	0.55747	0.00638	0.99236	0,1											
149	0.2034	0.00218	0.55525	0.0063	15,57093	0.18247	2854	17	2847	26	2851	11	15,57093	0.18247	0.55525	0.0063	0.96822	0,1											
78	0.20356	0.00218	0.55527	0.00673	15,582	0.19237	2855	17	2847	28	2852	12	15,582	0.19237	0.55527	0.00673	0.98174	0,2											

98	0.20368	0.00212	0.55622	0.00616	15,62033	0.17525	2856	17	2851	26	2854	11	15,62033	0.17525	0.55622	0.00616	0.987111	0,1
96	0.20373	0.00227	0.55858	0.00678	15,68741	0.19706	2856	18	2861	28	2858	12	15,68741	0.19706	0.55858	0.00678	0.966261	0,1
126	0.20463	0.00213	0.55611	0.00609	15,68992	0.17436	2864	17	2851	25	2858	11	15,68992	0.17436	0.55611	0.00609	0.985441	0,3
29	0.20472	0.00216	0.55606	0.00626	15,69576	0.18013	2864	17	2850	26	2859	11	15,69576	0.18013	0.55606	0.00626	0.980951	0,3
63	0.2054	0.00221	0.56485	0.00605	15,99509	0.17625	2870	17	2887	25	2877	11	15,99509	0.17625	0.56485	0.00605	0.972031	0,3
125	0.20574	0.00219	0.55883	0.00628	15,85134	0.18294	2872	17	2862	26	2868	11	15,85134	0.18294	0.55883	0.00628	0.973721	0,2
49	0.20766	0.00236	0.56248	0.0066	16,10482	0.19692	2887	18	2877	27	2883	12	16,10482	0.19692	0.56248	0.0066	0.959621	0,2
77	0.20769	0.00219	0.56123	0.00664	16,06904	0.1933	2888	17	2872	27	2881	12	16,06904	0.1933	0.56123	0.00664	0.983521	0,3
120	0.20781	0.00232	0.56107	0.00672	16,07429	0.19933	2889	18	2871	28	2881	12	16,07429	0.19933	0.56107	0.00672	0.965851	0,4
92	0.20823	0.00227	0.56764	0.00604	16,29637	0.17945	2892	18	2898	25	2894	11	16,29637	0.17945	0.56764	0.00604	0.966291	0,1
99	0.20834	0.00215	0.56777	0.00638	16,30897	0.18533	2893	17	2899	26	2895	11	16,30897	0.18533	0.56777	0.00638	0.988841	0,1
169	0.20983	0.00238	0.56675	0.00619	16,39423	0.19073	2904	18	2895	25	2900	11	16,39423	0.19073	0.56675	0.00619	0.938791	0,2
76	0.2104	0.00232	0.56735	0.00627	16,45777	0.18746	2909	18	2897	26	2904	11	16,45777	0.18746	0.56735	0.00627	0.970231	0,2
167	0.21064	0.00218	0.56589	0.00635	16,43463	0.18679	2910	17	2891	26	2902	11	16,43463	0.18679	0.56589	0.00635	0.987291	0,4
93	0.21133	0.00217	0.56602	0.00635	16,49212	0.18632	2916	17	2892	26	2906	11	16,49212	0.18632	0.56602	0.00635	0.993021	0,5
168	0.21134	0.00224	0.5811	0.0068	16,93184	0.20265	2916	17	2953	28	2931	11	16,93184	0.20265	0.5811	0.0068	0.977721	0,8
48	0.21208	0.00229	0.56338	0.00584	16,47146	0.17711	2922	17	2881	24	2905	10	16,47146	0.17711	0.56338	0.00584	0.964051	0,8
124	0.21277	0.00223	0.57751	0.00628	16,94219	0.18738	2927	17	2939	26	2932	11	16,94219	0.18738	0.57751	0.00628	0.983211	0,2
160	0.21526	0.00227	0.58485	0.00669	17,35724	0.2025	2946	17	2969	27	2955	11	17,35724	0.2025	0.58485	0.00669	0.980471	0,5
74	0.21542	0.00223	0.58257	0.00666	17,30275	0.19947	2947	17	2959	27	2952	11	17,30275	0.19947	0.58257	0.00666	0.991661	0,3
159	0.21635	0.00225	0.58058	0.00664	17,31814	0.20089	2954	17	2951	27	2953	11	17,31814	0.20089	0.58058	0.00664	0.985931	0,1
75	0.21887	0.00236	0.586	0.00674	17,68353	0.20839	2972	17	2973	27	2973	11	17,68353	0.20839	0.586	0.00674	0.976011	0,0
146	0.23199	0.00379	0.6115	0.00908	19,55714	0.32343	3066	26	3076	36	3070	16	19,55714	0.32343	0.6115	0.00908	0.897871	0,2
73	0.23845	0.00251	0.62257	0.00698	20,46778	0.23289	3110	17	3120	28	3114	11	20,46778	0.23289	0.62257	0.00698	0.985341	0,2
72	0.23866	0.0025	0.62317	0.00726	20,505	0.2419	3111	17	3123	29	3116	11	20,505	0.2419	0.62317	0.00726	0.987531	0,2
151	0.23898	0.00268	0.62089	0.00693	20,45454	0.23984	3113	18	3114	28	3113	11	20,45454	0.23984	0.62089	0.00693	0.951881	0,0
152	0.2465	0.00321	0.59637	0.00767	20,25767	0.29063	3162	21	3015	31	3104	14	20,25767	0.29063	0.59637	0.00767	0.896451	2,9
163	0.2476	0.00256	0.55918	0.0063	19,0886	0.21766	3170	16	2863	26	3046	11	19,0886	0.21766	0.55918	0.0063	0.988061	6,4
162	0.25136	0.0026	0.66009	0.00737	22,87685	0.25839	3193	16	3268	29	3222	11	22,87685	0.25839	0.66009	0.00737	0.988511	1,4
144	0.25331	0.00331	0.67413	0.008	23,54394	0.30605	3206	21	3322	31	3250	13	23,54394	0.30605	0.67413	0.008	0.912921	2,2
46	0.25862	0.00286	0.65592	0.00716	23,38508	0.26209	3238	17	3251	28	3243	11	23,38508	0.26209	0.65592	0.00716	0.973981	0,3
47	0.25991	0.00308	0.65366	0.00751	23,42058	0.27942	3246	19	3243	29	3245	12	23,42058	0.27942	0.65366	0.00751	0.963001	0,1
106	0.29487	0.00308	0.71506	0.00834	29,06904	0.34325	3444	16	3478	31	3456	12	29,06904	0.34325	0.71506	0.00834	0.987741	0,6

MUS-CM- 02: Discarded discordant data of LA-ICP-MS U-Pb dating of detrital zircons from Cercadinho Formation (discordance >10%)

Ratios							Ages (Ma)							Ratios					
Spot	Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>206</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>206</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	rho	Disc. (%)	
53	0.16927	0.00181	0.09959	0.00119	2,32385	0.02843	2551	18	612	7	1220	9	2,32385	0.02843	0.09959	0.00119	0.97670:	99,3	
31	0.1746	0.00192	0.17049	0.00195	4,10366	0.0488	2602	18	1015	11	1655	10	4,10366	0.0488	0.17049	0.00195	0.96180:	63,1	
71	0.17795	0.00185	0.23811	0.00277	5,84162	0.06902	2634	17	1377	14	1953	10	5,84162	0.06902	0.23811	0.00277	0.98460:	41,8	
83	0.1783	0.0021	0.16759	0.00181	4,11925	0.04827	2637	19	999	10	1658	10	4,11925	0.04827	0.16759	0.00181	0.92166:	66,0	
179	0.18084	0.00199	0.20058	0.00246	5	0.06295	2661	18	1178	13	1819	11	5	0.06295	0.20058	0.00246	0.97414:	54,4	
66	0.18401	0.00202	0.17155	0.00199	4,35237	0.05218	2689	18	1021	11	1703	10	4,35237	0.05218	0.17155	0.00199	0.96757:	66,9	
43	0.18523	0.00215	0.4007	0.00498	10,23093	0.1331	2700	19	2172	23	2456	12	10,23093	0.1331	0.4007	0.00498	0.95531:	13,1	
42	0.18653	0.00223	0.39252	0.00424	10,09405	0.11756	2712	20	2135	20	2443	11	10,09405	0.11756	0.39252	0.00424	0.92749:	14,5	
147	0.18703	0.00226	0.13337	0.00149	3,43906	0.0425	2716	20	807	8	1513	10	3,43906	0.0425	0.13337	0.00149	0.90402:	87,5	
129	0.1872	0.00198	0.12097	0.00142	3,12191	0.03749	2718	17	736	8	1438	9	3,12191	0.03749	0.12097	0.00142	0.97749:	95,4	
119	0.1899	0.00202	0.16997	0.0018	4,44989	0.04853	2741	17	1012	10	1722	9	4,44989	0.04853	0.16997	0.0018	0.97104:	70,1	
150	0.19094	0.00214	0.14265	0.0016	3,75485	0.04463	2750	18	860	9	1583	10	3,75485	0.04463	0.14265	0.0016	0.94365:	84,2	
41	0.19115	0.00218	0.38486	0.00487	10,14185	0.13275	2752	19	2099	23	2448	12	10,14185	0.13275	0.38486	0.00487	0.96673:	16,6	
21	0.19211	0.00232	0.32416	0.00387	8,58506	0.10906	2760	20	1810	19	2295	12	8,58506	0.10906	0.32416	0.00387	0.93978:	26,8	
118	0.19237	0.00223	0.10392	0.0013	2,75514	0.03653	2763	19	637	8	1344	10	2,75514	0.03653	0.10392	0.0013	0.94349:	110,8	
110	0.19355	0.00223	0.40765	0.00473	10,87798	0.13332	2773	19	2204	22	2513	11	10,87798	0.13332	0.40765	0.00473	0.94673:	14,0	
164	0.19359	0.00203	0.18645	0.002	4,97677	0.05468	2773	17	1102	11	1815	9	4,97677	0.05468	0.18645	0.002	0.97630:	64,7	
128	0.19524	0.00201	0.36149	0.00403	9,73077	0.10952	2787	17	1989	19	2410	10	9,73077	0.10952	0.36149	0.00403	0.99051:	21,1	
97	0.19618	0.00244	0.43155	0.00566	11,6704	0.16201	2795	20	2313	25	2578	13	11,6704	0.16201	0.43155	0.00566	0.94477:	11,5	
112	0.19642	0.0023	0.29754	0.00367	8,05637	0.10409	2797	19	1679	18	2237	12	8,05637	0.10409	0.29754	0.00367	0.95466:	33,2	
177	0.19679	0.00207	0.27537	0.0032	7,47087	0.08852	2800	17	1568	16	2170	11	7,47087	0.08852	0.27537	0.0032	0.98076:	38,4	
61	0.19709	0.00211	0.22048	0.00266	5,98951	0.07388	2802	17	1284	14	1974	11	5,98951	0.07388	0.22048	0.00266	0.97808:	53,7	
178	0.19729	0.00211	0.41974	0.00493	11,41648	0.13846	2804	17	2259	22	2558	11	11,41648	0.13846	0.41974	0.00493	0.96844:	13,2	
32	0.19734	0.00202	0.14194	0.00161	3,8619	0.04421	2804	17	856	9	1606	9	3,8619	0.04421	0.14194	0.00161	0.99083:	87,7	
28	0.1975	0.00222	0.28201	0.00354	7,67793	0.09937	2806	18	1602	18	2194	12	7,67793	0.09937	0.28201	0.00354	0.96990:	37,0	
165	0.19768	0.00234	0.09472	0.00111	2,58138	0.0329	2807	19	583	7	1295	9	2,58138	0.0329	0.09472	0.00111	0.91946:	122,0	
127	0.19845	0.00207	0.3382	0.00377	9,25344	0.10481	2814	17	1878	18	2363	10	9,25344	0.10481	0.3382	0.00377	0.98416:	25,8	
94	0.19917	0.00225	0.21919	0.00265	6,01722	0.07629	2819	18	1278	14	1978	11	6,01722	0.07629	0.21919	0.00265	0.95357:	54,8	
81	0.19926	0.00211	0.37259	0.00411	10,23544	0.11551	2820	17	2042	19	2456	10	10,23544	0.11551	0.37259	0.00411	0.97745:	20,3	
60	0.20016	0.00223	0.21659	0.00223	5,9772	0.06534	2828	18	1264	12	1973	10	5,9772	0.06534	0.21659	0.00223	0.94185:	56,1	
64	0.20077	0.00212	0.30745	0.00347	8,51124	0.09773	2833	17	1728	17	2287	10	8,51124	0.09773	0.30745	0.00347	0.98292:	32,3	
79	0.20114	0.00214	0.36972	0.00383	10,25212	0.10963	2835	17	2028	18	2458	10	10,25212	0.10963	0.36972	0.00383	0.96874:	21,2	

122	0.2012	0.00233	0.41469	0.00479	11,50291	0.14207	2836	19	2236	22	2565	12	11,50291	0.14207	0.41469	0.00479	0.93522	14,7
170	0.20143	0.00234	0.28112	0.00301	7,80752	0.09056	2838	19	1597	15	2209	10	7,80752	0.09056	0.28112	0.00301	0.92310	38,3
108	0.20196	0.00224	0.34853	0.00406	9,70432	0.11797	2842	18	1928	19	2407	11	9,70432	0.11797	0.34853	0.00406	0.95825	24,9
166	0.20943	0.00229	0.33119	0.004	9,56117	0.11977	2901	18	1844	19	2393	12	9,56117	0.11977	0.33119	0.004	0.96415	29,8
121	0.20988	0.00227	0.4446	0.00544	12,86323	0.16149	2905	17	2371	24	2670	12	12,86323	0.16149	0.4446	0.00544	0.97461	12,6
153	0.21142	0.00243	0.44085	0.00513	12,85012	0.1596	2916	19	2354	23	2669	12	12,85012	0.1596	0.44085	0.00513	0.93691	13,3
158	0.21434	0.00223	0.38308	0.00439	11,3206	0.13167	2939	17	2091	20	2550	11	11,3206	0.13167	0.38308	0.00439	0.98527	22,0
95	0.22356	0.00252	0.35001	0.00439	10,7863	0.14105	3007	18	1935	21	2505	12	10,7863	0.14105	0.35001	0.00439	0.95914	29,5
174	0.22874	0.00237	0.48653	0.00552	15,34337	0.17644	3043	16	2556	24	2837	11	15,34337	0.17644	0.48653	0.00552	0.98662	11,0
84	0.2289	0.00245	0.35872	0.00443	11,31862	0.14237	3044	17	1976	21	2550	12	11,31862	0.14237	0.35872	0.00443	0.98180	29,0
176	0.24915	0.00258	0.38054	0.00431	13,07148	0.15013	3179	16	2079	20	2685	11	13,07148	0.15013	0.38054	0.00431	0.98613	29,2
161	0.25547	0.00323	0.24469	0.00271	8,61791	0.10677	3219	20	1411	14	2298	11	8,61791	0.10677	0.24469	0.00271	0.89393	62,9
107	0.28619	0.00311	0.52776	0.00653	20,81968	0.26298	3397	17	2732	28	3130	12	20,81968	0.26298	0.52776	0.00653	0.97955	14,6
175	0.30405	0.00352	0.41142	0.00514	17,24166	0.22814	3491	18	2221	23	2948	13	17,24166	0.22814	0.41142	0.00514	0.94418	32,7

**MUS- 04: Results of LA-ICP-MS U-Pb dating of detrital zircons from Cercadinho Formation (discordance <10%)**

Ratios																		Ages (Ma)						Ratios					
Spot	Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>206</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>206</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	rho	Disc. (%)											
70	0.18864	0.00247	0.53336	0.00681	13,87022	0.19398	2730	21	2756	29	2741	13	13,87022	0.19398	0.53336	0.00681	0.91296	0,5											
115	0.19023	0.00262	0.53326	0.00686	13,98304	0.20056	2744	22	2755	29	2749	14	13,98304	0.20056	0.53326	0.00686	0.89689	0,2											
29	0.19151	0.00217	0.45182	0.0055	11,92957	0.15118	2755	18	2403	24	2599	12	11,92957	0.15118	0.45182	0.0055	0.96056	8,1											
71	0.19171	0.00262	0.5404	0.00721	14,2847	0.20924	2757	22	2785	30	2769	14	14,2847	0.20924	0.5404	0.00721	0.91084	0,6											
138	0.19175	0.00327	0.52644	0.00804	13,90695	0.25562	2757	28	2727	34	2743	17	13,90695	0.25562	0.52644	0.00804	0.83089	0,6											
155	0.19195	0.00215	0.53729	0.00655	14,22094	0.18186	2759	18	2772	27	2765	12	14,22094	0.18186	0.53729	0.00655	0.95328	0,3											
68	0.19202	0.00211	0.54075	0.00618	14,31712	0.16848	2760	18	2787	26	2771	11	14,31712	0.16848	0.54075	0.00618	0.97117	0,6											
66	0.19219	0.00208	0.52913	0.00622	14,02267	0.16941	2761	18	2738	26	2751	11	14,02267	0.16941	0.52913	0.00622	0.97301	0,5											
153	0.19285	0.00267	0.44951	0.00631	11,93238	0.18739	2767	23	2393	28	2599	15	11,93238	0.18739	0.44951	0.00631	0.89386	8,6											
69	0.19352	0.00234	0.53665	0.00631	14,31857	0.18064	2772	20	2769	26	2771	12	14,31857	0.18064	0.53665	0.00631	0.93201	0,1											
83	0.19372	0.00213	0.53897	0.0062	14,39676	0.17079	2774	18	2779	26	2776	11	14,39676	0.17079	0.53897	0.0062	0.96968	0,1											
84	0.19377	0.00203	0.55575	0.00649	14,84772	0.17527	2774	17	2849	27	2806	11	14,84772	0.17527	0.55575	0.00649	0.98927	1,5											
39	0.19394	0.00203	0.54018	0.00616	14,4446	0.16636	2776	17	2784	26	2779	11	14,4446	0.16636	0.54018	0.00616	0.99014	0,2											
89	0.19442	0.00205	0.55284	0.00646	14,81952	0.17487	2780	17	2837	27	2804	11	14,81952	0.17487	0.55284	0.00646	0.99026	1,2											
144	0.19446	0.00219	0.55216	0.00646	14,80171	0.18276	2780	18	2834	27	2803	12	14,80171	0.18276	0.55216	0.00646	0.94754	1,1											
154	0.19457	0.00224	0.55468	0.00657	14,87888	0.18799	2781	19	2845	27	2808	12	14,87888	0.18799	0.55468	0.00657	0.93747	1,3											
61	0.19494	0.00209	0.53672	0.00633	14,42689	0.17339	2784	17	2770	27	2778	11	14,42689	0.17339	0.53672	0.00633	0.98130	0,3											
113	0.19498	0.00289	0.46587	0.00634	12,52258	0.19155	2785	24	2465	28	2644	14	12,52258	0.19155	0.46587	0.00634	0.88968	7,3											
122	0.19499	0.00234	0.53736	0.0071	14,44581	0.20549	2785	20	2772	30	2779	14	14,44581	0.20549	0.53736	0.0071	0.92884	0,3											
142	0.19524	0.00207	0.55525	0.00667	14,94367	0.18215	2787	17	2847	28	2812	12	14,94367	0.18215	0.55525	0.00667	0.98551	1,2											
107	0.19532	0.00269	0.47127	0.00627	12,61527	0.18631	2788	22	2489	27	2651	14	12,61527	0.18631	0.47127	0.00627	0.90086	6,5											
65	0.19547	0.00209	0.54868	0.00667	14,78691	0.18304	2789	17	2820	28	2802	12	14,78691	0.18304	0.54868	0.00667	0.98206	0,6											
149	0.19557	0.00223	0.54994	0.00682	14,82977	0.1915	2790	19	2825	28	2804	12	14,82977	0.1915	0.54994	0.00682	0.96036	0,7											
90	0.19589	0.00208	0.5538	0.00654	14,95834	0.17973	2792	17	2841	27	2813	11	14,95834	0.17973	0.5538	0.00654	0.98285	1,0											
140	0.19602	0.00268	0.54701	0.00738	14,78228	0.22839	2793	22	2813	31	2801	15	14,78228	0.22839	0.54701	0.00738	0.87322	0,4											
48	0.19637	0.00226	0.54945	0.00697	14,8761	0.19901	2796	19	2823	29	2807	13	14,8761	0.19901	0.54945	0.00697	0.94824	0,6											
77	0.19655	0.00257	0.54995	0.00686	14,90055	0.20223	2798	21	2825	29	2809	13	14,90055	0.20223	0.54995	0.00686	0.91908	0,6											
94	0.19802	0.00206	0.54855	0.00637	14,97774	0.17617	2810	17	2819	27	2814	11	14,97774	0.17617	0.54855	0.00637	0.98727	0,2											
75	0.19934	0.0024	0.50597	0.00653	13,90593	0.19138	2821	20	2639	28	2743	13	13,90593	0.19138	0.50597	0.00653	0.93776	3,9											
59	0.20061	0.00207	0.56963	0.00634	15,75659	0.1771	2831	17	2906	26	2862	11	15,75659	0.1771	0.56963	0.00634	0.99023	1,5											
67	0.20082	0.00214	0.55266	0.00605	15,30307	0.17209	2833	17	2836	25	2834	11	15,30307	0.17209	0.55266	0.00605	0.97346	0,1											

141	0.2011	0.00269	0.56225	0.00707	15,58309	0.224	2835	22	2876	29	2852	14	15,58309	0.224	0.56225	0.00707	0.87477:	0,8
30	0.20163	0.00211	0.56208	0.00653	15,62595	0.18362	2839	17	2875	27	2854	11	15,62595	0.18362	0.56208	0.00653	0.98864:	0,7
58	0.20165	0.00206	0.56253	0.00632	15,64053	0.17684	2840	17	2877	26	2855	11	15,64053	0.17684	0.56253	0.00632	0.99367:	0,8
78	0.20175	0.00211	0.56069	0.00645	15,59748	0.18181	2840	17	2870	27	2853	11	15,59748	0.18181	0.56069	0.00645	0.98690:	0,6
36	0.20189	0.00223	0.55093	0.00606	15,33512	0.17452	2842	18	2829	25	2836	11	15,33512	0.17452	0.55093	0.00606	0.96653:	0,3
79	0.20218	0.00211	0.56718	0.00656	15,81184	0.18511	2844	17	2896	27	2866	11	15,81184	0.18511	0.56718	0.00656	0.98795:	1,1
34	0.20269	0.00242	0.54886	0.00672	15,33949	0.19938	2848	19	2820	28	2837	12	15,33949	0.19938	0.54886	0.00672	0.94196:	0,6
143	0.20374	0.00214	0.55764	0.00667	15,66177	0.18976	2856	17	2857	28	2856	12	15,66177	0.18976	0.55764	0.00667	0.98720:	0,0
96	0.20408	0.00307	0.5544	0.00784	15,59838	0.24469	2859	24	2843	33	2853	15	15,59838	0.24469	0.5544	0.00784	0.90148:	0,3
86	0.20465	0.00257	0.55709	0.00653	15,71875	0.20382	2864	20	2855	27	2860	12	15,71875	0.20382	0.55709	0.00653	0.90398:	0,2
33	0.20532	0.00219	0.54436	0.0064	15,40974	0.18538	2869	17	2802	27	2841	11	15,40974	0.18538	0.54436	0.0064	0.97729:	1,4
134	0.20615	0.00224	0.56682	0.00699	16,11114	0.20534	2876	18	2895	29	2883	12	16,11114	0.20534	0.56682	0.00699	0.96757:	0,4
98	0.20639	0.00258	0.56102	0.00697	15,9623	0.2144	2877	20	2871	29	2875	13	15,9623	0.2144	0.56102	0.00697	0.92496:	0,1
88	0.20747	0.00242	0.56792	0.00735	16,23752	0.22173	2886	19	2899	30	2891	13	16,23752	0.22173	0.56792	0.00735	0.94775:	0,3
95	0.20991	0.00224	0.56576	0.0065	16,37477	0.19314	2905	17	2890	27	2899	11	16,37477	0.19314	0.56576	0.0065	0.97405:	0,3
87	0.2102	0.00243	0.54811	0.00707	15,88497	0.21632	2907	19	2817	29	2870	13	15,88497	0.21632	0.54811	0.00707	0.94719:	1,9
97	0.21123	0.00236	0.57746	0.00653	16,81601	0.19959	2915	18	2938	27	2924	11	16,81601	0.19959	0.57746	0.00653	0.95274:	0,5
60	0.21126	0.00228	0.5722	0.00666	16,66916	0.19961	2915	17	2917	27	2916	11	16,66916	0.19961	0.5722	0.00666	0.97198:	0,0
147	0.21348	0.00237	0.57485	0.00714	16,92014	0.21916	2932	18	2928	29	2930	12	16,92014	0.21916	0.57485	0.00714	0.95892:	0,1
117	0.22944	0.00246	0.60849	0.00706	19,25005	0.22883	3048	17	3064	28	3054	11	19,25005	0.22883	0.60849	0.00706	0.97604:	0,3
118	0.22971	0.00254	0.61033	0.00692	19,32815	0.2299	3050	18	3071	28	3058	11	19,32815	0.2299	0.61033	0.00692	0.95321:	0,4
116	0.23101	0.00322	0.60991	0.00842	19,4235	0.28745	3059	22	3070	34	3063	14	19,4235	0.28745	0.60991	0.00842	0.93284:	0,2
125	0.23349	0.0038	0.61526	0.00916	19,80674	0.33974	3076	26	3091	37	3082	17	19,80674	0.33974	0.61526	0.00916	0.86796:	0,3
40	0.24439	0.00255	0.62827	0.00697	21,16964	0.23781	3149	17	3143	28	3146	11	21,16964	0.23781	0.62827	0.00697	0.98757:	0,1
41	0.24733	0.00302	0.63002	0.00783	21,47956	0.28458	3168	19	3150	31	3161	13	21,47956	0.28458	0.63002	0.00783	0.93805:	0,3
91	0.25014	0.0028	0.59672	0.00763	20,57975	0.27429	3186	18	3017	31	3119	13	20,57975	0.27429	0.59672	0.00763	0.95936:	3,4
136	0.25084	0.00294	0.5402	0.00676	18,68458	0.25169	3190	18	2784	28	3026	13	18,68458	0.25169	0.5402	0.00676	0.92898:	8,7
45	0.26211	0.00269	0.58283	0.00644	21,06371	0.23411	3259	16	2960	26	3142	11	21,06371	0.23411	0.58283	0.00644	0.99416:	6,1
133	0.26486	0.00282	0.67212	0.00784	24,54537	0.29415	3276	17	3314	30	3290	12	24,54537	0.29415	0.67212	0.00784	0.97335:	0,7
46	0.26591	0.00275	0.67184	0.00769	24,63239	0.28437	3282	16	3313	30	3294	11	24,63239	0.28437	0.67184	0.00769	0.99147:	0,6
42	0.27652	0.00329	0.5558	0.00722	21,19052	0.28906	3343	18	2849	30	3147	13	21,19052	0.28906	0.5558	0.00722	0.95229:	10,5

**Discarded discordant data of LA-ICP-MS U-Pb dating of detrital zircons from Cercadinho Formation (discordance >10%)**

Ratios							Ages (Ma)							Ratios				
Spot	Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>206</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>206</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>207</sup> /U <sup>235</sup>	1σ	Pb <sup>206</sup> /U <sup>238</sup>	1σ	rho	Disc. (%)

64	0.1678	0.0019	0.24286	0.00266	5,61798	0.0655	2536	19	1402	14	1919	10	5,61798	0.0655	0.24286	0.00266	0.939431	36,9
148	0.1722	0.00255	0.30011	0.00365	7,12047	0.10864	2579	25	1692	18	2127	14	7,12047	0.10864	0.30011	0.00365	0.797131	25,7
92	0.1825	0.00234	0.39042	0.00466	9,82455	0.13147	2676	21	2125	22	2419	12	9,82455	0.13147	0.39042	0.00466	0.891941	13,8
93	0.18333	0.00198	0.3986	0.00485	10,0762	0.1261	2683	18	2163	22	2442	12	10,0762	0.1261	0.3986	0.00485	0.972261	12,9
35	0.18635	0.00209	0.36972	0.0041	9,49887	0.10971	2710	18	2028	19	2387	11	9,49887	0.10971	0.36972	0.0041	0.960141	17,7
102	0.1864	0.00203	0.1545	0.00174	3,97048	0.04642	2711	18	926	10	1628	9	3,97048	0.04642	0.1545	0.00174	0.963291	75,8
74	0.18753	0.00217	0.34203	0.0038	8,84297	0.10558	2721	19	1896	18	2322	11	8,84297	0.10558	0.34203	0.0038	0.930541	22,4
103	0.18804	0.00221	0.21163	0.00271	5,4869	0.07478	2725	19	1238	14	1899	12	5,4869	0.07478	0.21163	0.00271	0.939571	53,4
28	0.18824	0.00217	0.3506	0.00416	9,0997	0.11313	2727	19	1937	20	2348	11	9,0997	0.11313	0.3506	0.00416	0.954401	21,2
52	0.18841	0.00233	0.22929	0.00298	5,95619	0.08346	2728	20	1331	16	1970	12	5,95619	0.08346	0.22929	0.00298	0.927511	48,0
114	0.18866	0.0024	0.40967	0.0051	10,6574	0.14544	2731	21	2213	23	2494	13	10,6574	0.14544	0.40967	0.0051	0.912221	12,7
72	0.18902	0.00222	0.22243	0.00263	5,79702	0.07327	2734	19	1295	14	1946	11	5,79702	0.07327	0.22243	0.00263	0.935491	50,3
49	0.18931	0.00215	0.36078	0.00432	9,41548	0.11855	2736	19	1986	20	2379	12	9,41548	0.11855	0.36078	0.00432	0.951001	19,8
139	0.19045	0.003	0.32213	0.00463	8,45934	0.14755	2746	26	1800	23	2282	16	8,45934	0.14755	0.32213	0.00463	0.824031	26,7
32	0.19058	0.00203	0.20893	0.00224	5,49004	0.06011	2747	17	1223	12	1899	9	5,49004	0.06011	0.20893	0.00224	0.979211	55,3
123	0.19134	0.0027	0.27975	0.00335	7,3761	0.10597	2754	23	1590	17	2158	13	7,3761	0.10597	0.27975	0.00335	0.833521	35,7
76	0.1915	0.00216	0.42179	0.00488	11,13747	0.13551	2755	18	2269	22	2535	11	11,13747	0.13551	0.42179	0.00488	0.950901	11,7
73	0.19167	0.00242	0.21753	0.00264	5,74914	0.07762	2757	21	1269	14	1939	12	5,74914	0.07762	0.21753	0.00264	0.898901	52,8
57	0.19231	0.00254	0.30248	0.00376	8,0189	0.11267	2762	22	1704	19	2233	13	8,0189	0.11267	0.30248	0.00376	0.884701	31,1
56	0.19234	0.00227	0.30428	0.0034	8,06877	0.09714	2762	19	1713	17	2239	11	8,06877	0.09714	0.30428	0.0034	0.928141	30,7
135	0.19242	0.00268	0.36352	0.00451	9,6422	0.14138	2763	23	1999	21	2401	13	9,6422	0.14138	0.36352	0.00451	0.846121	20,1
101	0.19412	0.00207	0.13141	0.00157	3,51761	0.04307	2777	17	796	9	1531	10	3,51761	0.04307	0.13141	0.00157	0.975761	92,4
31	0.19507	0.00237	0.40125	0.00514	10,79274	0.14775	2785	20	2175	24	2505	13	10,79274	0.14775	0.40125	0.00514	0.935731	15,2
100	0.19541	0.00264	0.25369	0.003	6,83076	0.09408	2788	22	1458	15	2090	12	6,83076	0.09408	0.25369	0.003	0.858591	43,4
63	0.19587	0.00229	0.42617	0.00478	11,50515	0.13993	2792	19	2288	22	2565	11	11,50515	0.13993	0.42617	0.00478	0.922201	12,1
124	0.19628	0.00218	0.16517	0.00195	4,47036	0.05536	2796	18	986	11	1726	10	4,47036	0.05536	0.16517	0.00195	0.953341	75,1
62	0.19631	0.00234	0.32629	0.00366	8,83018	0.1079	2796	19	1820	18	2321	11	8,83018	0.1079	0.32629	0.00366	0.917961	27,5
44	0.19658	0.00201	0.24416	0.00272	6,61811	0.07428	2798	17	1408	14	2062	10	6,61811	0.07428	0.24416	0.00272	0.992551	46,4
43	0.19981	0.00224	0.19154	0.00211	5,27619	0.061	2825	18	1130	11	1865	10	5,27619	0.061	0.19154	0.00211	0.952821	65,1
99	0.20069	0.00247	0.29109	0.00331	8,05184	0.10209	2832	20	1647	17	2237	11	8,05184	0.10209	0.29109	0.00331	0.896831	35,8
55	0.20142	0.0022	0.36717	0.00454	10,19613	0.13011	2838	18	2016	21	2453	12	10,19613	0.13011	0.36717	0.00454	0.968971	21,7
121	0.20193	0.00256	0.0353	0.00043	0,98298	0.01336	2842	20	224	3	695	7	0,98298	0.01336	0.0353	0.00043	0.896251	210,9
54	0.20633	0.0025	0.30086	0.00389	8,55844	0.11883	2877	20	1696	19	2292	13	8,55844	0.11883	0.30086	0.00389	0.931221	35,2
53	0.20651	0.00231	0.33494	0.0039	9,53716	0.11569	2878	18	1862	19	2391	11	9,53716	0.11569	0.33494	0.0039	0.959881	28,4

106	0.20705	0.00263	0.3702	0.00494	10,56703	0.15446	2883	20	2030	23	2486	14	10,56703	0.15446	0.3702	0.00494	0.91290	22,4
145	0.20851	0.00304	0.32317	0.00455	9,28818	0.15248	2894	23	1805	22	2367	15	9,28818	0.15248	0.32317	0.00455	0.85762	31,1
85	0.20882	0.00236	0.38798	0.00471	11,17028	0.14281	2896	18	2113	22	2537	12	11,17028	0.14281	0.38798	0.00471	0.94954	20,1
120	0.20894	0.00256	0.34684	0.0046	9,99123	0.14377	2897	20	1920	22	2434	13	9,99123	0.14377	0.34684	0.0046	0.92167	26,8
146	0.20935	0.00266	0.32131	0.00429	9,27313	0.13817	2901	20	1796	21	2365	14	9,27313	0.13817	0.32131	0.00429	0.89607	31,7
119	0.21034	0.00292	0.39928	0.00512	11,58041	0.17167	2908	22	2166	24	2571	14	11,58041	0.17167	0.39928	0.00512	0.86501	18,7
137	0.21056	0.00313	0.45634	0.00638	13,24554	0.22173	2910	24	2423	28	2697	16	13,24554	0.22173	0.45634	0.00638	0.83517	11,3
37	0.21351	0.00242	0.43807	0.00522	12,89483	0.16079	2932	18	2342	23	2672	12	12,89483	0.16079	0.43807	0.00522	0.95561	14,1
126	0.22607	0.00274	0.3128	0.00397	9,7495	0.13458	3024	19	1755	19	2411	13	9,7495	0.13458	0.3128	0.00397	0.91944	37,4
47	0.23816	0.00244	0.41817	0.0047	13,73136	0.15543	3108	16	2252	21	2731	11	13,73136	0.15543	0.41817	0.0047	0.99294	21,3
105	0.24386	0.00257	0.30748	0.00346	10,33846	0.11916	3145	17	1728	17	2466	11	10,33846	0.11916	0.30748	0.00346	0.97630	42,7
104	0.24902	0.00279	0.47931	0.00582	16,45893	0.20824	3179	18	2524	25	2904	12	16,45893	0.20824	0.47931	0.00582	0.95971	15,0

# **Anexo V**

## **Dados geoquímicos das amostras de dique básico**

Tabela V.I – Composição geoquímica das amostras de dique básico.

	<b>Unidade</b>	MUS-05	MUS-06	MG-14	MCP-6	MPB-1C
SiO <sub>2</sub>	%	48,96	45,84	23,22	45,98	27,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	14,01	14,46	21,52	11,28	7,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	16,00	17,80	39,53	20,18	58,72
MgO	%	2,73	4,82	0,01	5,43	0,07
CaO	%	7,18	7,69	0,01	5,99	0,01
Na <sub>2</sub> O	%	3,21	2,89	<0.01	2,72	<0.01
K <sub>2</sub> O	%	1,99	1,46	<0.01	1,43	<0.01
TiO <sub>2</sub>	%	2,75	3,25	5,43	3,81	0,61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,96	0,47	0,28	0,47	0,09
MnO	%	0,23	0,21	0,08	0,26	0,29
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,003	0,011	0,013	0,006	0,008
Ni	PPM	21	83	124	47	<20
Sc	PPM	26	26	42	36	8
LOI	%	1,6	0,7	9,7	2,1	5,2
Sum	%	99,65	99,66	99,78	99,66	99,94
Ba	PPM	469	334	80	308	17
Be	PPM	5	<1	3	3	<1
Co	PPM	52,8	72,2	15,6	47,9	2,2
Cs	PPM	3,8	2,1	<0.1	2,5	0,2
Ga	PPM	25,0	23,6	26,2	20,1	10,8
Hf	PPM	11,7	7,0	8,9	8,7	3,7
Nb	PPM	32,8	19,7	43,8	21,8	11,0
Rb	PPM	97,3	64,2	<0.1	71,0	0,7
Sn	PPM	4	2	3	3	2
Sr	PPM	206,9	197,4	87,5	149,3	15,9
Ta	PPM	2,2	1,3	2,8	1,4	0,8
Th	PPM	8,0	4,5	5,1	6,7	7,4
U	PPM	2,6	1,4	11,7	1,9	2,7
V	PPM	144	427	436	423	73
W	PPM	128,7	123,7	1,1	1,0	2,1
Zr	PPM	494,2	289,9	342,8	360,5	144,2
Y	PPM	76,2	44,9	39,5	54,7	11,7
La	PPM	50,6	30,6	51,3	35,7	19,7
Ce	PPM	113,7	65,7	70,8	76,5	27,1
Pr	PPM	15,65	8,84	17,35	10,35	2,90
Nd	PPM	63,0	36,3	70,9	42,3	8,2
Sm	PPM	14,57	8,21	14,21	9,70	1,29
Eu	PPM	3,46	2,34	3,81	2,48	0,32
Gd	PPM	15,75	9,00	12,32	10,80	1,39
Tb	PPM	2,53	1,47	1,65	1,75	0,24
Dy	PPM	14,38	8,58	8,68	10,46	1,79
Ho	PPM	2,92	1,69	1,57	2,03	0,37
Er	PPM	8,00	4,83	4,08	5,68	1,29
Tm	PPM	1,18	0,70	0,57	0,87	0,18
Yb	PPM	7,64	4,49	3,51	5,62	1,30
Lu	PPM	1,16	0,72	0,55	0,85	0,22
TOT/C	%	0,02	<0.02	0,02	0,08	0,04
TOT/S	%	0,16	0,10	<0.02	<0.02	<0.02

# **Anexo VI**

**Dados do sistema isotópico U-Pb  
obtidos para os zircões dos diques  
básicos**

Tabela VI.I – Razões isotópicas e idades obtidas para zircões do dique básico amostrado no Complexo Usiminas.

- a - Corrigido para o background, dentro do fracionamento analítico do Pb/U (no caso do  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ) e correção de Pb comum usando a metodologia de Takenda et al. (2015) e subsequente normalização a GJ-1 (valor ID-TIMS/valor medido);  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  calculado usando  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}/(^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}*1/137,88)$
- b - Conteúdo de U e Pb e razão  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  foram calculadas em relação ao zircão de referência GJ-1
- c - Rho é o coeficiente de correlação do erro da razão  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}/^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$
- d - Grau de discordância:  $100* ((^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} - ^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}) / ^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$

	$^{207}\text{Pb}^a/^{206}\text{Pb}$	$\pm 1s$	$^{206}\text{Pb}^a/^{238}\text{U}$	$\pm 1s$	$^{207}\text{Pb}^a/^{235}\text{U}$	$\pm 1s$	$^{232}\text{Th}^b/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Ma)	$\pm 1s$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Ma)	$\pm 1s$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (Ma)	$\pm 1s$	Rho <sup>c</sup>	Disc. <sup>d</sup>
MUS-004	0,0602	0,00086	0,10034	0,0007	0,83256	0,00959	0,00945028	610,8	30,69	616,4	4,08	615	5,32	0,6056488	0,227642
MUS-005	0,06067	0,00089	0,09877	0,0007	0,82589	0,0098	0,00902784	627,6	31,23	607,2	4,08	611,3	5,45	0,5972678	-0,6707
MUS-006	0,06082	0,00087	0,1002	0,0007	0,84	0,00964	0,00924455	632,9	30,46	615,6	4,09	619,1	5,32	0,608741	-0,56534
MUS-007	0,06046	0,00087	0,09892	0,00069	0,82432	0,00954	0,00906929	620,1	30,7	608,1	4,05	610,5	5,31	0,6027156	-0,39312
MUS-008	0,05888	0,00087	0,10066	0,00071	0,81695	0,00976	0,00933902	562,7	31,52	618,2	4,15	606,3	5,46	0,590401	1,962725
MUS-025	0,10711	0,00152	0,32356	0,00239	4,77645	0,05361	0,09323692	1750,8	25,72	1807,1	11,63	1780,8	9,42	0,6581161	1,476864
MUS-026	0,1063	0,00135	0,32587	0,00218	4,77508	0,04549	0,01525395	1736,9	23,07	1818,3	10,58	1780,5	8	0,7022259	2,122999
MUS-027	0,10757	0,00142	0,31839	0,00221	4,72145	0,04729	0,04869194	1758,7	23,83	1781,9	10,8	1771,1	8,39	0,6930091	0,609791
MUS-029	0,10809	0,00151	0,34793	0,0026	5,1838	0,05763	0,00989469	1767,5	25,31	1924,7	12,42	1850	9,46	0,672173	4,037838
MUS-030	0,10953	0,00142	0,34765	0,0024	5,2496	0,05154	0,00899726	1791,6	23,42	1923,4	11,5	1860,7	8,37	0,7031546	3,3697
MUS-039	0,10797	0,00132	0,3173	0,00206	4,72469	0,04245	0,0117997	1765,4	22,13	1776,5	10,1	1771,6	7,53	0,7225914	0,276586
MUS-040	0,10846	0,00143	0,33485	0,00233	5,00656	0,05126	0,01255441	1773,7	23,86	1861,8	11,24	1820,4	8,67	0,6796205	2,274225
MUS-058	0,10762	0,00149	0,36848	0,00273	5,47148	0,06103	0,00689921	1759,5	24,97	2022,2	12,87	1896,1	9,58	0,6642173	6,650493
MUS-059	0,10804	0,0018	0,35628	0,00307	5,31028	0,07606	0,0119578	1766,6	30,14	1964,5	14,58	1870,5	12,24	0,6016003	5,025394
MUS-062	0,11187	0,00208	0,33982	0,00333	5,24187	0,08578	0,0048265	1830,0	33,25	1885,8	16	1859,5	13,95	0,5988189	1,414359
MUS-063	0,10866	0,0021	0,35815	0,0036	5,36601	0,09245	0,00519809	1777,1	34,86	1973,4	17,09	1879,4	14,75	0,5834211	5,001596

	$^{207}\text{Pb}^a/^{206}\text{Pb}$	$\pm 1s$	$^{206}\text{Pb}^a/^{238}\text{U}$	$\pm 1s$	$^{207}\text{Pb}^a/^{235}\text{U}$	$\pm 1s$	$^{232}\text{Th}^b/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Ma)	$\pm 1s$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Ma)	$\pm 1s$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (Ma)	$\pm 1s$	Rho <sup>c</sup>	Disc. <sup>d</sup>
MUS-064	0,11197	0,00318	0,33918	0,00498	5,23966	0,13897	0,0057914	1831,6	50,63	1882,7	23,95	1859,1	22,62	0,553581	1,269431
MUS-065	0,10805	0,00214	0,37395	0,00357	5,57934	0,09996	0,09423158	1766,8	35,76	2048	16,77	1912,9	15,43	0,5328577	7,062575
MUS-066	0,10884	0,00189	0,33586	0,00306	5,04268	0,07725	0,006364	1780,1	31,46	1866,7	14,77	1826,5	12,98	0,5947385	2,200931
MUS-067	0,10712	0,00182	0,3421	0,00306	5,05507	0,07512	0,00671179	1751,0	30,7	1896,8	14,69	1828,6	12,6	0,6019216	3,729629
MUS-070	0,10695	0,00192	0,32272	0,00299	4,76181	0,07582	0,00566058	1748,1	32,38	1803	14,57	1778,2	13,36	0,5818802	1,394669
MUS-071	0,10766	0,00179	0,34483	0,00303	5,12192	0,07421	0,00429577	1760,2	30,01	1909,9	14,54	1839,7	12,31	0,6064681	3,81584
MUS-072	0,1074	0,0018	0,34316	0,003	5,08116	0,07484	0,00452465	1755,8	30,37	1901,8	14,4	1833	12,5	0,593545	3,75341
MUS-073	0,1075	0,00208	0,36387	0,00376	5,3963	0,09388	0,00751011	1757,5	34,94	2000,5	17,77	1884,3	14,9	0,5939701	6,166746
MUS-074	0,11604	0,01193	0,37534	0,01421	5,91246	0,5985	0,01958666	1896,1	174,2	2054,5	66,62	1963,1	87,92	0,3740015	4,655901
MUS-075	0,10852	0,00187	0,35371	0,0032	5,29471	0,08101	0,0056815	1774,7	31,18	1952,3	15,25	1868	13,07	0,5912977	4,512848
MUS-076	0,10873	0,00245	0,36121	0,00416	5,4201	0,11369	0,0050338	1778,2	40,65	1987,9	19,68	1888	17,98	0,5490585	5,291314
MUS-077	0,10745	0,00234	0,34432	0,0038	5,09941	0,1027	0,00348597	1756,6	39,26	1907,4	18,21	1836	17,1	0,5479877	3,888889
MUS-078	0,1103	0,0028	0,34842	0,0045	5,30264	0,12594	0,01060378	1804,4	45,39	1927,1	21,53	1869,3	20,29	0,5437984	3,092067
MUS-079	0,11736	0,00383	0,34082	0,00587	5,51346	0,16952	0,02551938	1916,4	57,35	1890,6	28,21	1902,7	26,43	0,5601654	-0,63594
MUS-082	0,10788	0,00223	0,36626	0,00386	5,45076	0,10438	0,01253229	1763,9	37,23	2011,8	18,21	1892,9	16,43	0,5503482	6,281367
MUS-083	0,10904	0,00225	0,37009	0,00396	5,56676	0,10653	0,00792439	1783,4	37,22	2029,8	18,63	1911	16,47	0,5591372	6,216641
MUS-084	0,10839	0,00212	0,38033	0,0039	5,69005	0,10254	0,00729303	1772,5	35,38	2077,8	18,2	1929,9	15,56	0,569019	7,66361
MUS-085	0,11336	0,00248	0,37727	0,00438	5,89886	0,12003	0,00720647	1854,0	39,1	2063,5	20,51	1961,1	17,67	0,5705584	5,221559
MUS-086	0,10715	0,002	0,37567	0,00374	5,55222	0,09423	0,00698134	1751,5	33,78	2056	17,53	1908,7	14,6	0,5866007	7,717294
MUS-087	0,1075	0,00236	0,35935	0,00405	5,32636	0,10914	0,00895712	1757,5	39,58	1979,1	19,19	1873,1	17,52	0,5500269	5,659068
MUS-088	0,10807	0,00208	0,34027	0,00331	5,07118	0,09046	0,00989149	1767,1	34,74	1888	15,94	1831,3	15,13	0,5453267	3,096161
MUS-094	0,10937	0,00215	0,37174	0,00383	5,6089	0,10302	0,00730073	1788,9	35,46	2037,6	17,99	1917,5	15,83	0,560939	6,263364
MUS-095	0,10727	0,00205	0,3844	0,0039	5,68871	0,10044	0,00497423	1753,5	34,46	2096,8	18,14	1929,7	15,25	0,57463	8,659377
MUS-096	0,10808	0,00156	0,41223	0,00327	6,14615	0,07802	0,01506048	1767,3	26,14	2225,1	14,94	1996,8	11,09	0,6248926	11,43329

	$^{207}\text{Pb}^a/^{206}\text{Pb}$	$\pm 1s$	$^{206}\text{Pb}^a/^{238}\text{U}$	$\pm 1s$	$^{207}\text{Pb}^a/^{235}\text{U}$	$\pm 1s$	$^{232}\text{Th}^b/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Ma)	$\pm 1s$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Ma)	$\pm 1s$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (Ma)	$\pm 1s$	Rho <sup>c</sup>	Disc. <sup>d</sup>
MUS-097	0,10729	0,00196	0,3522	0,00329	5,21487	0,0896	0,01275127	1753,9	33	1945,1	15,71	1855	14,64	0,5436783	4,857143
MUS-098	0,10914	0,00214	0,34914	0,00347	5,25998	0,09783	0,0155007	1785,1	35,29	1930,5	16,57	1862,4	15,87	0,5343698	3,656572
MUS-099	0,1072	0,00176	0,36051	0,0031	5,3347	0,08109	0,01828328	1752,4	29,63	1984,6	14,67	1874,4	13	0,5657012	5,879215
MUS-100	0,1087	0,00309	0,36956	0,00497	5,54733	0,15718	0,01424744	1777,7	50,97	2027,3	23,41	1908	24,38	0,4746332	6,252621
MUS-101	0,10816	0,00279	0,35788	0,00466	5,34087	0,1338	0,00661213	1768,7	46,5	1972,1	22,1	1875,4	21,43	0,5197618	5,156233
MUS-102	0,10792	0,00267	0,37483	0,00478	5,58149	0,13261	0,00567525	1764,6	44,56	2052,1	22,4	1913,2	20,46	0,5367443	7,260088
MUS-106	0,06538	0,00162	0,09879	0,00106	0,89096	0,02038	0,01046247	786,6	51,06	607,3	6,23	646,9	10,94	0,46908	-6,1215
MUS-107	0,06167	0,00151	0,09694	0,00102	0,82485	0,01877	0,01044631	662,7	51,72	596,5	5,98	610,7	10,44	0,4623894	-2,3252
MUS-108	0,06484	0,00142	0,09952	0,00098	0,8901	0,01792	0,00981835	769,1	45,55	611,6	5,75	646,4	9,63	0,4891212	-5,38366
MUS-109	0,06467	0,00143	0,09862	0,00098	0,87974	0,0179	0,01045416	763,6	46,05	606,3	5,76	640,8	9,67	0,4883851	-5,3839
MUS-110	0,06064	0,00138	0,09926	0,00099	0,83031	0,0174	0,01057123	626,5	48,22	610,1	5,79	613,8	9,65	0,4759397	-0,6028
MUS-111	0,06144	0,00136	0,10067	0,00099	0,85324	0,01745	0,01042402	654,7	46,92	618,3	5,81	626,4	9,56	0,4808514	-1,2931
MUS-024	0,0814	0,00111	0,10107	0,00066	1,13399	0,01179	0,34406971	1231,1	26,5	620,7	3,88	769,7	5,61	0,6280831	-19,3582
MUS-046	0,08154	0,00116	0,10069	0,00069	1,13239	0,01284	0,46657037	1234,5	27,67	618,5	4,05	768,9	6,11	0,6043573	-19,5604
MUS-052	0,08103	0,00182	0,10264	0,00102	1,14796	0,02325	0,34742714	1222,2	43,54	629,9	5,97	776,3	10,99	0,4906675	-18,8587
MUS-089	0,0767	0,00224	0,09882	0,00124	1,04649	0,02903	0,50976353	1113,4	57,31	607,5	7,29	727,1	14,4	0,4523399	-16,4489
MUS-091	0,08071	0,00159	0,09577	0,00089	1,06687	0,01925	0,61435693	1214,4	38,24	589,6	5,25	737,2	9,45	0,5150404	-20,0217

Tabela VI.II – Razões isotópicas e idades obtidas para zircões do dique básico amostrado na Mina Pau Branco.

- a - Corrigido para o background, dentro do fracionamento analítico do Pb/U (no caso do  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ) e correção de Pb comum usando a metodologia de Takenda et al. (2015) e subsequente normalização a GJ-1 (valor ID-TIMS/valor medido);  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  calculado usando  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}/(^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}*1/137,88)$
- b - Conteúdo de U e Pb e razão  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  foram calculadas em relação ao zircão de referência GJ-1
- c - Rho é o coeficiente de correlação do erro da razão  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}/^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$
- d - Grau de discordância:  $100* ((^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}-^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})/^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$

	$^{207}\text{Pb}^a/^{206}\text{Pb}$	$\pm 1s$	$^{206}\text{Pb}^a/^{238}\text{U}$	$\pm 1s$	$^{207}\text{Pb}^a/^{235}\text{U}$	$\pm 1s$	$^{232}\text{Th}^b/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Ma)	$\pm 1s$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Ma)	$\pm 1s$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (Ma)	$\pm 1s$	Rho <sup>c</sup>	Disc. <sup>d</sup>
<b>MPB-120</b>	<b>0,12424</b>	<b>0,002</b>	<b>0,35914</b>	<b>0,00267</b>	<b>6,14906</b>	<b>0,06553</b>	<b>0,28293296</b>	<b>2018,0</b>	<b>23,08</b>	<b>1978,1</b>	<b>12,67</b>	<b>1997,2</b>	<b>9,31</b>	<b>0,69762</b>	<b>-0,9563</b>
<b>MPB-078</b>	<b>0,12389</b>	<b>0,002</b>	<b>0,33342</b>	<b>0,00252</b>	<b>5,69225</b>	<b>0,05887</b>	<b>0,19770858</b>	<b>2013,0</b>	<b>22,84</b>	<b>1855</b>	<b>12,17</b>	<b>1930,2</b>	<b>8,93</b>	<b>0,7308</b>	<b>-3,896</b>
<b>MPB-063</b>	<b>0,11765</b>	<b>0,002</b>	<b>0,22336</b>	<b>0,00205</b>	<b>3,62147</b>	<b>0,05728</b>	<b>0,27573267</b>	<b>1920,8</b>	<b>32,72</b>	<b>1299,6</b>	<b>10,78</b>	<b>1554,3</b>	<b>12,58</b>	<b>0,58027</b>	<b>-16,387</b>
<b>MPB-121</b>	<b>0,11669</b>	<b>0,001</b>	<b>0,19572</b>	<b>0,00143</b>	<b>3,15024</b>	<b>0,032</b>	<b>0,31074883</b>	<b>1906,1</b>	<b>22,51</b>	<b>1152,3</b>	<b>7,72</b>	<b>1445,1</b>	<b>7,83</b>	<b>0,71927</b>	<b>-20,262</b>
<b>MPB-122</b>	<b>0,11493</b>	<b>0,002</b>	<b>0,19848</b>	<b>0,00171</b>	<b>3,15003</b>	<b>0,04572</b>	<b>0,36728603</b>	<b>1878,8</b>	<b>29,11</b>	<b>1167,2</b>	<b>9,17</b>	<b>1445</b>	<b>11,19</b>	<b>0,59359</b>	<b>-19,225</b>
<b>MPB-065</b>	<b>0,08661</b>	<b>0,002</b>	<b>0,10076</b>	<b>0,00113</b>	<b>1,20276</b>	<b>0,02791</b>	<b>0,0986231</b>	<b>1351,8</b>	<b>48,63</b>	<b>618,8</b>	<b>6,6</b>	<b>801,9</b>	<b>12,87</b>	<b>0,48329</b>	<b>-22,833</b>
MPB-053	0,15762	0,002	0,37261	0,00262	8,09111	0,06909	0,23834489	2430,3	19,79	2041,7	12,29	2241,3	7,72	0,82345	-8,9055
MPB-055	0,18108	0,002	0,49974	0,00329	12,47231	0,10728	0,36099489	2662,8	19,86	2612,7	14,16	2640,6	8,09	0,76538	-1,0566
MPB-056	0,18057	0,002	0,50396	0,00335	12,54027	0,09578	0,20796287	2658,1	18,04	2630,8	14,37	2645,8	7,18	0,87032	-0,5669
MPB-060	0,23844	0,003	0,59099	0,00442	19,40983	0,1753	0,17042713	3109,6	18,73	2993,4	17,91	3062,4	8,72	0,8281	-2,2531
MPB-061	0,18313	0,002	0,48994	0,00409	12,34614	0,13714	0,28543827	2681,4	22,11	2570,4	17,68	2631,1	10,43	0,75153	-2,307
MPB-066	0,17359	0,002	0,39903	0,00303	9,54162	0,09355	0,34957263	2592,6	20,8	2164,6	13,94	2391,6	9,01	0,77449	-9,4916
MPB-068	0,21908	0,003	0,53069	0,00433	16,0127	0,16658	0,23338106	2973,9	20,71	2744,4	18,23	2877,6	9,94	0,78431	-4,6289
MPB-069	0,19526	0,003	0,60885	0,00515	16,3847	0,18084	0,07690691	2787,0	22,31	3065,4	20,65	2899,5	10,56	0,76637	5,72168
MPB-070	0,17943	0,003	0,50607	0,00427	12,51458	0,14415	0,0710546	2647,6	23,3	2639,8	18,27	2643,8	10,83	0,73252	-0,1513
MPB-072	0,22455	0,003	0,59369	0,00429	18,36869	0,15948	0,19525219	3013,6	18,45	3004,3	17,37	3009,2	8,36	0,83228	-0,1628
MPB-074	0,17779	0,003	0,43528	0,00448	10,66524	0,16177	0,41508102	2632,4	28,71	2329,5	20,13	2494,4	14,08	0,67855	-6,6108
MPB-075	0,18077	0,002	0,43545	0,00362	10,84886	0,12082	0,20875949	2659,9	22,36	2330,2	16,28	2510,3	10,35	0,74648	-7,1744

	$^{207}\text{Pb}^a/^{206}\text{Pb}$	$\pm 1s$	$^{206}\text{Pb}^a/^{238}\text{U}$	$\pm 1s$	$^{207}\text{Pb}^a/^{235}\text{U}$	$\pm 1s$	$^{232}\text{Th}^b/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Ma)	$\pm 1s$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Ma)	$\pm 1s$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (Ma)	$\pm 1s$	Rho <sup>c</sup>	Disc. <sup>d</sup>
MPB-079	0,19466	0,002	0,55772	0,004	14,96393	0,13771	0,50821208	2781,9	19,84	2857,2	16,54	2812,9	8,76	0,77933	1,57489
MPB-080	0,19684	0,002	0,53669	0,00401	14,55808	0,13679	0,31263034	2800,2	19,68	2769,6	16,82	2786,8	8,93	0,79519	-0,6172
MPB-108	0,1977	0,003	0,54444	0,00398	14,83711	0,15346	0,25206842	2807,3	21,02	2802	16,59	2804,8	9,84	0,70678	-0,0998
MPB-109	0,18019	0,003	0,50789	0,00505	12,60853	0,20086	0,62999525	2654,6	29,55	2647,6	21,61	2650,9	14,99	0,62416	-0,1245
MPB-110	0,17743	0,003	0,51413	0,00493	12,5721	0,1714	0,72922577	2629,0	25,99	2674,2	20,97	2648,1	12,82	0,70335	0,98561
MPB-115	0,24283	0,003	0,6231	0,00479	20,85557	0,20255	0,49670908	3138,6	19,57	3122,2	19,03	3131,9	9,41	0,79153	-0,3097
MPB-116	0,24694	0,003	0,633	0,00439	21,54934	0,1831	0,22409086	3165,3	17,94	3161,4	17,32	3163,6	8,25	0,81622	-0,0695
MPB-117	0,22801	0,004	0,55388	0,0046	17,3944	0,23614	0,3463777	3038,1	25,28	2841,3	19,09	2956,8	13,03	0,61176	-3,9063
MPB-118	0,22467	0,003	0,59812	0,00468	18,52211	0,19035	0,62131917	3014,5	20,71	3022,3	18,87	3017,3	9,9	0,76137	0,16571
MPB-119	0,22407	0,004	0,53235	0,00592	16,41763	0,28485	0,86530962	3010,2	30,61	2751,3	24,92	2901,4	16,61	0,64094	-5,1734
MPB-054	0,13746	0,008	0,20865	0,00535	3,95244	0,22332	0,21505376	2195,4	100,54	1221,6	28,53	1624,5	45,79	0,45381	-24,801
MPB-057	0,18742	0,003	0,1881	0,00153	4,85706	0,05401	0,57121828	2719,7	22,85	1111,1	8,28	1794,8	9,36	0,73148	-38,093
MPB-058	0,18545	0,004	0,09372	0,001	2,39553	0,03904	0,61342996	2702,2	32,09	577,5	5,89	1241,3	11,67	0,65473	-53,476
MPB-059	0,21823	0,003	0,44483	0,00344	13,34806	0,13917	0,33797366	2967,7	20,41	2372,2	15,37	2704,6	9,85	0,74171	-12,29
MPB-062	0,15307	0,004	0,22108	0,00277	4,66021	0,09788	0,40206265	2380,5	40,03	1287,6	14,63	1760,1	17,56	0,59654	-26,845
MPB-064	0,13633	0,002	0,17454	0,00135	3,27646	0,03669	0,17104552	2181,1	23,82	1037,1	7,39	1475,5	8,71	0,69071	-29,712
MPB-067	0,13747	0,002	0,13039	0,00103	2,47055	0,02873	0,78853317	2195,6	25,18	790,1	5,89	1263,5	8,41	0,67928	-37,467
MPB-071	0,21633	0,003	0,44416	0,00373	13,24161	0,15333	0,20407222	2953,6	23,02	2369,2	16,66	2697	10,93	0,72524	-12,154
MPB-073	0,20917	0,003	0,42176	0,00309	12,15203	0,11322	0,0690286	2899,1	19,44	2268,5	13,99	2616,2	8,74	0,78636	-13,29
MPB-076	0,13153	0,002	0,26013	0,00239	4,7156	0,06892	0,15871484	2118,5	29,64	1490,5	12,21	1770	12,24	0,62864	-15,791
MPB-077	0,15316	0,006	0,34163	0,00671	7,21023	0,24627	0,21833181	2381,5	61,01	1894,5	32,24	2137,8	30,46	0,57505	-11,381
MPB-081	0,18024	0,002	0,7092	0,00617	17,59739	0,20238	0,53101763	2655,1	22,12	3455,4	23,28	2968	11,05	0,75648	16,4218
MPB-082	0,16885	0,002	0,23491	0,00156	5,46665	0,0484	0,3103905	2546,3	20,09	1360,2	8,13	1895,4	7,6	0,75007	-28,237

	$^{207}\text{Pb}^a/^{206}\text{Pb}$	$\pm 1s$	$^{206}\text{Pb}^a/^{238}\text{U}$	$\pm 1s$	$^{207}\text{Pb}^a/^{235}\text{U}$	$\pm 1s$	$^{232}\text{Th}^b/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Ma)	$\pm 1s$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Ma)	$\pm 1s$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (Ma)	$\pm 1s$	Rho <sup>c</sup>	Disc. <sup>d</sup>
MPB-111	0,13516	0,003	0,18222	0,00193	3,39483	0,05996	0,72730598	2166,1	34,56	1079,1	10,55	1503,2	13,85	0,59968	-28,213
MPB-124	0,1594	0,002	0,29762	0,00231	6,55107	0,07749	0,07799696	2449,3	23,18	1679,5	11,5	2052,8	10,42	0,65617	-18,185
MPB-125	0,16589	0,003	0,27248	0,00238	6,22869	0,10828	0,51047249	2516,6	31,8	1553,4	12,07	2008,5	15,21	0,50245	-22,659

Tabela VI.III – Razões isotópicas e idades obtidas para zircões provenientes de dique básico amostrado na Mina Várzea do Lopes.

- a - Corrigido para o background, dentro do fracionamento analítico do Pb/U (no caso do  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ) e correção de Pb comum usando a metodologia de Takenda et al. (2015) e subsequente normalização a GJ-1 (valor ID-TIMS/valor medido);  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  calculado usando  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}/(^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}*1/137,88)$
- b - Conteúdo de U e Pb e razão  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  foram calculadas em relação ao zircão de referência GJ-1
- c - Rho é o coeficiente de correlação do erro da razão  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}/^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$
- d - Grau de discordância:  $100* ((^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}-^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})/^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$

	$^{207}\text{Pb}^a/^{206}\text{Pb}$	$\pm 1s$	$^{206}\text{Pb}^a/^{238}\text{U}$	$\pm 1s$	$^{207}\text{Pb}^a/^{235}\text{U}$	$\pm 1s$	$^{232}\text{Th}^b/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Ma)	$\pm 1s$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Ma)	$\pm 1s$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (Ma)	$\pm 1s$	Rho <sup>c</sup>	Disc. <sup>d</sup>
<b>MG-054</b>	<b>0,1189</b>	<b>0,00256</b>	<b>0,34086</b>	<b>0,00333</b>	<b>5,6017</b>	<b>0,11137</b>	<b>0,38963053</b>	<b>1939,8</b>	<b>38,09</b>	<b>1890,8</b>	<b>16,01</b>	<b>1916,4</b>	<b>17,13</b>	<b>0,49138</b>	<b>-1,3358</b>
<b>MG-053</b>	<b>0,11786</b>	<b>0,00314</b>	<b>0,34059</b>	<b>0,00374</b>	<b>5,55707</b>	<b>0,14248</b>	<b>0,13372984</b>	<b>1924,0</b>	<b>47,01</b>	<b>1889,5</b>	<b>18,01</b>	<b>1909,5</b>	<b>22,06</b>	<b>0,42828</b>	<b>-1,0474</b>
<b>MG-059</b>	<b>0,11648</b>	<b>0,00241</b>	<b>0,34365</b>	<b>0,00298</b>	<b>5,53727</b>	<b>0,10713</b>	<b>0,04807664</b>	<b>1902,9</b>	<b>36,66</b>	<b>1904,2</b>	<b>14,32</b>	<b>1906,4</b>	<b>16,64</b>	<b>0,44821</b>	<b>-0,1154</b>
<b>MG-036</b>	<b>0,11788</b>	<b>0,00177</b>	<b>0,30705</b>	<b>0,00257</b>	<b>4,989</b>	<b>0,06487</b>	<b>0,16309837</b>	<b>1924,3</b>	<b>26,66</b>	<b>1726,2</b>	<b>12,69</b>	<b>1817,5</b>	<b>11</b>	<b>0,64371</b>	<b>-5,0234</b>
<b>MG-034</b>	<b>0,06041</b>	<b>0,00086</b>	<b>0,0972</b>	<b>0,00067</b>	<b>0,80927</b>	<b>0,0093</b>	<b>0,00725814</b>	<b>618,3</b>	<b>30,49</b>	<b>598</b>	<b>3,95</b>	<b>602</b>	<b>5,22</b>	<b>0,59982</b>	<b>-0,6645</b>
<b>MG-035</b>	<b>0,06019</b>	<b>0,00085</b>	<b>0,09746</b>	<b>0,00068</b>	<b>0,80847</b>	<b>0,00922</b>	<b>0,00726819</b>	<b>610,4</b>	<b>30,4</b>	<b>599,5</b>	<b>3,97</b>	<b>601,6</b>	<b>5,18</b>	<b>0,61181</b>	<b>-0,3491</b>
MG-051	0,11097	0,0026	0,26783	0,00253	4,10991	0,09113	0,05803756	1815,4	41,94	1529,8	12,84	1656,3	18,11	0,42602	-7,6375
MG-056	0,09538	0,00147	0,14537	0,00115	1,91045	0,02538	0,17816482	1535,6	28,76	875	6,48	1084,7	8,85	0,59548	-19,333
MG-061	0,24878	0,00569	0,57303	0,00537	19,72472	0,42254	0,39312038	3177,0	35,79	2920,3	22	3078	20,7	0,43746	-5,1235
MG-060	0,2123	0,00516	0,4248	0,00446	12,52201	0,29295	0,15304073	2923,2	38,78	2282,2	20,17	2644,4	22	0,44878	-13,697
MG-063	0,16357	0,00359	0,36511	0,00344	8,2265	0,16536	0,10742486	2492,9	36,52	2006,4	16,25	2256,3	18,2	0,46873	-11,076
MG-055	0,14249	0,00315	0,32132	0,00291	6,33848	0,13264	0,61647323	2257,7	37,63	1796,2	14,21	2023,8	18,35	0,43278	-11,246
MG-038	0,13384	0,00303	0,37966	0,00376	7,01116	0,1462	0,50840687	2149,0	39,04	2074,7	17,55	2112,8	18,53	0,47494	-1,8033
MG-039	0,13338	0,00259	0,30176	0,00269	5,54931	0,09536	0,72501861	2142,9	33,61	1700	13,33	1908,3	14,78	0,51876	-10,915
MG-041	0,12528	0,00264	0,32962	0,00298	5,70037	0,10921	0,34549041	2032,8	36,81	1836,5	14,47	1931,4	16,55	0,47189	-4,9135
MG-047	0,12209	0,00236	0,26859	0,00219	4,53145	0,07915	0,03667394	1987,0	34	1533,6	11,11	1736,8	14,53	0,46681	-11,7
MG-049	0,11288	0,00196	0,2465	0,00217	3,83499	0,05877	0,06789897	1846,3	31,1	1420,4	11,23	1600,1	12,34	0,57445	-11,231
MG-050	0,10279	0,00158	0,22074	0,00162	3,13016	0,04009	0,02836414	1675,1	28,13	1285,8	8,56	1440,1	9,86	0,57301	-10,715

Tabela VI.IV – Razões isotópicas e idades obtidas para zircões do dique básico amostrado na mina Casa de Pedra.

- a - Corrigido para o background, dentro do fracionamento analítico do Pb/U (no caso do  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ) e correção de Pb comum usando a metodologia de Takenda et al. (2015) e subsequente normalização a GJ-1 (valor ID-TIMS/valor medido);  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  calculado usando  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}/(^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}*1/137,88)$
- b - Conteúdo de U e Pb e razão  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  foram calculadas em relação ao zircão de referência GJ-1
- c - Rho é o coeficiente de correlação do erro da razão  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}/^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$
- d - Grau de discordância:  $100* ((^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}-^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})/^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$

	$^{207}\text{Pb}^a/^{206}\text{Pb}$	$\pm 1s$	$^{206}\text{Pb}^a/^{238}\text{U}$	$\pm 1s$	$^{207}\text{Pb}^a/^{235}\text{U}$	$\pm 1s$	$^{232}\text{Th}^b/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Ma)	$\pm 1s$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Ma)	$\pm 1s$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (Ma)	$\pm 1s$	Rho <sup>c</sup>	Disc. <sup>d</sup>
<b>MCP-018</b>	<b>0,1179</b>	<b>0,00186</b>	<b>0,33976</b>	<b>0,00286</b>	<b>5,5188</b>	<b>0,07264</b>	<b>0,758695537</b>	<b>1924,6</b>	<b>28,02</b>	<b>1885,5</b>	<b>13,75</b>	<b>1903,5</b>	<b>11,31</b>	<b>0,63953</b>	<b>-0,9456</b>
<b>MCP-028</b>	<b>0,117</b>	<b>0,00193</b>	<b>0,33958</b>	<b>0,00305</b>	<b>5,47409</b>	<b>0,07843</b>	<b>0,746117446</b>	<b>1910,9</b>	<b>29,32</b>	<b>1884,7</b>	<b>14,66</b>	<b>1896,5</b>	<b>12,3</b>	<b>0,62688</b>	<b>-0,6222</b>
<b>MCP-024</b>	<b>0,11782</b>	<b>0,00183</b>	<b>0,3162</b>	<b>0,00259</b>	<b>5,13446</b>	<b>0,06623</b>	<b>0,853769518</b>	<b>1923,4</b>	<b>27,55</b>	<b>1771,1</b>	<b>12,68</b>	<b>1841,8</b>	<b>10,96</b>	<b>0,63501</b>	<b>-3,8386</b>
<b>MCP-016</b>	<b>0,11805</b>	<b>0,00177</b>	<b>0,25371</b>	<b>0,00221</b>	<b>4,12388</b>	<b>0,053</b>	<b>0,550767958</b>	<b>1926,9</b>	<b>26,69</b>	<b>1457,6</b>	<b>11,34</b>	<b>1659</b>	<b>10,5</b>	<b>0,67777</b>	<b>-12,14</b>
<b>MCP-015</b>	<b>0,10985</b>	<b>0,00166</b>	<b>0,18512</b>	<b>0,00138</b>	<b>2,80172</b>	<b>0,0339</b>	<b>0,148035698</b>	<b>1796,9</b>	<b>27,24</b>	<b>1094,9</b>	<b>7,5</b>	<b>1356</b>	<b>9,06</b>	<b>0,6161</b>	<b>-19,255</b>
<b>MCP-019</b>	<b>0,11803</b>	<b>0,00153</b>	<b>0,14526</b>	<b>0,00096</b>	<b>2,36212</b>	<b>0,02287</b>	<b>0,156118744</b>	<b>1926,6</b>	<b>23,02</b>	<b>874,3</b>	<b>5,41</b>	<b>1231,2</b>	<b>6,91</b>	<b>0,68259</b>	<b>-28,988</b>
MCP-008	0,08454	0,0013	0,08682	0,00069	1,01152	0,01302	0,114635538	1305,0	29,67	536,7	4,08	709,6	6,57	0,61744	-24,366
MCP-013	0,07605	0,00144	0,09579	0,00086	1,00385	0,01683	0,160044423	1096,4	37,56	589,7	5,07	705,8	8,53	0,5355	-16,449
MCP-009	0,08135	0,00118	0,08762	0,00065	0,98223	0,01152	0,054874566	1229,9	28,19	541,4	3,84	694,7	5,9	0,63251	-22,067
MCP-010	0,08312	0,0012	0,08335	0,00064	0,95475	0,01135	0,078855974	1272,0	27,93	516,1	3,79	680,6	5,9	0,6459	-24,17
MCP-014	0,07137	0,00109	0,08091	0,00063	0,79573	0,01016	0,044395914	968,0	30,85	501,6	3,75	594,4	5,74	0,60983	-15,612
MCP-012	0,06467	0,00111	0,0817	0,00068	0,72789	0,01097	0,060112266	763,6	35,84	506,3	4,07	555,3	6,45	0,55226	-8,8241
MCP-022	0,16778	0,00554	0,15008	0,00254	3,46852	0,10238	0,272296153	2535,6	54,33	901,4	14,23	1520,1	23,26	0,57338	-40,701
MCP-025	0,16121	0,00264	0,12052	0,00099	2,67747	0,03729	0,455323829	2468,4	27,41	733,6	5,72	1322,3	10,3	0,5898	-44,521
MCP-020	0,16023	0,00262	0,14323	0,00111	3,16165	0,04228	0,502645377	2458,1	27,43	862,9	6,28	1447,8	10,32	0,57952	-40,399
MCP-021	0,15677	0,00199	0,18706	0,00138	4,0409	0,03983	0,448444364	2421,1	21,35	1105,4	7,51	1642,5	8,02	0,74846	-32,7
MCP-027	0,15314	0,00233	0,2231	0,00183	4,70606	0,05969	0,491163057	2381,3	25,72	1298,2	9,62	1768,3	10,62	0,64671	-26,585
MCP-026	0,1347	0,00232	0,4016	0,00379	7,45508	0,11036	0,610597612	2160,1	29,68	2176,4	17,43	2167,6	13,25	0,63751	0,40598

# **Anexo VII**

**Dados do sistema Lu-Hf obtidos  
para os zircões dos diques básicos**

Tabela VII.I a – Dados Lu-Hf dos zircões do dique básico amostrado no Complexo Usiminas.

- (a)  $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf} = (^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb})_{\text{verdadeiro}} \times (^{173}\text{Yb}/^{177}\text{Hf})_{\text{medido}} \times (m^{173}(\text{Yb})/m^{177}(\text{Hf}))b(\text{Hf})$ ,  $b(\text{Hf}) = \ln(^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{verdadeiro}} / ^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{medido}}) / \ln(m^{179}(\text{Hf})/m^{177}(\text{Hf}))$ ; m = massa do respectivo isótopo. A razão  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  foi calculada de maneira similar, utilizando-se  $^{175}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  e b(Yb);
- (b) Sinal médio do Hf (em volt);
- (c) As incertezas são adições quadráticas dentro da precisão analítica e a reprodutibilidade do zircão padrão GJ-1. As incertezas para os padrões são 2S.D.;
- (d) O valor inicial  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  e  $\epsilon\text{Hf}$  foram calculados utilizando as idades Pb-Pb medidas nos respectivos domínios do zircão. Parâmetros CHUR:  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0,0336$  e  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0,282785$  (Bouvier et al. 2008);
- (e) Idade modelo em dois estágios (bilhões de anos) usando a razão  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Lu}$  medida e a idade Pb/Pb estimada (primeiro estágio), um valor de 0,0113 para a média da crosta continental (segundo estágio) e razões  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  e  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  de 0,03933 e 0,283294 (Blichert-Toft & Puchtel 2010), respectivamente, para o manto depletado;
- (f) Idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

U/Pb Spot	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$ <sup>a</sup>	$\pm 2\sigma$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ <sup>a</sup>	$\pm 2\sigma$	$^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Sig <sub>Hf</sub> <sup>b</sup> (V)	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$\pm 2\sigma$ <sup>c</sup>	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{(t)}$ <sup>d</sup>	$\epsilon\text{Hf}(t)$ <sup>d</sup>	$\pm 2\sigma$ <sup>c</sup>	T <sub>DM</sub> <sup>e</sup> (Ga)	age <sup>f</sup> (Ma)	$\pm 2\sigma$
MUS-05 (24)	0,0758	69	0,00247	18	146.739	188.308	6	0,281825	52	0,281744	2,1	1,8	2,05	1725	27
MUS-05 (23)	0,0671	63	0,00218	16	146.735	188.425	8	0,281765	27	0,281694	0,3	1	2,15	1725	12
MUS-05 (22)	0,0702	59	0,0023	15	146.731	188.460	8	0,281827	28	0,281752	2,4	1	2,03	1725	12
MUS-05 (27)	0,025	24	0,00084	6	146.730	188.502	8	0,281766	24	0,281738	2,7	0,8	2,04	1759	24
MUS-05 (26)	0,0268	33	0,00089	10	146.725	188.655	9	0,28175	23	0,281721	1,5	0,8	2,09	1737	23
MUS-05 (25)	0,0173	16	0,00062	4	146.723	188.594	13	0,281765	22	0,281744	2,7	0,8	2,04	1751	26
MUS-05 (30)	0,0205	18	0,00065	5	146.726	188.574	8	0,281801	38	0,281779	4,9	1,3	1,95	1792	23
MUS-05 (29)	0,0223	18	0,0007	4	146.718	188.609	9	0,281762	33	0,281738	2,8	1,2	2,04	1767	25
MUS-05(28)	0,0308	36	0,00109	14	146.722	188.557	6	0,281774	31	0,281738	1,9	1,1	2,06	1725	12
MUS-05 (34)	0,1758	145	0,00572	37	146.734	188.321	7	0,281863	40	0,281676	-0,3	1,4	2,18	1725	12
MUS-05 (31)	0,1456	119	0,0047	30	146.716	188.590	7	0,281811	36	0,281658	-1	1,3	2,22	1725	12
MUS-05 (36)	0,1679	139	0,00497	31	146.718	188.532	10	0,281801	27	0,281639	-1,7	0,9	2,25	1725	12
MUS-05 (35)	0,2128	173	0,00592	39	146.727	188.588	7	0,28185	51	0,281657	-1	1,8	2,22	1725	12
MUS-05 (38)	0,2199	189	0,00698	46	146.742	188.425	3	0,281794	87	0,281566	-4,2	3,1	2,4	1725	12
MUS-05 (37)	0,2457	203	0,0077	49	146.734	188.461	6	0,281948	65	0,281696	0,4	2,3	2,14	1725	12
MUS-05 (40)	0,0202	17	0,00067	4	146.722	188.565	10	0,281774	30	0,281751	3,5	1,1	2,01	1774	24
MUS-05 (39)	0,0163	13	0,00056	3	146.731	188.470	7	0,281787	29	0,281768	3,9	1	1,98	1765	22
MUS-05 (41)	0,0206	26	0,00053	5	146.725	188.229	4	0,281763	61	0,281746	2,2	2,2	2,04	1725	12
MUS-05 (42)	0,019	18	0,00055	4	146.719	188.370	3	0,281718	68	0,281699	0,5	2,4	2,14	1725	12
MUS-05 (46)	0,1059	86	0,00349	22	146.715	188.637	7	0,281856	23	0,281741	2	0,8	2,05	1725	28
MUS-05 (47)	0,1429	120	0,00469	31	146.726	188.603	7	0,281893	27	0,28174	1,9	1	2,06	1725	12
MUS-05 (48)	0,1675	165	0,00557	46	146.728	188.595	9	0,281781	26	0,281599	-3,1	0,9	2,33	1725	12
MUS-05 (49)	0,1055	109	0,00342	32	146.721	188.595	9	0,281803	20	0,281691	0,2	0,7	2,15	1725	12

U/Pb Spot	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$ <sup>a</sup>	$\pm 2\sigma$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ <sup>a</sup>	$\pm 2\sigma$	$^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Sig <sub>Hf</sub> <sup>b</sup> (V)	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$\pm 2\sigma$ <sup>c</sup>	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{(t)}$ <sup>d</sup>	$\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ <sup>d</sup>	$\pm 2\sigma$ <sup>c</sup>	T <sub>DM</sub> <sup>e</sup> (Ga)	age <sup>f</sup> (Ma)	$\pm 2\sigma$
MUS-05 (50)	0,2221	188	0,00708	47	146.716	188.516	6	0,281797	34	0,281565	-4,3	1,2	2,4	1725	12
MUS-05 (51)	0,1353	125	0,00422	32	146.723	188.600	9	0,281849	22	0,28171	0,9	0,8	2,11	1725	12
MUS-05 (52)	0,0781	99	0,00242	30	146.725	188.466	6	0,281837	41	0,281758	2,6	1,4	2,02	1725	44
MUS-05 (54)	0,3149	256	0,01019	62	146.717	188.577	9	0,282018	41	0,281685	0	1,4	2,16	1725	12
MUS-05 (55)	0,3427	276	0,01082	65	146.729	188.534	8	0,282025	38	0,281671	-0,5	1,3	2,19	1725	12
MUS-05 (59)	0,0138	15	0,00049	6	146.730	188.370	8	0,281766	37	0,28175	3,3	1,3	2,02	1767	30
MUS-05 (64)	0,014	13	0,00047	3	146.728	188.145	8	0,281761	49	0,281745	4,6	1,7	2	1832	51
MUS-05 (63)	0,012	12	0,0004	3	146.739	188.132	8	0,281745	42	0,281731	4,1	1,5	2,03	1830	35
MUS-05 (67)	0,0214	44	0,00074	15	146.743	187.837	7	0,281786	57	0,281762	3,3	2	2	1751	31
MUS-05 (66)	0,0216	32	0,00074	10	146.748	188.103	6	0,281654	50	0,281629	-0,7	1,8	2,25	1780	31
MUS-05 (72)	0,0127	11	0,00045	3	146.739	188.256	6	0,281744	47	0,281729	2,3	1,7	2,06	1756	30
MUS-05 (71)	0,0109	10	0,00038	2	146.746	188.024	5	0,281796	50	0,281783	4,3	1,8	1,96	1760	30
MUS-05 (70)	0,0103	9	0,00037	3	146.723	188.085	6	0,281746	50	0,281734	2,3	1,8	2,06	1748	32
MUS-05 (74)	0,011	11	0,00038	3	146.735	188.421	9	0,281756	23	0,281743	6	0,8	1,97	1896	174
MUS-05 (77)	0,0116	10	0,00039	3	146.731	188.348	9	0,281769	37	0,281756	3,3	1,3	2,01	1757	39
MUS-05 (76)	0,0109	10	0,00037	2	146.730	188.486	10	0,281748	36	0,281735	3	1,3	2,04	1778	41
MUS-05 (78)	0,0092	14	0,0003	2	146.726	188.453	7	0,281744	37	0,281734	3,5	1,3	2,03	1804	45
MUS-05 (82)	0,0097	8	0,00033	2	146.752	188.104	7	0,281789	61	0,281778	4,2	2,2	1,96	1764	37
MUS-05 (83)	0,0094	8	0,00032	2	146.754	188.016	8	0,281754	53	0,281743	3,4	1,9	2,02	1784	37
MUS-05 (84)	0,0092	8	0,00031	2	146.731	187.917	6	0,281776	47	0,281766	4	1,7	1,98	1773	35
MUS-05 (86)	0,0124	11	0,00041	3	146.737	188.183	4	0,281771	70	0,281757	3,2	2,5	2,01	1752	34
MUS-05 (87)	0,0141	12	0,00047	3	146.740	188.438	4	0,281723	62	0,281707	1,5	2,2	2,11	1757	40
MUS-05 (89)	0,0614	95	0,00208	29	146.719	188.446	7	0,281796	40	0,281728	1,5	1,4	2,08	1725	57
MUS-05 (90)	0,1029	168	0,0034	51	146.721	188.587	10	0,281833	29	0,281721	1,3	1	2,09	1725	12
MUS-05 (91)	0,107	196	0,00352	60	146.729	188.522	9	0,281893	25	0,281778	3,3	0,9	1,98	1725	38
MUS-05 (96)	0,0162	19	0,00054	5	146.732	188.560	9	0,281754	29	0,281736	2,8	1	2,05	1767	26
MUS-05 (97)	0,0191	21	0,00063	6	146.718	188.419	11	0,281771	26	0,28175	3	0,9	2,02	1754	33
MUS-05 (98)	0,0243	22	0,00078	6	146.730	188.562	9	0,281759	21	0,281733	3,1	0,7	2,04	1785	35
MUS-05 (99)	0,0135	14	0,00045	4	146.719	188.623	9	0,281745	25	0,28173	2,2	0,9	2,06	1752	30
MUS-05 (100)	0,0115	10	0,0004	3	146.721	188.559	10	0,281755	26	0,281741	3,2	0,9	2,03	1778	51
MUS-05 (101)	0,0091	8	0,00032	2	146.728	188.624	10	0,281797	25	0,281786	4,6	0,9	1,95	1769	47
MUS-05 (102)	0,0116	11	0,0004	3	146.730	188.455	6	0,281756	40	0,281743	3	1,4	2,03	1765	45

Tabela VII.I b – Dados Lu-Hf dos zircões do dique básico amostrado no Complexo Usiminas.

- (a)  $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf} = (^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb})_{\text{verdadeiro}} \times (^{173}\text{Yb}/^{177}\text{Hf})_{\text{medido}} \times (m^{173}(\text{Yb})/m^{177}(\text{Hf}))b(\text{Hf})$ ,  $b(\text{Hf}) = \ln (^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{verdadeiro}} / \ln (^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{medido}} / \ln (m^{179}(\text{Hf})/m^{177}(\text{Hf}))$ ; m = massa do respectivo isótopo. A razão  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  foi calculada de maneira similar, utilizando-se  $^{175}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  e b(Yb);
- (b) Sinal médio do Hf (em volt);
- (c) As incertezas são adições quadráticas dentro da precisão analítica e a reprodutibilidade do zircão padrão GJ-1. As incertezas para os padrões são 2S.D.;
- (d) O valor inicial  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  e  $\epsilon\text{Hf}$  foram calculados utilizando as idades Pb-Pb medidas nos respectivos domínios do zircão. Parâmetros CHUR:  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0,0336$  e  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0,282785$  (Bouvier et al. 2008);
- (e) Idade modelo em dois estágios (bilhões de anos) usando a razão  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Lu}$  medida e a idade Pb/Pb estimada (primeiro estágio), um valor de 0,0113 para a média da crosta continental (segundo estágio) e razões  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  e  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  de 0,03933 e 0,283294 (Blichert-Toft & Puchtel 2010), respectivamente, para o manto depletado;
- (f) Idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

U/Pb Spot	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$ <sup>a</sup>	$\pm 2\sigma$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ <sup>a</sup>	$\pm 2\sigma$	$^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Sig <sup>Hf</sup> <sup>b</sup> (V)	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$\pm 2\sigma$ <sup>c</sup>	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{(0)}$ <sup>d</sup>	$\epsilon\text{Hf}(t)$ <sup>d</sup>	$\pm 2\sigma$ <sup>c</sup>	T <sub>DM</sub> <sup>e</sup> (Ga)	age <sup>f</sup> (Ma)	$\pm 2\sigma$
MUS-06 (24)	0,0082	7	0,0003	2	146.726	188.670	17	0,282011	14	0,282	17,2	0,5	1,42	1985	18
MUS-06 (25)	0,0082	7	0,0003	2	146.722	188.659	17	0,282021	17	0,28201	17,5	0,6	1,4	1985	5
MUS-06 (23)	0,002	10	0,00004	1	146.720	188.640	23	0,2825	14	0,282498	36	0,5	0,39	2034	5
MUS-06 (22)	0,0013	5	0,00003	0	146.724	188.643	23	0,282505	13	0,282504	29,5	0,5	0,52	1745	21
MUS-06 (29)	0,0008	1	0,00002	0	146.720	188.647	24	0,282495	13	0,282494	35,7	0,5	0,4	2028	19
MUS-06 (30)	0,0395	33	0,00149	9	146.725	188.714	14	0,28104	16	0,280983	-18,4	0,6	3,4	2008	19
MUS-06 (31)	0,0484	40	0,00171	11	146.717	188.737	13	0,281028	17	0,280963	-19,7	0,6	3,45	1985	18
MUS-06 (32)	0,036	31	0,00134	8	146.717	188.712	16	0,281018	17	0,280968	-19,5	0,6	3,44	1985	5
MUS-06 (33)	0,0574	46	0,00222	13	146.719	188.654	15	0,28112	17	0,281036	-17,1	0,6	3,31	1985	5
MUS-06 (34)	0,0486	41	0,00169	11	146.723	188.701	16	0,281051	16	0,280987	-18,8	0,6	3,41	1983	18
MUS-06 (35)	0,0665	57	0,00276	18	146.720	188.643	18	0,281116	17	0,281011	-17,6	0,6	3,35	2002	31
MUS-06 (36)	0,0461	38	0,00168	11	146.719	188.674	18	0,281071	12	0,281008	-18,2	0,4	3,37	1978	19
MUS-06 (44)	0,0124	10	0,00049	3	146.720	188.673	13	0,281408	15	0,281385	7,8	0,5	2,38	2521	19
MUS-06 (43)	0,0168	14	0,00065	4	146.722	188.662	15	0,28155	16	0,281518	14,6	0,6	2,07	2611	18
MUS-06 (53)	0,0225	19	0,00082	5	146.723	188.734	18	0,281454	15	0,281414	8,8	0,5	2,32	2521	5
MUS-06 (45)	0,0414	34	0,00152	9	146.719	188.680	11	0,281119	21	0,281062	-16,1	0,7	3,26	1985	5
MUS-06 (46)	0,0601	49	0,00192	13	146.721	188.639	17	0,281172	14	0,281099	-14,5	0,5	3,18	2000	54
MUS-06 (47)	0,0254	21	0,00088	5	146.721	188.606	14	0,281116	18	0,281083	-15,4	0,6	3,22	1985	5
MUS-06 (48)	0,0179	15	0,00062	4	146.720	188.673	19	0,281373	15	0,281349	-5,9	0,5	2,7	1985	5
MUS-06 (49)	0,0142	18	0,00047	3	146.720	188.683	14	0,281509	17	0,281491	-0,9	0,6	2,43	1987	19
MUS-06 (50)	0,0229	19	0,00076	5	146.719	188.683	18	0,281398	17	0,28136	9,4	0,6	2,38	2628	19
MUS-06 (51)	0,024	27	0,00079	5	146.727	188.668	18	0,281402	17	0,281362	10,6	0,6	2,35	2674	20
MUS-06 (52)	0,0453	36	0,0017	10	146.726	188.626	17	0,281195	16	0,281108	1,5	0,6	2,85	2674	20

Tabela VII.II– Dados Lu-Hf dos zircões do dique básico amostrado na mina Pau Branco.

- (a)  $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf} = (^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb})_{\text{verdadeiro}} \times (^{173}\text{Yb}/^{177}\text{Hf})_{\text{medido}} \times (m^{173}(\text{Yb})/m^{177}(\text{Hf}))b(\text{Hf})$ ,  $b(\text{Hf}) = \ln (^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{verdadeiro}} / ^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{medido}}) / \ln (m^{179}(\text{Hf})/m^{177}(\text{Hf}))$ ; m = massa do respectivo isótopo. A razão  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  foi calculada de maneira similar, utilizando-se  $^{175}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  e b(Yb);
- (b) Sinal médio do Hf (em volt);
- (c) As incertezas são adições quadráticas dentro da precisão analítica e a reprodutibilidade do zircão padrão GJ-1. As incertezas para os padrões são 2S.D.;
- (d) O valor inicial  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  e  $\epsilon\text{Hf}$  foram calculados utilizando as idades Pb-Pb medidas nos respectivos domínios do zircão. Parâmetros CHUR:  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0,0336$  e  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0,282785$  (Bouvier et al. 2008);
- (e) Idade modelo em dois estágios (bilhões de anos) usando a razão  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Lu}$  medida e a idade Pb/Pb estimada (primeiro estágio), um valor de 0,0113 para a média da crosta continental (segundo estágio) e razões  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  e  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  de 0,03933 e 0,283294 (Blichert-Toft & Puchtel 2010), respectivamente, para o manto depletado;
- (f) Idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

U/Pb Spot	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$ <sup>a</sup>	$\pm 2\sigma$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ <sup>a</sup>	$\pm 2\sigma$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Sig <sub>Hf</sub> <sup>b</sup> (V)	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$\pm 2\sigma$ <sup>c</sup>	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{(t)}$ <sup>d</sup>	$\epsilon\text{Hf}(t)$ <sup>d</sup>	$\pm 2\sigma$ <sup>c</sup>	T <sub>DM</sub> <sup>e</sup> (Ga)	age <sup>f</sup> (Ma)	$\pm 2\sigma$
MPB-1C (54)	0,0339	27	0,0012	7	146.727	188.498	10	0,281133	20	0,281083	-10,6	0,7	3,13	2195	100,54
MPB-1C (56)	0,0374	58	0,00116	16	146.720	188.640	18	0,280964	12	0,280905	-6,1	0,4	3,26	2658	18,04
MPB-1C (57)	0,0206	17	0,00066	4	146.717	188.687	17	0,280882	16	0,280848	-6,7	0,6	3,34	2720	22,85
MPB-1C (59)	0,0245	38	0,00077	10	146.722	188.708	17	0,280918	16	0,280874	0,1	0,6	3,17	2968	1,00
MPB-1C (60)	0,0163	23	0,00047	3	146.722	188.732	15	0,28125	20	0,281222	15,9	0,7	2,41	3110	18,73
MPB-1C (62)	0,0579	47	0,0019	11	146.725	188.718	13	0,280777	18	0,28069	-20,2	0,7	3,80	2381	40,03
MPB-1C (61)	0,013	12	0,00043	3	146.723	188.732	15	0,281257	13	0,281235	6,2	0,5	2,60	2681	22,11
MPB-1C (63)	0,0242	20	0,00077	5	146.724	188.653	10	0,281201	21	0,281173	-13,7	0,7	3,08	1920	35,00
MPB-1C (64)	0,0278	23	0,00087	5	146.723	188.704	17	0,280932	14	0,280898	-20,8	0,5	3,55	2034	23,82
MPB-1C (66)	0,03	34	0,00082	7	146.718	188.757	15	0,280988	16	0,280947	-6,1	0,6	3,21	2593	20,80
MPB-1C (67)	0,0173	14	0,00059	4	146.717	188.716	16	0,280903	14	0,280878	-17,8	0,5	3,52	2196	25,18
MPB-1C (69)	0,0111	9	0,00042	3	146.717	188.727	18	0,281331	13	0,281309	11,3	0,5	2,40	2787	22,31
MPB-1C (68)	0,0273	22	0,00097	6	146.719	188.662	10	0,280914	19	0,280859	-0,3	0,7	3,20	2974	20,71
MPB-1C (70)	0,0186	15	0,00073	4	146.716	188.766	11	0,281548	18	0,281511	15,2	0,6	2,07	2648	23,30
MPB-1C (72)	0,0466	41	0,00168	11	146.719	188.696	13	0,281752	16	0,281655	29,0	0,6	1,59	3014	18,45
MPB-1C (71)	0,0155	13	0,00052	3	146.719	188.694	12	0,281246	15	0,281216	12,0	0,5	2,50	2954	23,02
MPB-1C (73)	0,0172	14	0,00056	3	146.725	188.673	15	0,280979	16	0,280948	1,1	0,6	3,06	2899	19,44
MPB-1C (74)	0,015	19	0,00052	4	146.719	188.599	11	0,281257	17	0,28123	4,9	0,6	2,63	2632	28,71
MPB-1C (76)	0,0205	17	0,0007	4	146.720	188.673	11	0,281348	20	0,28132	-3,9	0,7	2,70	2118	29,64
MPB-1C (75)	0,0218	20	0,00072	6	146.720	188.663	11	0,281079	24	0,281042	-1,1	0,9	2,99	2660	22,36
MPB-1C (78)	0,0269	49	0,00088	14	146.724	188.637	15	0,281299	16	0,281268	-11,8	0,6	2,92	1855	35,00
MPB-1C (80)	0,0325	33	0,0011	9	146.723	188.570	11	0,280993	22	0,280934	-1,7	0,8	3,14	2800	19,68
MPB-1C (108)	0,0101	9	0,00036	3	146.723	188.684	18	0,281341	14	0,281321	12,2	0,5	2,37	2807	21,02
MPB-1C (82)	0,0693	58	0,00192	13	146.723	188.628	17	0,2813	15	0,281206	2,0	0,5	2,72	2546	20,09

U/Pb Spot	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$ <sup>a</sup>	$\pm 2\sigma$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ <sup>a</sup>	$\pm 2\sigma$	$^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$\text{Sig}_{\text{Hf}}$ <sup>b</sup> (V)	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$\pm 2\sigma$ <sup>c</sup>	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{(t)}$ <sup>d</sup>	$\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ <sup>d</sup>	$\pm 2\sigma$ <sup>c</sup>	$T_{\text{DM}}$ <sup>e</sup> (Ga)	age <sup>f</sup> (Ma)	$\pm 2\sigma$
MPB-1C (111)	0,0309	25	0,00109	7	146.723	188.592	12	0,281415	18	0,28137	-1,0	0,6	2,58	2166	34,56
MPB-1C (110)	0,0303	25	0,00096	6	146.722	188.714	18	0,280914	17	0,280866	-8,1	0,6	3,35	2629	25,99
MPB-1C (113)	0,0343	41	0,00108	11	146.721	188.702	18	0,281007	17	0,280965	-18,4	0,6	3,43	2034	35,00
MPB-1C (112)	0,0311	27	0,00102	7	146.719	188.735	16	0,281513	16	0,281474	-0,4	0,6	2,44	2034	35,00
MPB-1C (114)	0,1223	163	0,00336	40	146.723	188.693	16	0,281477	18	0,281346	-4,9	0,7	2,69	2034	35,00
MPB-1C (115)	0,1359	156	0,00362	38	146.721	188.683	19	0,281145	17	0,280926	6,0	0,6	2,98	3138	19,57
MPB-1C (117)	0,0207	17	0,0007	4	146.719	188.723	16	0,280604	17	0,280563	-9,3	0,6	3,75	3038	25,28
MPB-1C (121)	0,0208	18	0,00071	5	146.722	188.720	14	0,28109	21	0,281064	-17,9	0,7	3,29	1906	35,00
MPB-1C (120)	0,0131	11	0,00045	3	146.719	188.732	14	0,281426	15	0,281409	-3,1	0,5	2,57	2017	35,00
MPB-1C (123)	0,012	10	0,00039	2	146.723	188.685	20	0,281299	17	0,281284	-7,1	0,6	2,81	2034	35,00
MPB-1C (125)	0,0284	25	0,00092	7	146.723	188.667	15	0,280969	16	0,280925	-8,7	0,6	3,29	2517	31,80
MPB-1C (124)	0,1163	94	0,00332	20	146.720	188.659	20	0,281438	18	0,281283	2,5	0,6	2,62	2449	23,18

Tabela VII.III– Dados Lu-Hf dos zircões do dique básico amostrado na mina Várzea do Lopes.

- (a)  $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf} = (^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb})_{\text{verdadeiro}} \times (^{173}\text{Yb}/^{177}\text{Hf})_{\text{medido}} \times (m^{173}(\text{Yb})/m^{177}(\text{Hf}))b(\text{Hf})$ ,  $b(\text{Hf}) = \ln (^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{verdadeiro}} / ^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{medido}}) / \ln (m^{179}(\text{Hf})/m^{177}(\text{Hf}))$ ; m = massa do respectivo isótopo. A razão  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  foi calculada de maneira similar, utilizando-se  $^{175}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  e b(Yb);
- (b) Sinal médio do Hf (em volt);
- (c) As incertezas são adições quadráticas dentro da precisão analítica e a reprodutibilidade do zircão padrão GJ-1. As incertezas para os padrões são 2S.D.;
- (d) O valor inicial  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  e  $\epsilon\text{Hf}$  foram calculados utilizando as idades Pb-Pb medidas nos respectivos domínios do zircão. Parâmetros CHUR:  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0,0336$  e  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0,282785$  (Bouvier et al. 2008);
- (e) Idade modelo em dois estágios (bilhões de anos) usando a razão  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Lu}$  medida e a idade Pb/Pb estimada (primeiro estágio), um valor de 0,0113 para a média da crosta continental (segundo estágio) e razões  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  e  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  de 0,03933 e 0,283294 (Blichert-Toft & Puchtel 2010), respectivamente, para o manto depletado;
- (f) Idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

U/Pb Spot	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$ <sup>a</sup>	$\pm 2\sigma$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ <sup>a</sup>	$\pm 2\sigma$	$^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Sig <sub>Hf</sub> <sup>b</sup> (V)	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$\pm 2\sigma$ <sup>c</sup>	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{(t)}$ <sup>d</sup>	$\epsilon\text{Hf}(t)$ <sup>d</sup>	$\pm 2\sigma$ <sup>c</sup>	T <sub>DM</sub> <sup>e</sup> (Ga)	age <sup>f</sup> (Ma)	$\pm 2\sigma$
MCP-06 (27)	0,0344	29	0,00128	8	146.724	188.661	18	0,281272	17	0,281214	-1,60	0,6	2,79	2381	26
MCP-06 (24)	0,0063	5	0,0002	1	146.725	188.659	16	0,281314	15	0,281307	-8,90	0,5	2,81	1923	28
MCP-06 (25)	0,0412	33	0,0013	8	146.721	188.666	15	0,281483	14	0,281422	7,90	0,5	2,33	2468	27
MCP-06 (23)	0,0489	41	0,0015	9	146.720	188.694	19	0,281128	13	0,281072	-16,60	0,5	3,26	1951	60
MCP-06 (20)	0,0147	12	0,00065	4	146.722	188.675	14	0,281528	15	0,281498	10,30	0,5	2,19	2458	27
MCP-06 (15)	0,0322	35	0,00108	10	146.718	188.718	20	0,281014	16	0,280977	-23,50	0,6	3,50	1797	27
MCP-06 (16)	0,0341	46	0,00103	10	146.723	188.687	17	0,281561	17	0,281523	-1,10	0,6	2,39	1927	27
MCP-06 (17)	0,0153	12	0,00052	3	146.718	188.681	17	0,280891	14	0,280872	-23,70	0,5	3,64	1951	60
MCP-06 (14)	0,0345	28	0,00114	7	146.718	188.684	16	0,281088	14	0,281046	-17,50	0,5	3,31	1951	31
MCP-06 (11)	0,0318	27	0,00107	7	146.717	188.711	17	0,280972	15	0,280932	-21,50	0,5	3,53	1951	60
MCP-06 (8)	0,0524	44	0,00159	11	146.724	188.714	15	0,281531	17	0,281472	-2,40	0,6	2,48	1951	30
MCP-06 (9)	0,0520	48	0,00166	13	146.721	188.667	14	0,281088	16	0,281027	-18,20	0,6	3,34	1951	28
MCP-06 (10)	0,0352	32	0,00109	8	146.726	188.566	12	0,281502	19	0,281462	-2,50	0,7	2,49	1963	28

Tabela VII.IV– Dados Lu-Hf dos zircões do dique básico amostrado na mina Casa de Pedra.

- (a)  $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf} = (^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb})_{\text{verdadeiro}} \times (^{173}\text{Yb}/^{177}\text{Hf})_{\text{medido}} \times (m^{173}(\text{Yb})/m^{177}(\text{Hf}))b(\text{Hf})$ ,  $b(\text{Hf}) = \ln (^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{verdadeiro}} / ^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{medido}}) / \ln (m^{179}(\text{Hf})/m^{177}(\text{Hf}))$ ; m = massa do respectivo isótopo. A razão  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  foi calculada de maneira similar, utilizando-se  $^{175}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  e b(Yb);
- (b) Sinal médio do Hf (em volt);
- (c) As incertezas são adições quadráticas dentro da precisão analítica e a reprodutibilidade do zircão padrão GJ-1. As incertezas para os padrões são 2S.D.;
- (d) O valor inicial  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  e  $\epsilon\text{Hf}$  foram calculados utilizando as idades Pb-Pb medidas nos respectivos domínios do zircão. Parâmetros CHUR:  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0,0336$  e  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0,282785$  (Bouvier et al. 2008);
- (e) Idade modelo em dois estágios (bilhões de anos) usando a razão  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Lu}$  medida e a idade Pb/Pb estimada (primeiro estágio), um valor de 0,0113 para a média da crosta continental (segundo estágio) e razões  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  e  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  de 0,03933 e 0,283294 (Blichert-Toft & Puchtel 2010), respectivamente, para o manto depletado;
- (f) Idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

U/Pb spot	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}^a$	$\pm 2\sigma$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}^\epsilon$	$\pm 2\sigma$	$^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Sig <sub>Hf</sub> <sup>b</sup> (V)	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$\pm 2\sigma^c$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{(0)}^d$	$\epsilon\text{Hf}(t)^d$	$\pm 2\sigma^c$	T <sub>DM</sub> <sup>e</sup> (Ga)	age <sup>f</sup> (Ma)	$\pm 2\sigma$
MG-16 (59)	0,0083	7	0,00031	2	146.719	188.658	16	0,282009	16	0,281998	15,2	0,6	1,46	1903	37
MG-16 (57)	0,0081	7	0,0003	2	146.721	188.651	16	0,282029	18	0,282014	33,1	0,7	1,05	2648	57
MG-16 (58)	0,0081	6	0,0003	2	146.716	188.655	16	0,282	15	0,281987	23	0,5	1,31	2256	57
MG-16 (36)	0,0324	35	0,00104	9	146.720	188.644	18	0,280904	16	0,280866	-24,5	0,6	3,66	1924	27
MG-16 (37)	0,0948	100	0,00249	22	146.723	188.685	15	0,280934	17	0,280842	-24,5	0,6	3,69	1963	57
MG-16 (38)	0,0605	56	0,00168	12	146.719	188.715	23	0,281026	14	0,280957	-16,1	0,5	3,39	2149	39
MG-16( 40)	0,0762	83	0,00214	18	146.723	188.615	10	0,281045	18	0,280965	-20,1	0,6	3,46	1963	57
MG-16 (42)	0,0184	22	0,00058	6	146.718	188.722	12	0,280931	16	0,280909	-22,1	0,6	3,56	1963	57
MG-16 (41)	0,0318	67	0,00095	14	146.787	187.465	4	0,280829	169	0,280792	-24,6	6	3,76	2033	37
MG-16 (43)	0,0652	54	0,00211	13	146.719	188.690	18	0,280991	15	0,280913	-21,9	0,5	3,56	1963	57
MG-16 (44)	0,1562	169	0,00412	37	146.718	188.672	21	0,280822	17	0,280669	-30,6	0,6	4,02	1963	57
MG-16 (47)	0,0279	22	0,00096	6	146.725	188.630	24	0,280943	11	0,280907	-21,6	0,4	3,56	1987	34
MG-16 (46)	0,1161	211	0,00323	50	146.721	188.632	15	0,280794	18	0,280674	-30,4	0,6	4,01	1963	57
MG-16 (48)	0,0234	20	0,00079	5	146.719	188.633	21	0,280846	14	0,280816	-25,4	0,5	3,74	1963	57
MG-16 (49)	0,0497	79	0,00153	19	146.723	188.620	24	0,281518	15	0,281464	-5,1	0,5	2,54	1846	31
MG-16 (50)	0,1605	139	0,00444	30	146.714	188.636	17	0,281319	18	0,281153	-13,4	0,6	3,09	1963	28
MG-16 (52)	0,0899	77	0,00224	17	146.720	188.643	22	0,281003	19	0,280924	-23,9	0,7	3,58	1863	57
MG-16 (51)	0,012	10	0,0004	2	146.725	188.664	21	0,28084	13	0,280826	-28,4	0,5	3,79	1815	42

# CURRICULUM VITAE

---

## DADOS PESSOAIS

Nome: Mônica de Cássia Oliveira Mendes  
Profissão: Geóloga  
Endereço: Rua Rio de Janeiro, 855, apto. 503. Centro, Belo Horizonte/MG.  
Contato: (31) 99247-9798  
E-mail: monimendesgeo@yahoo.com.br

---

## EDUCAÇÃO

2011 – 2015 - Doutorado em Geologia Econômica e Aplicada  
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG  
Título da tese: Gênese dos itabiritos e minérios hipogênicos do Quadrilátero Ferrífero com base em geoquímica e isótopos de ferro e geocronologia de rochas associadas.  
Orientador: Lydia Maria Lobato.

2009 – 2011 - Mestrado em Geologia Estrutural e Microestrutural  
Universidade Federal de Ouro Preto.  
Título da dissertação: Microestruturas e texturas cristalográficas em policristais de hematita como um indicador da magnitude de deformação no Quadrilátero Ferrífero.  
Orientador: Leonardo Evangelista Lagoeiro.

2004 – 2008 - Graduação em Geologia  
Universidade Federal de Minas Gerais.  
Título do trabalho de graduação: Geologia da Faixa Rio Preto entre Formosa do Rio Preto e Malhadinha, Bahia.  
Orientador: Alexandre Uhlein.

---

## EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

2014 – atual - Vale S/A, Centro de Desenvolvimento Mineral (CDM).  
2014 – McGill University  
Estágio laboratorial em geoquímica de isótopos estáveis.  
Orientação: Prof. Dr. Galen P. Halverson.

2013 – Centro Universitário UNI-BH.  
Professora para o curso de Tecnólogo em Mineração.

2007 – 2008. Vale S/A  
Estágio em mineralogia aplicada.  
Orientação: Linda Harumi Fujikawa.

2005 – 2006. Mapeamento geológico (1:100.000). Projeto `Retomada dos Levantamentos Geológicos Básicos`. Instituto Manuel Teixeira da Costa (CPMTC/IGC/UFMG)/ Serviço Geológico do Brasil (CPRM).

---

## PUBLICAÇÕES

Mendes M., Lobato L. M., Suckau V., Lana C. 2014. In situ LA-ICPMS U-Pb dating of detrital zircons from the Cercadinho Formation, Minas Supergroup. *Geologia USP. Série Científica*, 14: 55-68.

Mendes, M., Lagoeiro, L. 2012. Microstructures, crystallographic fabric development and deformation mechanisms in natural hematite aggregates deformed under varied metamorphic conditions. *Journal of Structural Geology*, 40: 29-43.

Caxito, F., Uhlein, A., Sanglard, J.C.D., Dias, T.G., Mendes, M. 2012. Depositional systems and stratigraphic review proposal of the Rio Preto Fold Belt, northwestern Bahia/southern Piauí. *Revista Brasileira de Geociências*, 42: 523-538.

Mendes M.C.O., Lagoeiro L., Alvares G. 2010. Characterization of Iron Ore via Combining Optical and EBSD Technic. *Microscopy and Microanalysis (Print)*, 16: 1222-1223.

---

## PREMIAÇÃO

Hugh McKinstry Fund, Society of Economic Geologists - SEG.  
Eric Samuel Award, Oxford. Microscopy Society of America. Portland, OR, United States of America, 2010.