



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



## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Análises *in situ* por ablação a laser ICP-MS em óxidos de ferro e estudos mineralógicos, petrográficos e geoquímicos em itabiritos e veios do depósito Serra do Sapo, MG

**AUTOR:** Marco Aurélio Maia Teodoro

**ORIENTAÇÃO:** Prof<sup>a</sup>. Rosaline Cristina Figueiredo e Silva

**COORIENTAÇÃO:** Prof. Carlos Alberto Rosière

Nº 193

**BELO HORIZONTE**  
**DATA (19/12/2018)**



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



## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Análises *in situ* por ablação a laser ICP-MS em óxidos de ferro e estudos mineralógicos, petrográficos e geoquímicos em itabiritos e veios do depósito Serra do Sapo, MG

**AUTOR:** Marco Aurélio Maia Teodoro

**ORIENTAÇÃO:** Prof<sup>a</sup>. Rosaline Cristina Figueiredo e Silva  
**COORIENTAÇÃO:** Prof. Carlos Alberto Rosière

**BELO HORIZONTE**

T314a  
2018

Teodoro, Marco Aurélio Maia.  
Análises in situ por ablação a laser ICP-MS em óxidos de ferro e estudos mineralógicos, petrográficos e geoquímicos em itabiritos e veios do depósito Serra do Sapo, MG [manuscrito] / Marco Aurélio Maia Teodoro – 2018.  
xiv, 128 f., enc. (principalmente color.)

Orientadora: Rosaline Cristina Figueiredo e Silva.

Coorientador: Carlos Alberto Rosière.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Geociências, 2018.

Área de concentração: Geologia Econômica e Aplicada.

Bibliografia: f. 67-71.

Inclui anexos.

1. Petrologia – Minas Gerais – Teses. 2. Mineralogia – Minas Gerais – Teses. 3. Geoquímica – Minas Gerais – Teses. I. Figueiredo e Silva, Rosaline Cristina. II. Rosière, Carlos Alberto. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Geociências. IV. Título.

CDU: 552 (815.1)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Análises in situ por ablação a laser ICP-MS em óxidos de ferro e estudos mineralógicos, petrográficos e geoquímicos em itabiritos e veios do depósito Serra do Sapo, MG**

**MARCO AURÉLIO MAIA TEODORO**

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

Aprovada em 19 de dezembro de 2018, pela banca constituída pelos membros:

*Rosaline C. F. Silva*

Profa. Rosaline Cristina Figueiredo e Silva - Orientadora  
UFMG

*Hermínio A. N. Júnior*

Prof. Hermínio Arias Nalini Júnior  
UFOP

*Francisco Javier Rios*

Prof. Francisco Javier Rios  
CDTN/CNEN

Belo Horizonte, 19 de dezembro de 2018.

## AGRADECIMENTOS

Durante toda esta caminhada muitos foram os momentos de aprendizagem e desafios. Em todos eles, a presença e o apoio de algumas pessoas foi essencial para alcançar os objetivos desejados com mais leveza e gratidão.

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dra. Rosaline Cristina Figueiredo e Silva, pelo apoio, discussões, sugestões, ensinamentos e dicas em um trabalho que teve início durante o fim de graduação. Obrigado pela paciência, por dizer para nunca desistir, mesmo em momentos difíceis, por me receber em sua casa tarde da noite para podermos fazer deste, um grande trabalho. Devo um pouco do geólogo que sou a você!

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Carlos Alberto Rosière, pelas discussões esclarecedoras, correções de todos os textos e trabalhos gerados durante o mestrado, e pelas palavras que me fizeram buscar cada vez mais conhecimento.

À empresa Anglo American, e todos os seus funcionários, pelo apoio financeiro e logístico, em especial aos geólogos Geraldo Sarquis e Fernando Moraes.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG, pelas diárias de campo.

Aos meus amigos da Mineral, em especial André Faria, William de Carvalho, Maria Beatriz Vieira, Christopher Rezende, Marta Ribeiro, Márcia da Silva e Thompson Gomes, pelas dicas e palavras de apoio desde o início desta etapa.

Aos meus gestores (e amigos) no Instituto SENAI de Inovação em Processamento Mineral, Bruno Pimentel, Geysa Machado, Débora Almeida e Maria Eugênia, pelo grande incentivo e por me liberar em determinados momentos para a realização de disciplinas, reuniões, viagens e confecção deste trabalho.

Aos amigos dos Excluídos e da geologia pelas noites jogando conversa fora, deixando este período mais agradável.

Aos amigos da pós-graduação pelas discussões geológicas nas vezes em que estive presente na “salinha da pós”.

À geóloga Dra. Mônica Elizetti que desde o fim da graduação me incentivou a correr atrás deste sonho.

À química, e futura geóloga, Dra. Lucília Oliveira pelo apoio em todas às vezes em que precisei de ajuda.

Ao geólogo Ruy Vasconcellos pelo apoio no início deste trabalho.

Aos meus pais, Maria Helena e Sebastião, meus irmãos, Marcelo e Michelle, que me incentivaram desde criança a correr atrás dos sonhos. Vocês foram, são e continuarão sendo minha base e inspiração. Aos meus sogros, Edna e Tiãozinho, aos meus cunhados, Shandilla, André e Ana Paula, pelo incentivo a continuar nessa caminhada. À minha sobrinha Gabi, pelos momentos de distração.

Ao Leco por todo amor, companheirismo, paciência, apoio, incentivo, revisões e por fazer desta etapa um momento ainda mais feliz e completo.

Enfim, a todos meus amigos, colegas e familiares que puderam participar e ajudar, de qualquer forma, para que esse sonho fosse realizado.

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	III
SUMÁRIO.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIV
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos.....	2
1.1.1. Objetivo Geral.....	2
1.1.2. Objetivos específicos.....	2
1.2. Localização e vias de acesso.....	2
1.3. Estruturação da dissertação.....	3
2. FORMAÇÕES FERRÍFERAS.....	5
3. CONTEXTO GEOLÓGICO.....	8
3.1. Unidades Arqueanas.....	10
3.2. Unidades Proterozoicas.....	10
3.3. Contexto Geotectônico e Geologia Estrutural.....	14
4. MÉTODOS.....	16
4.1. Amostragem e classificação das amostras.....	16
4.2. Petrografia.....	21
4.3. Difractometria de raios X.....	21
4.4. Geoquímica de rocha total.....	22
4.5. LA-ICP-MS.....	23
5. RESULTADOS.....	26
5.1. Petrografia.....	26
5.1.1. Itabirito.....	27
5.1.2. Veio de quartzo e hematita especularita.....	29
5.1.3. Quartzito.....	30
5.2. Difractometria de raios X.....	36
5.3. Geoquímica das BIF e rochas associadas.....	40
5.3.1. Elementos maiores.....	40
5.3.2. Elementos traço.....	43
5.3.3. Elementos Terras Raras.....	45

5.4. Química mineral por LA-ICP-MS.....	51
6. DISCUSSÕES .....	52
6.1. Petrografia e Sequência paragenética .....	52
6.2. Difractometria de raios X .....	53
6.3. Mineralogia <i>versus</i> Geoquímica.....	55
6.4. Geoquímica .....	57
7. CONCLUSÕES.....	64
REFERÊNCIAS .....	67
ANEXO I.....	72
ANEXO II.....	106
ANEXO III .....	126

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Acesso à cidade de Conceição de Mato Dentro a partir de Belo Horizonte.....	3
Figura 2 – A) (a) Mapa ilustrando a ocorrência geral de formações ferríferas no mundo (Bekker <i>et al.</i> 2010, Braga 2012 e Oliveira 2015). (1) Formação Maly Khinghan, (2) Formação Yerbel, (3) Grupo Jacadigo, (4) Grupo Bisokpabe, (5) Holowilena Ironstone, (6) Formação ferrífera Braemar, (7) Formação Yamata, (8) Formação Lake Khanka, (9) Formação Rapitan, (10) Formação Chuos, (11) Grupo Upper Tindir, (12) Formação Fulu, (13) Formação Kingston Peak, (14) Formação Numees, (15) Formação Mugur, (16) Formação Aok, (17) Formações Corcoran and McMinn, (18) Formação Mullera, (19) Formação ferrífera Chuanlinggou, (20) Formação ferrífera Pike's Peak, (21) Formação Frere, (22) Grupo Alwar, (23) Grupo Hutchison, (24) Lake Superior, (25) Formação ferrífera Sokoman, (26) Formação Shoshong, (27) Formação Rochford, (28) Grupo Liaohe, (29) Formação Estes, (30) Formação ferrífera Pääkkö, (31) Formação Glen Township, (32) Grupo Lomagundi, (33) Grupo Ijil, (34) Formação ferrífera Hotazel, (35) Formação Timeball Hill, (36) Supergrupo Kursk, (37) Supergrupo Krivoy Rog, (38) Transvaal, (39) Hamersley, (40) Formação Cauê, (41) Formação Penge Iron, (42) Formação ferrífera Benchmark, (43) Formação ferrífera Nemo, (44) Formação Mulaingiri, (45) Nimba, (46) Formação ferrífera Atlantic City, (47) Anshan, (48) Caldeirão belt, (49) Formação ferrífera Manjeri, (50) Grupo Bababudan, (51) Gimola, (52) Grupo Central Slave Cover, (53) Carajás, (54) Formação Olenegorsk, (55) Grupo Steep Rock, (56) Grupo West Rand, (57) Supergrupo Pongola, (58) Formação Cleaverville, (59) Suíte metamórfica Indian Creek, (60) Grupo Moodies; B) Diagrama esquemático mostrando o volume dos principais depósitos de FFB em relação ao Grupo Hamersley, considerado como máximo, em função do tempo geológico (James 1954 e Oliveira 2015). .....	6
Figura 3 - Classificação das formações ferríferas de acordo com os contextos geotectônicos (Gross 1980 e Braga 2012).....	7
Figura 4 – A) Posicionamento da feição geomorfológica Serra do Sapo em relação à Serra do Espinhaço; B) Detalhe da Serra do Sapo posicionada ao norte da cidade de Conceição do Mato Dentro, MG. Imagens retiradas do <i>Google Earth</i> . .....	8
Figura 5 – A) Posicionamento do Cráton São Francisco em relação ao Brasil e ao estado de Minas Gerais; B) Posicionamento da área do mapa geológico da região do depósito Serra do Sapo em relação ao estado de Minas Gerais e ao Cráton São Francisco; C) Detalhe do posicionamento da área de do mapa geológico da região do depósito Serra do Sapo em relação ao Cráton São Francisco; D) Mapa geológico associado à região do Depósito Serra do Sapo, modificado de Rolim (2016). .....	9
Figura 6 – Coluna Estratigráfica associada às formações ferríferas bandadas que ocorrem na Serra do Espinhaço Meridional, onde ocorre o depósito Serra do Sapo. CJ - Fm. Canjica; JC - Fm. Jacém; LP - Fm. Lapão. Retirado de Rolim (2016) .....	10
Figura 7 – Correlação entre as colunas estratigráficas do Supergrupo Espinhaço na porção central da Serra do Espinhaço meridional (modificada de Martins-Neto 2000, Chemale Jr. <i>et al.</i> 2012) e dos grupos Serra da Serpentina e Serra de São José na borda leste da Serra do Espinhaço meridional (Rolim 2016). Retirado de Rolim (2016).....	14
Figura 8 – A) Localização geográfica dos Crátons na América do Sul; B) Localização geográfica e geotectônica da área em que aflora o depósito Serra do Sapo. Modificado de Rolim 2016. ....	15
Figura 9 – Desenho esquemático representativo do furo de sondagem 201 evidenciado por fotografias macroscópicas. Modificado de Pires e Souza (2014). .....	17
Figura 10 – Desenho esquemático representativo do furo de sondagem SEFDSP516 indicando o posicionamento e o intervalo de profundidade das amostras coletadas.....	18
Figura 11 – Desenho esquemático do furo de sondagem SEFDSP230 indicando o posicionamento e o intervalo de profundidade das amostras coletadas. ....	19



Figura 12 - Desenho esquemático do furo de sondagem SDFDSP186 indicando o posicionamento e o intervalo de profundidade das amostras coletadas. ....	20
Figura 13 – Desenho esquemático do furo de sondagem SGFDSP 702 indicando o posicionamento e o intervalo de profundidade das amostras coletadas.....	20
Figura 14 - Dendograma esquemático. A similaridade das amostras é maior, quanto mais próximo ao coeficiente igual a 1,0. ....	22
Figura 15 - Diagrama esquemático de LA-ICP-MS, indicando seu funcionamento.....	23
Figura 16 - Cristal utilizado para análise de LA-ICP-MS evidenciando spot em perfil em ambos os minerais. Fotomicrografia obtida sob luz refletida e nicóis paralelos (Furo 115 - Amostra 2).....	24
Figura 17 – Espectros de LA-ICP-MS apresentando diferentes respostas de acordo com a composição química da fase mineral submetida à ablação: A) Sinal inicia constante e posteriormente observa-se um aumento de outros elementos, sugerindo a presença de micro inclusão; B) Sinal constante durante toda a análise, não ocorrendo interferência. ....	25
Figura 18 – (A - D) Fotomicrografias obtidas sob luz refletida e nicóis paralelos das fases minerais de Fe indicando: A) Cristais anédricos de magnetita parcialmente martitizados, formando martita (Mar) e relictos de kenomagnetita (Kmag) (FS 115/Am 1); B) Cristal anédrico de martita (Mar) envolvido por foliação definida por cristais tabulares de hematita (Hm_tb) (FS 408/Am 3); C) Cristais de hematita tabular (Hm_tb) definindo a foliação da rocha (FS 201/Am 9); D) Cristais de hematita especular (Hm_sp) que apresentam comprimento maior do que a fase hematita tabular (FS 152/Am 4). ....	26
Figura 19 – Amostras macroscópicas: A) Itabirito com bandamento composicional; B) Itabirito com bandamento composicional localmente descontínuo; C) Itabirito com bandamento composicional cortado por veio de quartzo e hematita especular; D) Itabirito alterado com presença de <i>vuggy quartz</i> (seta); E) Veio de quartzo e hematita especular; F) Quartzito micáceo. ....	28
Figura 20 – (A - F) Fotomicrografias obtidas sob luz transmitida e nicóis paralelos indicando: A) Estrutura de bandamento composicional (FS 201/Am 9); B) Estrutura de bandamento composicional com banda descontinuada lateralmente (FS 186/Am 19); C) Estrutura de bandamento composicional com presença de microbandamento/ laminação (FS 230/Am 12); D) Diminuição da granulação e teor de cristais de quartzo em consonância com aumento da granulação e teor de cristais de hematita, indicando presença de estrutura sedimentar (FS 702/Am 23); E) Cristais de martita com diversas inclusões de cristais de quartzo (FS 702/Am 22); F) Cristal de zircão arredondado envolvido foliação definida por muscovita (FS 516/Am 7). Hm_tb – Hematita tabular; Mar – Martita; Musc – Muscovita; Qtz – Quartzo; Zirc – Zircão. ....	31
Figura 21 – (A - F) Fotomicrografias indicando: A) Foliação definida por cristais de hematita tabular sob luz refletida e nicóis paralelos (FS 516/Am 6); B) Cristal de martita estirado paralelamente à foliação da rocha sob luz refletida e nicóis paralelos (FS 516/Am 3); C) Cristais de quartzo estirados paralelamente à foliação da rocha sob luz transmitida e nicóis cruzados (FS 516/Am 4); D) Porfiroclasto de martita subédrico, envolvido por foliação e em processo de recristalização para hematita tabular sob luz refletida e nicóis paralelos (FS 144/Am 7); E) Venulação quartzosa cortando estruturas pré-existentes na amostra sob luz transmitida e nicóis paralelos (FS 195/Am 3). F) Foliação com microdobras definida por cristais de hematita tabular sob luz refletida e nicóis paralelos (FS 144/Am 8). Hm_tb – Hematita tabular; Mar – Martita; Qtz – Quartzo. ....	32
Figura 22 – Microdobramento de bandamento composicional e foliação em amostra de itabirito (FS 516/Am 8): A) Mosaico de fotomicrografias obtidas sob luz transmitida e nicóis paralelos; B) Esquema indicando as microdobras. ....	33
Figura 23 – (A - F) Fotomicrografias indicando: A) Cristal de quartzo associado à hematita tabular em bandas sob luz transmitida e nicóis paralelos (FS 516/Am 5); B) Cristal de quartzo associado à hematita especular em veios sob luz transmitida e nicóis cruzados (FS 230/Am 13). C) Cristal anédrico de martita associado à hematita tabular sob luz refletida e nicóis paralelos (FS 144/Am 7). D) Cristal de martita com sombra de pressão de muscovita sob luz transmitida e nicóis paralelos (FS 230/Am 10). E) Cristais de especularita encontrados veios de quartzo e	

hematita especular sob luz transmitida e nicóis paralelos (FS 230/Am 13). F) Cristal de muscovita associado à hematita tabular sob luz transmitida e nicóis paralelos (FS 516/Am 2). Hm_tb – Hematita tabular; Hm_sp – Hematita especular; Mar – Martita; Musc – Muscovita; Qtz – Quartzo. ....	34
Figura 24 – (A - B) Fotomicrografias sob luz refletida e nicóis paralelos indicando: A) Veio com a presença de hematita especular (FS 186/Am 17); B) Textura em leque hematita especularita associada a quartzo em veio (FS 152/Am 4). Hm_sp – Hematita especular; Qtz – Quartzo. ....	35
Figura 25 – (A - B) Fotomicrografias sob luz transmitida e nicóis paralelos indicando: A) Foliação anastomosada em amostra de quartzito (FS 230/Am 14); B) Cristal de zircão arredondado em amostra de quartzito (FS 230/Am 14). Musc – Muscovita; Qtz – Quartzo; Zirc – Zircão.....	35
Figura 26 – Diagrama de mineralogia modal obtido a partir do refinamento pelo método de Rietveld das amostras analisadas.....	36
Figura 27 - Difratogramas interpretados das amostras: A) AM-01; B) AM-03; C) AM-07; D) AM-08. ....	37
Figura 28 – Difratogramas interpretados das amostras: A) AM-13; B) AM-14; C) AM-16; D) AM-17. ....	38
Figura 29 – Difratogramas interpretados das amostras: A) AM-18; B) AM-20; C) AM-22; D) AM-23. ....	39
Figura 30 - Diagrama <i>Spider</i> de elementos maiores para as amostras analisadas. ....	42
Figura 31 - Diagrama da relação entre $Fe_2O_3$ versus $SiO_2$ para as amostras analisadas.....	43
Figura 32 – Diagrama <i>Spider</i> de elementos traço para as amostras analisadas classificados de acordo com Goldschmidt (1937). ....	45
Figura 33 – Diagrama de ETR para as amostras analisadas normalizadas ao PAAS (McLennan 1989). ....	48
Figura 34 - Diagrama de anomalia de Ce para as amostras analisadas definido por Bau & Dulski (1996). ....	48
Figura 35 – Diagrama de ETR para as amostras analisadas normalizadas ao Condrito (Taylor & McLennan 1985).....	49
Figura 36 – Diagrama binários de razão Y/Ho versus Somatório de ETR com campos definidos por Bau (1996). ....	50
Figura 37 – Diagrama binário de razão Y/Ho versus razão Zr/Hf, definido por Bau (1996). ....	50
Figura 38 – Sequência paragenética das diferentes gerações de óxido/hidróxido de Fe nas amostras de itabirito e veios de quartzo e hematita especular. ....	52
Figura 39 – Dendograma indicando agrupamento das amostras analisadas. ....	54
Figura 40 – Diagrama 3D de distribuição espacial dos <i>clusters</i> de amostras de acordo com a análise de componente principal (PCA). ....	54
Figura 41 – Difratogramas interpretados das amostras divididos em: A) <i>Cluster 1</i> ; B) <i>Cluster 2</i> ; C) <i>Cluster 3</i> . ....	55
Figura 42 – Diagrama de barras com resultados de mineralogia modal obtidos por estimativa visual em análise via microscopia ótica.....	56
Figura 43 – Diagrama comparativo dos resultados médios de elementos maiores obtidos para as FFB analisadas neste trabalho com outras análises de rochas análogas de outras regiões do Estado de Minas Gerais e do mundo. Lago Superior (Gross e McLeod 1980); Algoma (Gross e McLeod 1980); FFB Hamersley (Webb <i>et al.</i> 2003); FFB Serra da Serpentina (Rolim 2016); Mina Casa de Pedra (Mendes 2015); Mina Pau Branco (Mendes 2015); Mina Usiminas (Mendes 2015); Mina Várzea Lopes (Mendes 2015); Quartzo Itabirito – Depósito Alegria (Oliveira 2016); Quartzo	

Itabirito – Depósito Esperança (Oliveira 2016); Itabirito Dolomítico – Depósito Esperança (Oliveira 2016). .....	58
Figura 44 – Diagrama comparativo dos resultados médios de elementos traço obtidos para as FFB analisadas neste trabalho com outras análises de rochas análogas de outras regiões do Estado de Minas Gerais e do mundo. Lago Superior (Gross & McLeod 1980); Algoma (Gross & McLeod 1980); FFB Hamersley (Webb <i>et al.</i> 2003); FFB Serra da Serpentina (Rolim 2016); Mina Casa de Pedra (Mendes 2015); Mina Pau Branco (Mendes 2015); Mina Usiminas (Mendes 2015); Mina Várzea Lopes (Mendes 2015); Quartzo Itabirito – Depósito Alegria (Oliveira 2016); Quartzo Itabirito – Depósito Esperança (Oliveira 2016); Itabirito Dolomítico – Depósito Esperança (Oliveira 2016). .....	58
Figura 45 - Bloco diagrama esquemático indicando o posicionamento dos tipos de FFBs, baseado em Gross 1980, e ainda a semelhança entre os resultados de elementos traço para a FFB de Lago Superior e os obtidos durante o trabalho.....	60
Figura 46 – Diagrama de razão Ce/Ce* versus Y/Ho para as amostras de itabirito (Pecoits 2010). .....	61
Figura 47 – Diagrama de Sm <sub>CN</sub> versus Eu <sub>CN</sub> /Sm <sub>CN</sub> para determinação de % de detritos clásticos em BIF (Taylor & McLennan 1985; Bau 1993, Rolim 2016). .....	61
Figura 48 – Diagrama de Y/Ho versus Sm/Yb (Alexander <i>et al.</i> 2008) para determinação da influência de fluidos. ....	62
Figura 49 – Diagrama de Fe/Ti versus Al/(Al+Fe+Mn) para determinação de componente detríticos e hidrotermais (McClung 2006, Rolim 2016). ....	63
Figura 50 – A) Diagrama de SiO <sub>2</sub> versus Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , modificado de Wonder <i>et al.</i> (1988); B) Diagrama de Co+Ni+Cu versus Somatório de ETR, modificado de Dymek <i>and</i> Klein (1988). ....	63
Figura 51 - Diagrama esquemático resumindo os resultados dos estudos de geoquímica de rocha total e de LA-ICP-MS em óxidos de ferro. ....	66

## ÍNDICE DE FIGURAS (ANEXO I)

Figure 1 – Geological map of the Serra do Sapo deposit region showing the lithostratigraphic units and the geographic location targeted in this study. Modified after Rolim <i>et al.</i> (2016) including sampled drill cores location. ....	75
Figure 2 – Stratigraphic column of the Serra de São José and Serra da Serpentina groups. LP = Lapao Formation; JA = Jacem Formation; CA = Canjica Formation. (Rolim <i>et al.</i> 2016). ....	76
Figure 3 – Drill-hole samples from Serra do Sapo deposit: A) Banded itabirite; B) Hematitic ore; and C) Itabirite crosscut by quartz-and-hematite veins (highlighted). ....	76
Figure 4 – Schematic logging of sampled drill hole 201, and macroscopic photographs, including weathering profile. Modified after Pires e Souza (2014). ....	77
Figure 5 – Photomicrography showing the laser spot line in martite crystal with relics of kenomagnetite used for LA-ICP-MS analysis . Under reflected light and parallel nicols. ....	78
Figure 6 – LA-ICP-MS spectra presenting different responses according to the chemical composition of the ablated mineral phase: A) Signal starts constant and there is an increase in other elements, suggesting the presence of a microinclusion; B) Signal is constant throughout the analysis, with no interference. ....	79
Figure 7 – Photomicrography of iron mineral phases obtained under reflected light and parallel nicols: A) Anhedral magnetite crystals partly martitized, forming martite (Mar) and kenomagnetite relics (Kmag) (Sample 115-1); B) Anhedral martite (Mar) crystal surrounded by foliation defined by tabular hematite crystals (Hm_tb) (Sample 408-3); C) Anhedral martite (Mar) crystal associated	

with tabular hematite (Hm_tb) (Sample 144-7); D) Tabular hematite crystals (Hm_tb) defining rock foliation (Sample 201-9); E) Specular hematite crystals (Hm_sp) with greater length than that in the tabular hematite phase (Sample 152-4). .....	80
Figure 8 – Photomicrographs showing: A) Compositional banding structure formed by quartz and Fe bearing oxides, such as tabular hematite, typically observed in itabirite samples from the Serra do Sapó deposit. Transmitted light and parallel nicols (Sample 201-9); B) Martite subhedral porphyroblast with kenomagnetite relicts of itabirite. Reflected light and parallel nicols (Sample 144-7); C) Martite subhedral porphyroblast surrounded by foliation and in recrystallization process to tabular hematite. Reflected light and parallel nicols (Sample 144-7); D) Banding and foliation, which are preexisting structures in the sample, crosscutted by quartz microvein. Transmitted light and parallel nicols (Sample 195-3); E) Portion formed of white mica/muscovite crystals. Transmitted light and parallel nicols (Sample 521-3b); F) Elongated specular hematite crystals presenting fan fabric in quartz-and-specular-hematite-vein sample. Reflected light and parallel nicols (Sample 144-8). .....	82
Figure 9 – Spider diagrams showing trace elements obtained for analyzed minerals: itabirite and quartz-hematite vein samples. Trace elements ordered according to their atomic mass. Intensities are given in ppm, except Au, which that is given in ppb. ....	84
Figure 10 – Box plot diagram of trace elements distribution and evolution selected according to spinel elements (Nadoll <i>et al.</i> 2012), some of the elements presenting greater compatibility with magnetite (Dare <i>et al.</i> 2015) and Si. Intensities are given in ppm. Legend: kenomagnetite - red; martite - green; tabular hematite - blue; and specular hematite – orange.....	86
Figure 11 - Mass balance calculation of LA-ICP-MS results for the average obtained from analyzed phases normalized by the average of the kenomagnetite spots. Intensities are given in ppm. ....	86
Figure 12 – Binary diagrams representing trends of elements for the analyzed samples, where: A) Ti versus Al; B) Si versus Ti; C) Si versus Al. Intensities are given in ppm. ....	87
Figure 13 – Ternary diagram of Si, Ti and Al relative concentration representing trends of elements for the analyzed samples according to mineral paragenetic sequence.....	88
Figure 14 – Box plot diagram of REE-Y normalized by the average value obtained for kenomagnetite crystals by means of LA-ICP-MS analysis.....	89
Figure 15 – REE-Y spider diagram normalized by PAAS (McLenann 1989). Geochemistry analyses were made by Pires e Souza <i>et al.</i> (2014). Anomalies are highlighted in gray. Intensities are given in ppm.....	90
Figure 16 – Cerium anomaly diagram defined by Bau & Dulski (1996). Legend: AL01 and ES07 samples – Quartz itabirite; ES08 sample – Dolomitic itabirite; MP – Morro do Pilar BIF; CMD – Conceição do Mato Dentro BIF; SA – Santo Antônio BIF; Serro – Serro BIF. ....	91
Figure 17 – Binary diagrams of Y/Ho for Fe-bearing oxides defined by Bau (1996), where: A) Y/Ho versus Sum of REE; B) Y/Ho versus Y; and C) Y/Ho versus Ho. Intensities are given in ppm. ....	92
Figure 18 – Mineral paragenetic sequence of distinct generations of Fe-bearing oxide/hydroxide in samples of .....	93
Figure 19 – Binary diagram of (Ti+V) vs (Ni/Cr+Mn) indicating correlation of the analyses with different geological contexts based on Nadoll <i>et al.</i> 2014 and Huang <i>et al.</i> 2015).....	94
Figure 20 – Spider diagram of kenomagnetite results from the Serra do Sapó deposit compared with magnetite analyses from different geological contexts. ....	95
Figure 21 – Spider diagram of kenomagnetite results from the Serra do Sapó deposit compared with magnetite values from other works. ....	95
Figure 22 – Spider diagrams indicating the directly proportional correlation of Ti with other elements. ....	98
Figure 23 – Spider diagrams indicating the inversely proportional correlation of Ti with other elements. ....	98

Figure 24 – Titanium distribution diagram of analyzed mineral from Serra do Sapo deposit and its averages compared with Fe-bearing oxide results by Chung *et al.* (2015), Dare *et al.* (2015), Huang *et al.* (2015), Nadoll *et al.* (2012) and Oliveira *et al.* (2015)..... 99

Figure 25 – Binary diagram indicating the direct relationship between Ce and Mn content. .... 100

Figure 26 – Schematic illustration of Fe-bearing oxide evolution according to petrographic studies and LA-ICP-MS analyses indicating the suggested mineral paragenetic sequence and fluid relationship. .... 102

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Pacotes litoestratigráficos associados à Serra do Espinhaço Meridional na região onde se insere a área de estudo e suas respectivas idades. Fontes utilizadas: (1) Grossi-Sad e Vaz de Melo (1969); (2) Knauer e Grossi-Sad (1995); (3) Fogaça (1997); (4) Knauer (2007); (5) Rolim <i>et al.</i> (2016); (6) Rolim (2016). .....	13
Tabela 2 - Relação das amostras analisadas, suas respectivas classificações verificadas por petrografia, etapa relacionada e técnicas em que foram submetidas. Amostras da etapa 1 foram originalmente classificada de acordo com o grau de alteração ou textura segundo Pires e Souza (2014) e confirmada por análise petrográfica. MO – Microscopia Ótica; Geoq. – Geoquímica; LA – LA-ICP-MS.....	16
Tabela 3 – Relação dos óxidos e elementos analisados durante os estudos de geoquímica mineral, as técnicas utilizadas e seus respectivos limites. ....	22
Tabela 4 – Mineralogia modal das amostras obtida a partir do refinamento pelo método de Rietveld.....	36
Tabela 5 – Resultados de geoquímica de rocha total para elementos maiores.....	41
Tabela 6 – Resultados de geoquímica de rocha total para elementos traço.....	44
Tabela 7 - Resultado de geoquímica de rocha total de ETR para as amostras analisadas. ....	46
Tabela 8 – Resultados de mineralogia modal obtidos por estimativa visual em análise via microscopia ótica. ....	56
Tabela 9 – Valores médios dos elementos obtidos para o padrão BHVO-2G em todas as análises, os resultados de desvio padrão e a taxa de recuperação. ....	126
Tabela 10 – Valores médios dos elementos obtidos para o padrão BIR-1G em todas as análises, os resultados de desvio padrão e a taxa de recuperação. ....	127

## ÍNDICE DE TABELAS (ANEXO I)

Table 1 – Classification of analyzed samples according to weathering degree or texture as described by Pires and Souza (2014). IT - Itabirite; SFIT – Semi-friable itabirite; FIT – Friable itabirite; and QSHV – Quartz-and-specular-hematite vein. ....	77
---	----

## RESUMO

Análises *in situ* por ablação a laser ICP-MS em óxidos de Fe e estudos mineralógicos, petrográficos e geoquímicos possibilitaram o entendimento das características das rochas pertencentes ao depósito de ferro Serra do Sapo. Localizado na borda leste da Serra do Espinhaço Meridional, o depósito é constituído por formações ferríferas bandadas (FFBs) metamorizadas e veios de quartzo e hematita associados e que se inserem na Formação Serra do Sapo. Estudos petrográficos por microscopia ótica em FFB, veios de quartzo e hematita, e quartzito permitem a identificação dos óxidos de ferro de forma a individualizá-los por meio de suas características morfológicas e texturais, que apontam a seguinte evolução: magnetita → kenomagnetita → martita → hematita tabular → hematita especular. Esta última, especificamente, encontra-se associada a veios de quartzo. Muscovita, clorita, zircão e apatita também são observados. Além disso, são identificadas estruturas como bandamento composicional, típico da rocha, laminação, microdobras e venulações. Análises por difratometria de raios X (DRX) confirmam a mineralogia principal, ainda que não permita a distinção entre as morfologias presentes. O agrupamento das análises em *clusters* propiciou a separação das amostras com padrões congruentes e ainda a indicação de amostras com comportamento característico. Estudos geoquímicos de rocha total mostram rochas compostas especialmente por SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a depender da análise, e subordinadamente por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>O. Teores altos de Ba e Zr em algumas amostras também são importantes. Os resultados de elementos terras raras (ETR) apresentam padrões típicos para FFBs, com exceções singulares, tanto normalizados ao *Post-Archean Australian Shale* (PAAS), quanto ao Condrito. Estes resultados sugerem que não ocorreu forte contaminação detrítica, ainda que algumas amostras mostrem características para tal, como a presença de zircão e estrutura sedimentar. Em contrapartida, a influência hidrotermal sobre as amostras pode ser verificada em diferentes diagramas. Análises de química mineral pela técnica de *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (LA-ICP-MS) realizadas em óxidos de ferro, indicam uma variação nos teores dos elementos traço em consonância com as transições observadas pela petrografia. Os resultados para ETR mostram enriquecimento dos teores de ETR leves (ETRL) de kenomagnetita para martita, e diminuição dos teores de ETR pesados (ETRP). Na transição martita → hematita tabular é observado empobrecimento tanto de ETRL quanto de ETRP. A hematita especular apresenta um comportamento diferente para diversos elementos, como Ti, Al e ETR, com teores muito inferiores em relação às outras fases minerais. Além disso, os resultados de análises *in situ* nos minerais possuem características que indicam gênese dos minerais de ferro com influência hidrotermal, ratificam a sequência paragenética mineral indicada pela petrografia e ainda sugerem uma química destes fluidos. Os resultados obtidos, comparados a estudos de inclusão fluida (IF) da literatura realizados no depósito Serra do Sapo, mostram que os fluidos hidrotermais responsáveis pela gênese mineral possuem uma influência ígnea, com temperatura acima da temperatura submagmática.

**PALAVRAS-CHAVE:** Serra do Sapo, formação ferrífera bandada, estudos mineralógicos, geoquímica, química mineral por LA-ICP-MS.

## ABSTRACT

*In situ* analyses by laser ablation ICP-MS in Fe oxides and the mineralogical, petrographic and geochemical studies allowed the understanding of the characteristics of Serra-do-Sapo-iron-deposit rocks. Located on the eastern border of southern Serra do Espinhaço, the deposit is hosted by of metamorphosed banded iron formation (BIFs) and associated quartz-and-hematite veins. Petrographic studies by optical microscopy in BIF, quartz-and-hematite veins, and quartzite allowed identification of assemblages of different iron-bearing minerals in order to individualize them by morphological and textural feature relationships, which showed the following evolution: magnetite → kenomagnetite → martite → tabular hematite → specular hematite. The latter, specifically, is associated with quartz- veins. Muscovite, chlorite, zircon, and apatite are also observed. In addition, structures such as compositional banding, which is typical in this rock, lamination, microfolds, and veinlets are identified. X-ray diffraction (XRD) analysis confirms the main mineralogy, although it does not allow the morphology distinction. The cluster analysis allowed the sample partition with similar patterns and the indication of samples with characteristic behavior. The whole rock geochemistry studies show rocks composed especially of SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, depending on the analysis, and less by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>O. High contents of Ba and Zr in some samples also are important. The results of rare earth elements (REE) show typical patterns for BIFs, with few exceptions, both normalized to Post-Archean Australian Shale (PAAS), and Chondrite. These results suggest that there was no strong detrital contamination, although some samples show characteristics such as the presence of zircon and sedimentary structure. On the other hand, the hydrothermal influence on the samples can be verified in different diagrams. Mineral chemistry analyses by the technique of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS), which was carried out on iron oxides, indicate variation in the trace element contents, in conformity with the observed transitions by petrography. Rare earth elements results show enrichment of light REE (LREE) contents from kenomagnetite to martite, and decrease of heavy REE (HREE) contents. In the martite → tabular hematite transition is observed depletion of LREE and HREE. Specular hematite presents a different behavior for several elements, such as Ti, Al, and REE, with lower contents than the other mineral phases. Furthermore, the results of *in situ* analyses in minerals have features that indicate the iron-minerals genesis with hydrothermal influence, ratify the mineral paragenetic sequence indicated by petrography and still suggest a chemistry of these fluids. The obtained results, compared to studies of fluid inclusion (FI) of the literature realized in the Serra do Sapo deposit, show that the hydrothermal fluids, which is responsible for the mineral genesis, have an igneous influence, with temperature above the submagmatic temperature.

**KEYWORDS:** *Serra do Sapo*, banded iron formation, mineralogical studies, geochemistry, mineral chemistry by LA-ICP-MS.



# 1. INTRODUÇÃO

O aumento vertiginoso dos preços do minério de ferro no início dos anos 2000 viabilizou a exploração econômica de diferentes depósitos. Dessa forma, a região de Conceição de Mato Dentro ganhou destaque na indústria mineral brasileira devido à presença de depósitos de Fe expressivos e passou a ser alvo de diferentes tipos de estudos. Um destes depósitos, denominado Serra do Sapo, contém itabiritos que correspondem a FFBs metamorfizadas (Eschwege 1822), e são classificados de acordo com o grau de alteração intempérica em: itabirito, itabirito semifriável e itabirito friável, os quais podem conter veios de quartzo e hematita especular. Segundo a empresa Anglo American, atual detentora dos direitos de exploração, estima-se que os recursos minerais sejam 250,5 Mt (32% wt) de itabirito friável e hematita e 1.143,2 Mt (30,9 % wt) de itabirito.

O conhecimento das características intrínsecas de um depósito mineral, seja no aspecto químico e mineralógico, seja no entendimento de seu controle estratigráfico ou estrutural, é de extrema importância para possibilitar sua exploração. Entre os estudos pode se citar àqueles que visam a compreensão da gênese dos depósitos. Nestes, é possível determinar indícios sobre a origem das rochas e definir quais os possíveis eventos geológicos que tiveram impacto em sua história de formação, independente do caráter, como deformacional, metamórfico ou hidrotermal.

Os estudos mineralógicos, petrográficos, geoquímicos e de química mineral são imprescindíveis para o entendimento das associações mineralógicas, das relações estruturais e texturais e das características geoquímicas das rochas, possibilitando a indicação da gênese dos depósitos de ferro. Além disso, o conhecimento profundo destas especificidades pode contribuir diretamente nas questões econômicas da exploração do depósito, tendo em vista que podem indicar, entre outros aspectos, a presença de elementos e/ou minerais contaminantes e mudanças das características do minério, que podem vir a alterar os processos de beneficiamento subsequentes.

Esse trabalho de dissertação de mestrado faz parte Programa de Pós-Graduação em Geologia do Instituto de Geociências da UFMG e é fruto de uma parceria da empresa Anglo American, Instituto de Geociências (IGC) e Fundep intitulado “Cooperação Técnica para mapeamento geológico e caracterização mineralógica, mineraloquímica e morfológica dos diferentes tipos de minério das serras do Sapo e Itapanhoacanga”. Essa parceria promoveu a produção de diferentes trabalhos acadêmico-científicos como trabalhos de conclusão de curso, dissertações de mestrado e teses de doutorado, além de artigos científicos. Este trabalho conta com a orientação da Prof.<sup>a</sup> Dra. Rosaline C. Figueiredo e Silva e coorientação do Prof. Dr. Carlos A. Rosière.

## **1.1. Objetivos**

### **1.1.1. Objetivo Geral**

O presente trabalho tem como objetivo principal a realização de estudos de química mineral por LA-ICP-MS em óxidos de ferro e a caracterização mineralógica, petrográfica e geoquímica da FFB do depósito Serra do Sapo, em Conceição do Mato Dentro.

### **1.1.2. Objetivos específicos**

- Identificar a mineralogia das amostras e relacioná-las às texturas e estruturas presentes na rocha;
- Definir associações mineralógicas visando a determinação da ordem de formação dos minerais;
- Determinar os teores de elementos maiores, elementos traços e elementos terras raras (ETR) por meio de estudos geoquímicos de rocha total;
- Verificar correlações de razões geoquímicas com diferentes tipos de gênese e contribuições já estudadas para FFBs;
- Determinar a composição química *in situ* por LA-ICP-MS de elementos traços para as diferentes fases de Fe;
- Definir uma ordem cronológica de formação de fases minerais de Fe e correlacioná-las aos dados de química mineral;
- Indicar a paragênese mineral das fases de Fe com base na petrografia e química mineral, buscando entender as relações entre fluido-mineral;
- Sugerir possível composição do fluido e sua origem.

## **1.2. Localização e vias de acesso**

A área de estudo localiza-se ao norte da cidade de Conceição do Mato Dentro, e a cerca de 160 km da cidade de Belo Horizonte, em Minas Gerais. O acesso (Figura 1) se dá por via terrestre pela rodovia MG-010, passando pelas cidades de Santa Luzia e Lagoa Santa e posteriormente pelo distrito de Cardeal Mota/Serra do Cipó, em Santana do Riacho até a cidade de Conceição do Mato Dentro. A Serra do Sapo, como feição geomorfológica, encontra-se a aproximadamente 15 km ao norte da cidade de Conceição do Mato Dentro continuando pela rodovia MG-010.



Figura 1 – Acesso à cidade de Conceição de Mato Dentro a partir de Belo Horizonte.

### 1.3. Estruturação da dissertação

O presente trabalho de dissertação de mestrado, “Análises *in situ* por ablação a laser ICP-MS em óxidos de ferro e estudos mineralógicos, petrográficos e geoquímicos em itabiritos e veios do depósito Serra do Sapo, MG”, encontra-se dividido em capítulos detalhados a seguir:

- Capítulos 1, 2 e 3, respectivamente introdução, formações ferríferas, e arcabouço geológico, apresentam dados no intuito de contextualizar o trabalho em relação às formações ferríferas, à região de estudo e aos objetivos;
- Capítulo 4 mostra os materiais estudados, os métodos utilizados e suas respectivas condições de leitura;
- Capítulo 5 apresenta os dados obtidos durante o estudo. O item 5.1 indica os resultados petrográficos, como mineralogia e suas associações, texturas e estruturas e possíveis relações temporais de formação para todas as amostras analisadas. O item 5.2 apresenta os resultados obtidos pela técnica de difratometria de raios X. O item 5.3 traz a geoquímica realizada em algumas amostras, com a apresentação de gráficos e diagramas característicos. O item 5.4 apresenta o resumo do artigo “*Laser ablation ICP-MS mineral chemistry and petrographic studies of itabirite from Serra do Sapo, MG*” submetido à revista *Chemical Geology*. O artigo completo com os resultados de química mineral por LA-ICP-MS encontra-se no Anexo I.
- Capítulo 6 expõe as discussões que relacionam os dados obtidos por este trabalho, entre eles e com estudos anteriores realizados na região ou em outros depósitos de ferro. Além disso, são apresentados gráficos e diagramas com os resultados a fim de obter características do depósito em questão;

- Capítulo 7 apresenta as conclusões finais.

Os demais dados referentes ao presente trabalho são apresentados nos anexos:

- ANEXO I – Artigo completo “*Laser ablation ICP-MS mineral chemistry and petrographic studies of itabirite from Serra do Sapo, MG*”.
- ANEXO II – Tabela de resultados das análises de LA-ICP-MS.
- ANEXO III – Tabelas de resultados das análises dos padrões.

## 2. FORMAÇÕES FERRÍFERAS

As formações ferríferas (FFs) mostram grande relevância para estudos das condições de gênese, haja vista que apresentam correlação direta com teor de oxigênio da atmosfera e, conseqüentemente, estão associados a um período específico da história da Terra (Bekker *et al.* 2010, Rolim 2016). As FFBs são observadas em diferentes locais no mundo e sua formação se deu em especial entre o Arqueano e o Paleoproterozoico (3,8 a 1,8Ga), com ocorrências mais discretas durante o Neoproterozoico (0,8 a 0,6Ga) (Oliveira 2015). A distribuição de diversos depósitos no mundo e durante o tempo geológico é apresentada na Figura 2. Segundo Chemale Jr e Takehara (2013), os depósitos de ferro são associados a diferentes ambientes geológicos e podem ser classificados em cinco categorias principais: (i) depósitos sedimentares acamadados ou formações ferríferas bandadas; (ii) depósitos magmáticos; (iii) depósitos de metamorfismo de contato; (iv) depósitos oolíticos e pisolíticos; e (v) depósitos provenientes de alteração e acúmulo em superfície. Além destes, tem-se ainda os depósitos hipogênicos, nos quais ocorre o enriquecimento supergênico de rochas com teor considerável de minerais de Fe (Angerer *and* Hagemann 2010).

As FFs consistem em rochas sedimentares químicas, usualmente com estruturas bandadas e/ou laminadas, e teor de ferro igual ou maior a 15%, e apresentam grande interesse econômico por serem as principais fontes de minério de Fe do mundo. Estas podem conter bandas silicosas e bandas ricas em minerais de ferro (James 1954, Gross 1980, Simonson 2003, Beukes & Gutzmer 2008, Braga 2012, Rolim 2016). Segundo Klein (2005), a mineralogia típica destas formações consiste em chert, quartzo, magnetita, hematita, siderita, ankerita, greenalita, stilpnomelano e riebeckita, sendo que a maior parte destes minerais tem sua formação associada a processos diagenéticos ou metamórficos.

A classificação das FF, definida por Gross (1980), as divide em três tipos com base em seu ambiente deposicional: Algoma, Lago Superior e Rapitan. As do tipo Algoma são depositadas em bacias profundas associadas a centros vulcânicos, exalativos e zonas extensionais, relacionando-se a *greenstone belts* e, em alguns casos, a depósitos do tipo VMS (*volcanogenic massive sulfide*). As FF do tipo Lago Superior estão relacionadas a regiões de margem cratônica, plataformas continentais marinhas e bacias rasas do tipo rifte. Já os do tipo Rapitan associam-se a litologias glaciogênicas, depositadas em bacias do tipo rifte ou sobre blocos falhados ao longo das margens continentais, e apresentam idade neoproterozoica-paleozoica. A distribuição das formações ferríferas em relação aos ambientes geotectônicos é observada na Figura 3. Apesar da mineralogia semelhante entre os dois primeiros, os depósitos do tipo Lago Superior são mais expressivos no que tange o conteúdo de Fe (Gross 1980, Gross 1983, Simonson 2003, Klein 2005, Bekker *et al.* 2010, Braga 2012, Rolim 2016). Segundo Rolim (2016), as FFBs da área de estudo são classificadas como tipo Lago Superior.

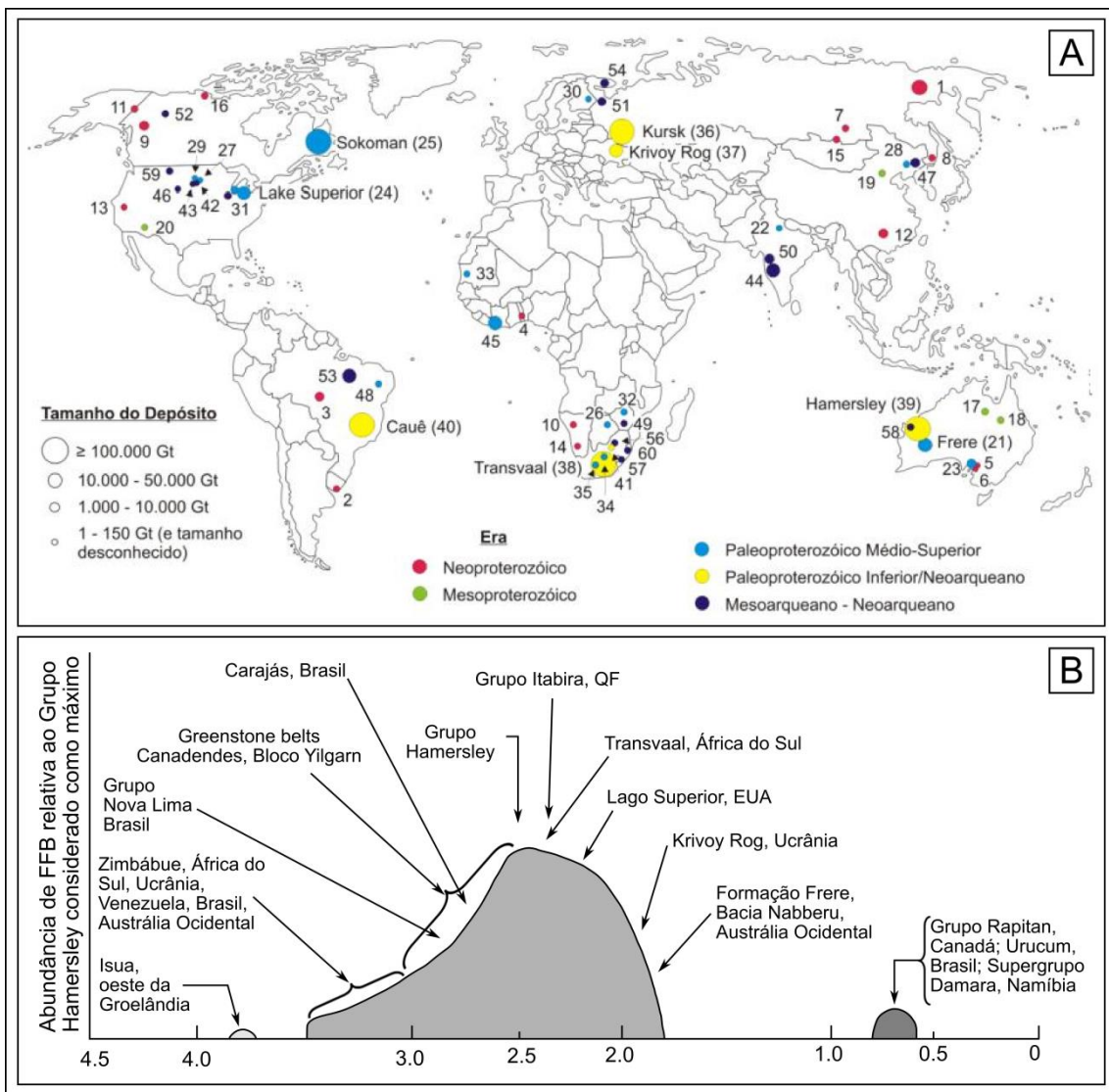


Figura 2 – A) (a) Mapa ilustrando a ocorrência geral de formações ferríferas no mundo (Bekker *et al.* 2010, Braga 2012 e Oliveira 2015). (1) Formação Maly Khinghan, (2) Formação Yerbel, (3) Grupo Jacadigo, (4) Grupo Bisokpabe, (5) Holowilena Ironstone, (6) Formação ferrífera Braemar, (7) Formação Yamata, (8) Formação Lake Khanka, (9) Formação Rapitan, (10) Formação Chuos, (11) Grupo Upper Tindir, (12) Formação Fulu, (13) Formação Kingston Peak, (14) Formação Numees, (15) Formação Mugur, (16) Formação Aok, (17) Formações Corcoran and McMinn, (18) Formação Mullera, (19) Formação ferrífera Chuanlinggou, (20) Formação ferrífera Pike's Peak, (21) Formação Frere, (22) Grupo Alwar, (23) Grupo Hutchison, (24) Lake Superior, (25) Formação ferrífera Sokoman, (26) Formação Shoshong, (27) Formação Rochford, (28) Grupo Liaohe, (29) Formação Estes, (30) Formação ferrífera Pääkkö, (31) Formação Glen Township, (32) Grupo Lomagundi, (33) Grupo Ijil, (34) Formação ferrífera Hotazel, (35) Formação Timeball Hill, (36) Supergrupo Kursk, (37) Supergrupo Krivoy Rog, (38) Transvaal, (39) Hamersley, (40) Formação Cauê, (41) Formação Penge Iron, (42) Formação ferrífera Benchmark, (43) Formação ferrífera Nemo, (44) Formação Mulaingiri, (45) Nimba, (46) Formação ferrífera Atlantic City, (47) Anshan, (48) Caldeirão belt, (49) Formação ferrífera Manjeri, (50) Grupo Bababudan, (51) Gimola, (52) Grupo Central Slave Cover, (53) Carajás, (54) Formação Olenegorsk, (55) Grupo Steep Rock, (56) Grupo West Rand, (57) Supergrupo Pongola, (58) Formação Cleaverville, (59) Suíte metamórfica Indian Creek, (60) Grupo Moodies; B) Diagrama esquemático mostrando o volume dos principais depósitos de FFB em relação ao Grupo Hamersley, considerado como máximo, em função do tempo geológico (James 1954 e Oliveira 2015).

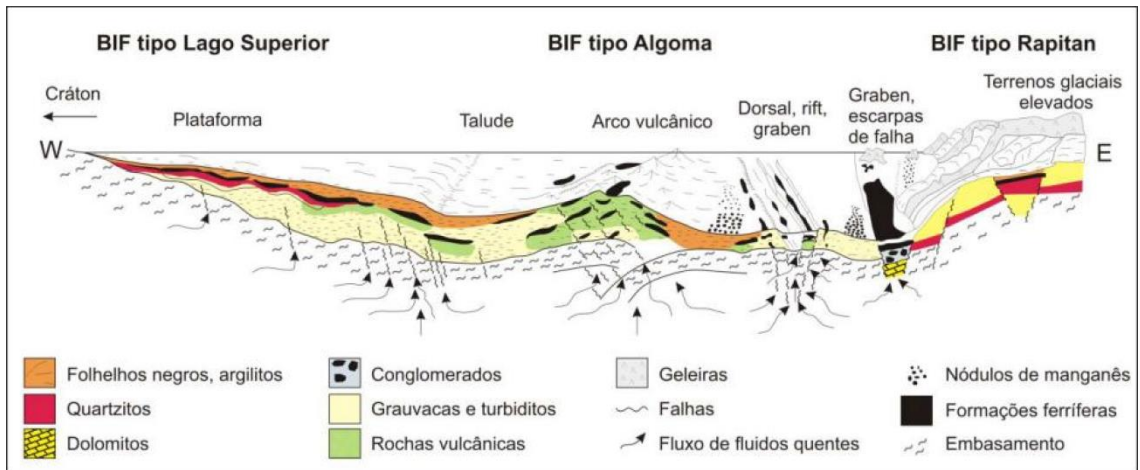


Figura 3 - Classificação das formações ferríferas de acordo com os contextos geotectônicos (Gross 1980 e Braga 2012).

### 3. CONTEXTO GEOLÓGICO

O depósito Serra do Sapo encontra-se inserido no contexto da Serra do Espinhaço (Figura 4), que é definida como um cinturão de *trend* N-S com um sistema de estruturas de falhas e dobras com vergência para W, e extensão de 700 km (Alkmin *et al.* 2006). Segundo Knauer (2007), esta feição pode ser dividida entre Setentrional e Meridional, no qual a área de estudo se situa. No contexto geotectônico, a Serra do Espinhaço está localizada na porção sudeste do Cráton São Francisco (Figura 5), na borda oeste da faixa orogênica Araçuai que se formou durante a orogenia Brasiliana, causada pela colisão entre os núcleos cratônicos São Francisco e Congo (Pedrosa-Soares *et al.* 2001, Rolim 2016).

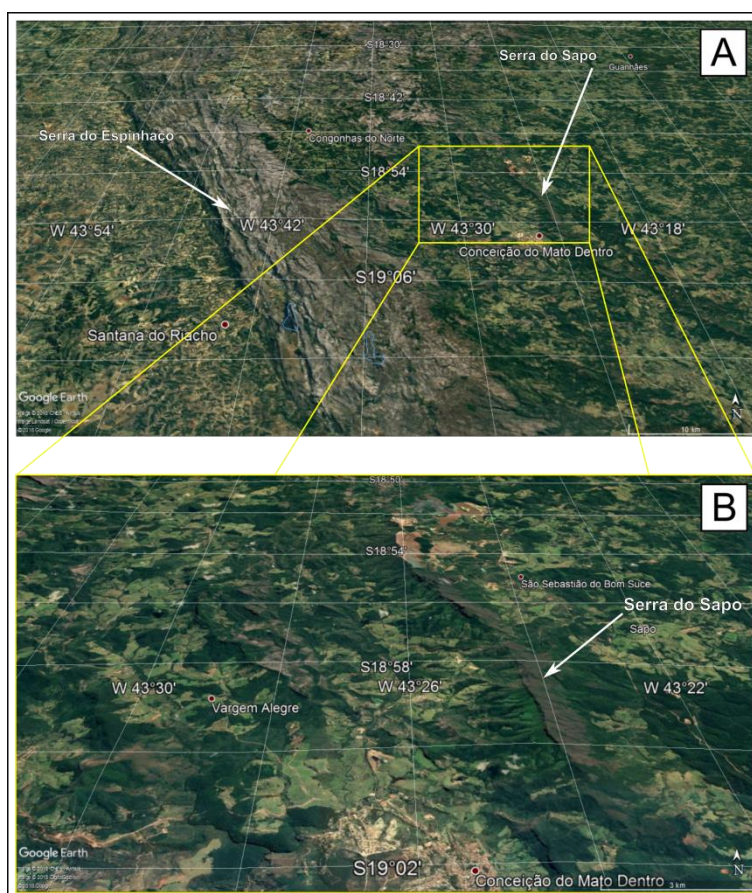


Figura 4 – A) Posicionamento da feição geomorfológica Serra do Sapo em relação à Serra do Espinhaço; B) Detalhe da Serra do Sapo posicionada ao norte da cidade de Conceição do Mato Dentro, MG. Imagens retiradas do *Google Earth*.

As rochas que afloram na região do depósito são classificadas como pertencentes às seguintes unidades: Meta-granito Jacém, complexos Guanhões e Gouveia, Sequência Metavulcanossedimentar Rio Mata Caval, Suíte Metaultramáfica Alvorada de Minas, Grupo Serra da Serpentina, Suíte meta-ígneia Conceição do Mato Dentro, Grupo Serra do São José, Supergrupo Espinhaço e Suíte Metabásica Pedro Lessa (Rolim 2016). Estes pacotes litoestratigráficos e suas idades podem ser observados na Figura 5 e na Tabela 1. Por tratar-se de um trabalho realizado em rochas pertencentes ao Grupo Serra da Serpentina, e devido ao fato



dos litotipos do Grupo Serra do São José apresentarem semelhanças ao primeiro, a descrição de ambos encontra-se mais detalhada nos itens a seguir. A Figura 6 apresenta a coluna estratigráfica associada a estas unidades principais.

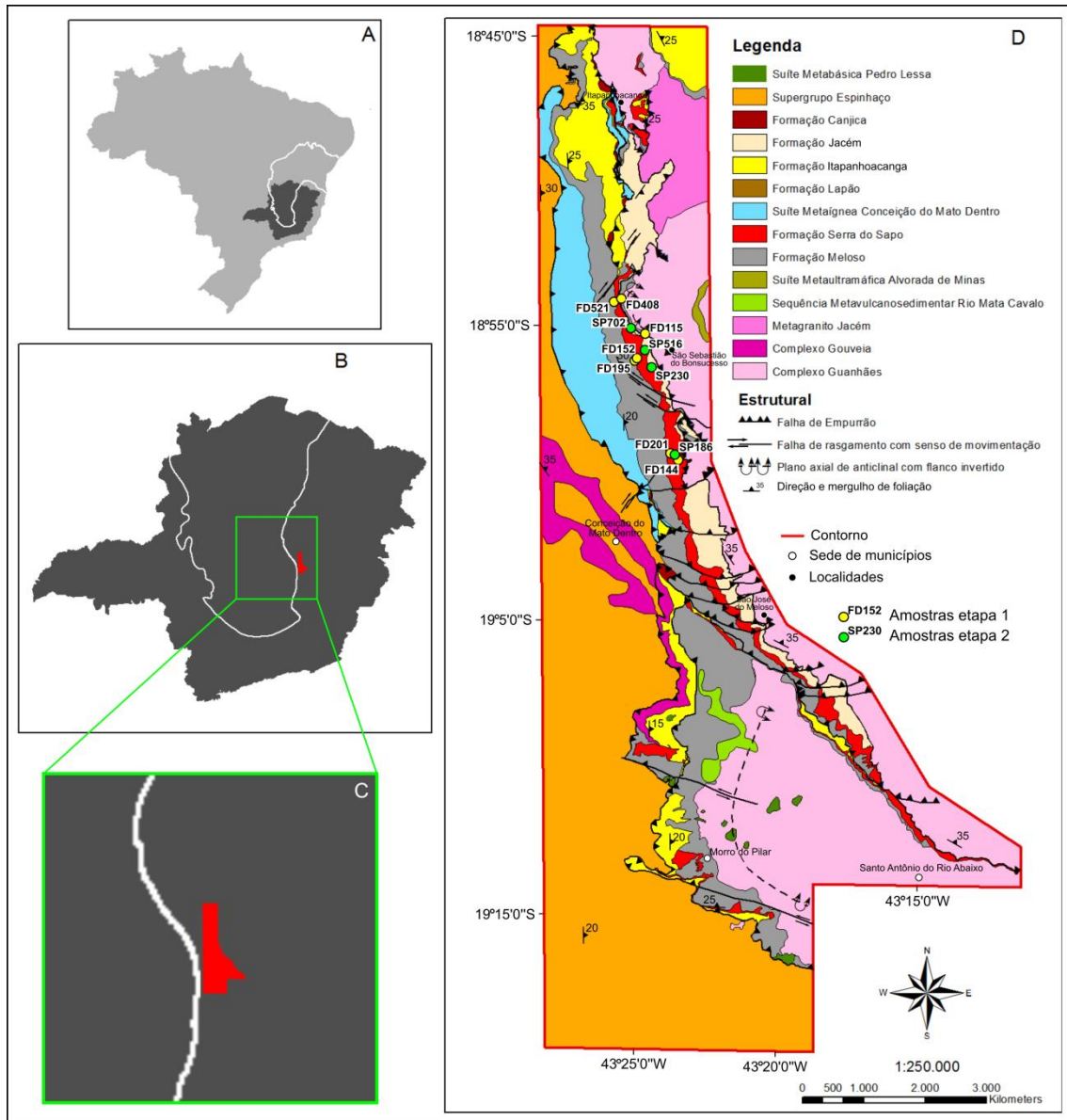


Figura 5 – A) Posicionamento do Cráton São Francisco em relação ao Brasil e ao estado de Minas Gerais; B) Posicionamento da área do mapa geológico da região do depósito Serra do Sapo em relação ao estado de Minas Gerais e ao Cráton São Francisco; C) Detalhe do posicionamento da área de do mapa geológico da região do depósito Serra do Sapo em relação ao Cráton São Francisco; D) Mapa geológico associado à região do Depósito Serra do Sapo, modificado de Rolim (2016).

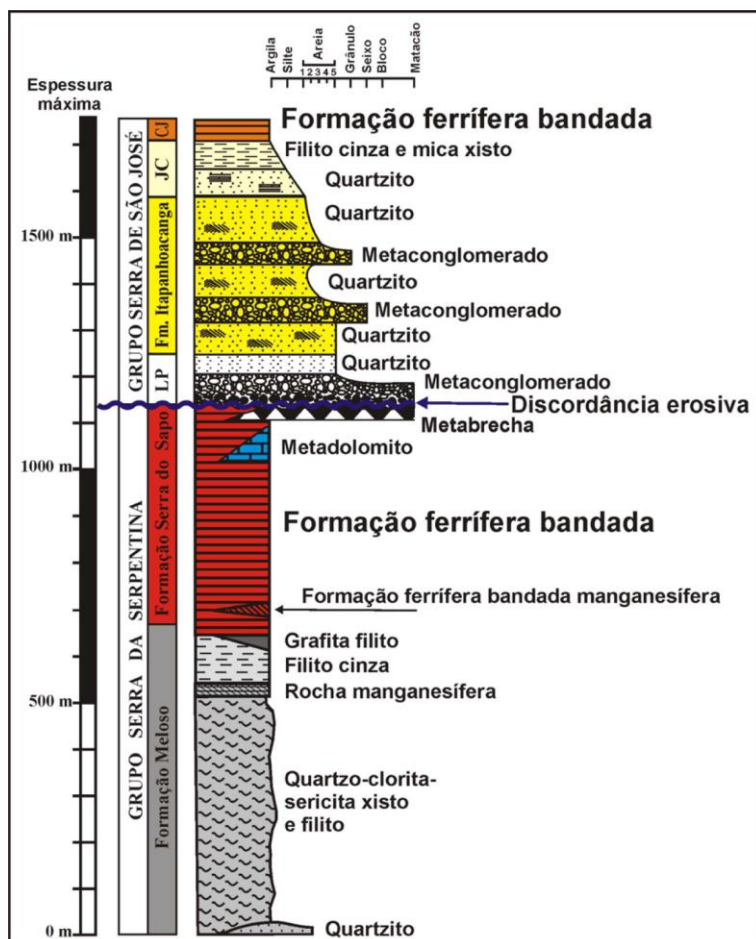


Figura 6 – Coluna Estratigráfica associada às formações ferríferas bandadas que ocorrem na Serra do Espinhaço Meridional, onde ocorre o depósito Serra do Sapo. CJ - Fm. Canjica; JC - Fm. Jacém; LP - Fm. Lapão. Retirado de Rolim (2016)

### 3.1. Unidades Arqueanas

Os complexos Guanhões e Gouveia são classificados como unidades do embasamento crustal do Cráton São Francisco e também foram atingidos pela orogênese Araçuai em evento deformacional compressivo (Noce *et al.* 2007 *in* Rolim 2016). São formados por rochas gnáissicas e migmatíticas, de composição TTG, com granitoides plutônicos, também arqueanos, cortando estas litologias, conforme apresentado por Noce *et al.* 2007 *in* Rolim 2016. Na literatura também são descritas rochas graníticas e granodioríticas, usualmente milonitizadas e migmatizadas, gnaisses bandados, granada-anfibólio-biotita-quartzo xistos e muscovita quartzitos branco (Pires e Souza 2014, Rolim 2016). Além destas, também é relatada a unidade Meta-granito Jacém representada por granitoides porfiríticos, foliados, metamorfizados e em parte migmatizados, com fenocristais de feldspato branco (Pires e Souza 2014).

### 3.2. Unidades Proterozoicas

A Sequência Metavulcanossedimentar Rio Mata Cavallo e a Suíte Metaultramáfica Alvorada de Minas, assim como as demais já apresentadas anteriormente, fazem parte do embasamento

crustal das unidades metassedimentares depositadas posteriormente (Rolim 2016). A Sequência Metavulcanossedimentar Rio Mata Cavallo é definida por rochas metaultramáficas, metamáficas e metassedimentares químicas (formação ferrífera bandada). Além disso, observam-se quartzitos e micaxistos, os quais não possuem um posicionamento comprovado (Rolim *et al.* 2016, Rolim 2016). Já a Suíte Metaultramáfica Alvorada de Minas é formada por rochas ultramáficas metamorizadas, com corpos irregulares, alongados e dispostos na direção N-S (Almeida-Abreu *et al.* 1989, Zapparoli 2001, Rolim 2016).

Litoestratigraficamente acima destas unidades é encontrado o Grupo Serra da Serpentina, o qual é associado a uma bacia intracontinental, com baixa atividade tectônica (Rolim 2016). Anteriormente subdivido em três formações (Dossin 1985, Grossi-Sad & Magalhães 1989, Almeida-Abreu *et al.* 1989), o Grupo Serra da Serpentina foi redefinido somente às suas unidades inferiores, que são: Formação Meloso, na base, e Formação Serra do Sapo (Almeida-Abreu *et al.* 1989), no topo (Rolim *et al.* 2016, Rolim 2016). O depósito Serra do Sapo, foco deste estudo, está localizado em pacote litoestratigráfico de mesmo nome que aflora em feição geomorfológica também homônima disposta paralelamente a Serra do Espinhaço (Figura 4).

A Formação Meloso é composta por rochas sedimentares metamorizadas, em especial de origem pelítica. A espessura média da formação é de 300 m, podendo alcançar até 700 m, próximo à cidade de Conceição do Mato Dentro, ou até poucos metros, conforme observado a norte de Morro do Pilar (Rolim 2016). Segundo o mesmo autor, lentes de quartzito, com espessura variando entre metros a decâmetros, encontram-se intercalados com quartzo-clorita-sericita xisto na base da formação e podem apresentar variedades sericíticas, ferruginosas e manganesíferas. Acima na estratigrafia é observado quartzo-clorita-sericita xisto fino de cor variando entre branco esverdeado, quando fresco, a tons rosado/avermelhado ou creme/amarelado quando intemperizado. No topo do pacote é encontrado filito de cor cinza claro a prateado, no qual se nota a presença de bandamento composicional milimétrico, ora mais sericítico, ora mais quartzoso. A característica principal deste filito é a presença de hematita tabular nos níveis micáceos, e ainda a ocorrência de idióblastos de magnetita, que podem compor até 25% da rocha (Rolim 2016). Ainda ocorre filito negro grafitoso com presença de quartzo, e lentes de rocha manganesífera de espessura métrica (Pires e Souza 2014, Rolim 2016).

A Formação Serra do Sapo é caracterizada pela deposição de sedimentos químicos e definida pela presença de formações ferríferas bandadas metamorizadas, recobertas localmente por lentes de metadolomito fino, de cor vermelho a rosado, cortados por vênulas brancas de quartzo ou de calcita (Rolim *et al.* 2016, Rolim 2016). Seu contato inferior é gradacional, caracterizado pela redução da quantidade de sericita e aumento de hematita (Rolim 2016). A espessura média da unidade é de 80 m, na feição morfológica Serra do Sapo, e pode alcançar até 350 m na porção norte (Pires e Souza 2014). As rochas apresentam cor variando entre cinza claro a cinza escuro, sendo localmente negro azulado, e tem como estrutura característica o bandamento composicional milimétrico a centimétrico definido pela alternância de bandas quartzosas e bandas

ricas em minerais de Fe, que podem ser hematita, com diferentes variedades morfológicas, e magnetita (Pires e Souza 2014, Rolim 2016). Corpos ricos, com teores médios de 66,93% (Rolim 2016), são associados às grandes falhas de empurrão, tem origem hidrotermal (Rolim e Rosière 2011), e ocorrem descontinuamente com comprimento variando entre 100 e 300 m e espessura de 10 a 30 m. Essas porções apresentam textura xistosa, sem bandamento, e são formadas essencialmente por hematita especular. Lentes de formação ferrífera com alto teor de Mn ocorrem na base desta formação (Rolim 2016). O contato superior desta unidade com a base do Grupo Serra do São José é brusco e marca uma discordância erosiva (Pires e Souza 2014, Rolim 2016) conforme pode ser visualizada na Figura 6.

O Grupo Serra de São José, que se encontra acima do pacote anteriormente citado, é dividido segundo Rolim *et al.* (2016) da base para o topo nas formações Lapão, Itapanhoacanga, Jacém e Canjica, que mostram características de ciclo sedimentar transgressivo completo. A Formação Lapão é definida pela presença de corpos lenticulares de metaconglomerados polimíticos, clastos-suportados e mal selecionados, além de quartzitos grossos e médios. Os clastos são compostos por quartzo branco, quartzitos (micáceos e ferruginosos cinzentos), metachert ferruginoso cinza escuro, formações ferríferas bandadas, filitos negros e conglomerados em menor quantidade.

A Formação Itapanhoacanga é definida por pacotes espessos de quartzito com cor branca, de granulação média a grossa, sericítico, impuro e ainda com rara presença de seixos de quartzo branco arredondados e estratificações cruzadas. Além disso, observam-se também níveis de quartzo-sericita xistos finos, lentes de metaconglomerados polimíticos matriz suportados. No topo da unidade os quartzitos encontram-se mais finos, com planos sericíticos e, quando milonitizados, mostram tons rosados.

Estratigraficamente acima, a Formação Jacém, inicialmente definida por Almeida-Abreu *et al.* (1989) e posteriormente por Knauer (1990), é composta por quartzito fino a médio, de cor branca a amarela, e aspecto monótono. Laminações sericíticas sub-milimétricas são observadas, assim como níveis esporádicos de filitos e quartzo-sericita xistos finos que se encontram acima do quartzito. O contato entre as formações Jacém e a Canjica é transicional e se dá pelo aumento da proporção de minerais de Fe em filitos e quartzitos (Rolim 2016).

A Formação Canjica, unidade superior do Grupo Serra de São José, é composta por formações ferríferas bandadas e marca o fim do ciclo sedimentar transgressivo. Apresenta espessura média variando entre 20 e 40 m e pode mostrar descontinuidade lateral. As rochas desta unidade mostram aspectos semelhantes aos observados na Formação Serra do Sapo. Lentes de sericita xistos, filitos cinza e quartzitos sericíticos também são observados.

O Supergrupo Espinhaço tem sua formação associada às idades Paleo- e Mesoproterozoicas e pode ser dividido, da base para o topo, pelas unidades estratigráficas Grupo Conselheiro Mata, Formação Galho do Miguel e Grupo Guinda. O primeiro apresenta quartzitos de diferentes granulações e variedades sericíticas e ferruginosas, metaconglomerados e metabrechas, filito hematítico, filitos e xistos. Podem ser observadas estratificações cruzadas de médio a grande

porte, além de marcas onduladas (Knauer 2007). A Formação Galho do Miguel é definida por quartzitos finos e de cor branca, principalmente. Estratificações cruzadas de grande porte são comumente observadas (Fogaça 1997). O Grupo Guinda é formado por quartzitos de diferentes granulações, localmente micáceo ou feldspático, filitos, metaconglomerados, raros na sequência basal e intercalados com metabrechas em sequência intermediária. No topo observam-se intercalações finas de rochas calcáreas (Knauer 2007).

A Suíte meta-ígneia Conceição do Mato Dentro, com idade entre os grupos Serra da Serpentina e Serra do São José, é formada por metariolitos e metariodacitos, associados ao início do processo de rifteamento (Rolim 2016). A Suíte Metabásica Pedro Lessa, unidade mais nova aflorante na região, é constituída por metagabros que ocorrem como diques e soleiras e cortam todas as unidades previamente apresentadas (Rolim 2016).

Tabela 1 – Pacotes litoestratigráficos associados à Serra do Espinhaço Meridional na região onde se insere a área de estudo e suas respectivas idades. Fontes utilizadas: (1) Grossi-Sad e Vaz de Melo (1969); (2) Knauer e Grossi-Sad (1995); (3) Fogaça (1997); (4) Knauer (2007); (5) Rolim *et al.* (2016); (6) Rolim (2016).

Conjunto Litoestratigráfico		Idade
Suíte Pedro Lessa		Neoproterozoico/Toniano <sup>5, 6</sup>
Supergrupo Espinhaço	Grupo Conselheiro Mata	Fm. Rio Pardo Grande
		Fm. Córrego Pereira
		Fm. Córrego Bandeira
		Fm. Córrego dos Borges
		Fm. Santa Rita
	Fm. Galho do Miguel	Mesoproterozoico <sup>3, 4</sup>
Grupo Guinda	Fm. Sopa-Brumadinho	
	Fm. São João da Chapada	
Grupo Serra de São José	Fm. Canjica	
	Fm. Jacém	
	Fm. Itapanhoacanga	Paleoproterozoico – 1,666Ga (máxima) <sup>5, 6</sup>
	Fm. Lapão	
Un. Metaígneia Conceição do Mato Dentro		Paleoproterozoico – 1,72Ga <sup>5, 6</sup>
Grupo Serra da Serpentina	Fm. Serra do Sapo	Paleoproterozoico – 1,99Ga (máxima) <sup>5, 6</sup>
	Fm. Meloso	
Grupo Serro		Proterozoico ou Arqueano <sup>1, 2</sup>
Grupo Costa Sena		Paleoproterozoico – 2,05Ga <sup>3</sup>
Sequência Rio Mata Cavalo		Arqueano – 2,2Ga <sup>5, 6</sup>
Sequência Alvorada de Minas		Arqueano - 2,05 e 2,22 Ga <sup>5, 6</sup>
Meta-granito Jacém		Arqueano
Complexo Guanhaes		Arqueano <sup>5, 6</sup>
Complexo Gouveia		Arqueano – 2,8Ga <sup>5, 6</sup>

Rolim *et al.* (2016), baseado em estudos estratigráficos e geocronológicos, definiu as formações Itapanhoacanga e Lapão, pertencentes ao Grupo Serra de São José, como cronocorrelatas, respectivamente, às formações São João da Chapada e Bandeirinha que integram os grupos Guinda e Conselheiro Mata, respectivamente, e se encontram na porção central da Serra do Espinhaço Meridional (Figura 7). Já o Grupo Serra da Serpentina é correspondente à unidade superior do Grupo Costa Sena (Rolim 2016). A geologia da região pode ser observada no mapa geológico da Figura 1.

Porção central da Serra do Espinhaço meridional					
Supergrupo	Grupo	Tipo de bacia	Litotipos	Formação	
ESPINHAÇO	Conselheiro Mata	Rift-Sag	Metassilito, Metadolomito	Rio Pardo	
			Quartzito	Corr. Pereira	
			Metapelito, quartzito	Corr. Bandeira	
			Quartzito	Corr. dos Borges	
			Metapelito	Santa Rita	
	Guinda	Rift-Sag	Rift	Quartzito	Galho do Miguel
				Metaconglomerado, quartzito, metapelito, metavulcânica	Sopa-Brumadinho
				Quartzito, metaconglomerado, metavulcânica	São João da Chapada 1683 ± 11 Ma <sup>1</sup>
				Quartzito, metaconglomerado	Bandeirinha 1737 ± 11 Ma <sup>2</sup>
	RIO PARAÚNA	Costa Sena <sup>5</sup>	Marinha raso	Sericita-quartzito xisto, quartzito, filito, formação ferrífera bandada	Barão de Guaicui 2049 ± 16 Ma <sup>3</sup>
Xisto verde, metavulcânica, quartzito, filito				Pedro Pereira	

Borda leste da Serra do Espinhaço Meridional				
Formação	Litotipos	Tipo de bacia	Grupo	Supergrupo
Galho do Miguel	Quartzito	Rift-Sag	Serra de São José	ESPINHAÇO
Sopa-Brumadinho	Quartzito, metaconglomerado			
Canjica	Formação ferrífera bandada			
Jacém	Metapelito			
Itapanhoacanga	Quartzito, metaconglomerado	Rift	Serra de São José	ESPINHAÇO
Lapão	Metaconglomerado, quartzito			
Serra da Sapo	Formação ferrífera bandada, metadolomito	Marinha profunda	Serra da Serpentina	RIO PARAÚNA
Meloso	Sericita-quartzito xisto, quartzito, filito.			

Figura 7 – Correlação entre as colunas estratigráficas do Supergrupo Espinhaço na porção central da Serra do Espinhaço meridional (modificada de Martins-Neto 2000, Chemale Jr. *et al.* 2012) e dos grupos Serra da Serpentina e Serra de São José na borda leste da Serra do Espinhaço meridional (Rolim 2016). Retirado de Rolim (2016).

### 3.3. Contexto Geotectônico e Geologia Estrutural

O depósito Serra do Sapo encontra-se inserido no contexto da borda leste do Cráton São Francisco, o qual é cercado por faixas orogênicas brasileiras que proporcionaram retrabalhamento crustal. A área de estudo está situada no limite com a Faixa Araçuaí (Figura 8), definida por Almeida (1977), também denominada de Cinturão de dobras e falhas Serra do Espinhaço segundo Alkmim *et al.* 2006. O evento de caráter deformacional compressivo, responsável pela orogênese Araçuaí afetou desde rochas arqueanas do embasamento crustal, como os complexos Gouveia e Guanhões, até rochas do neoproterozoico da Suíte Pedro Lessa (Noce *et al.* 2007, Rolim 2006).

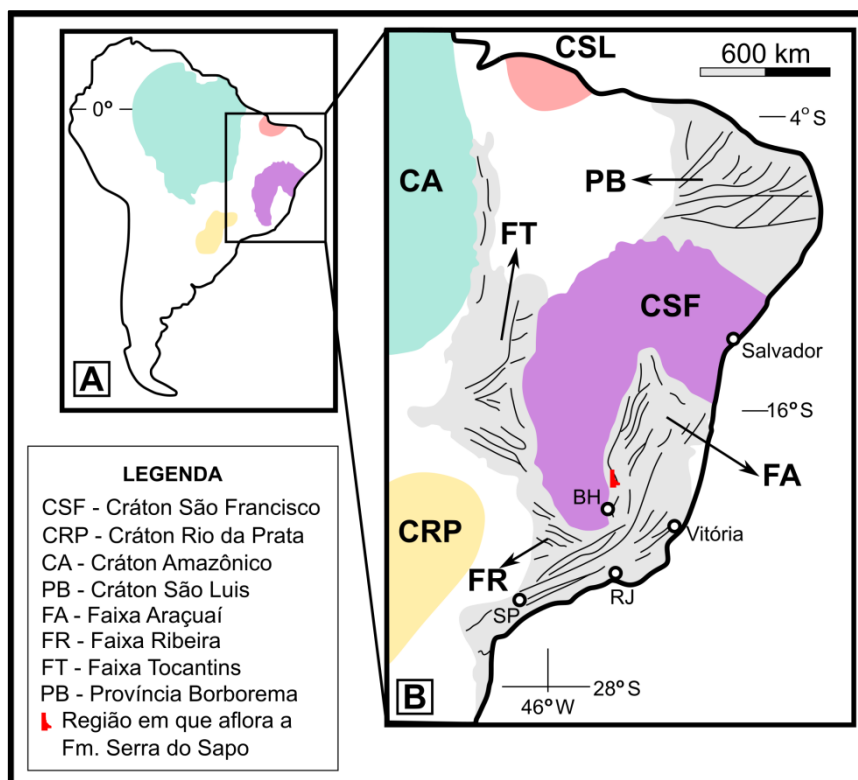


Figura 8 – A) Localização geográfica dos Crátons na América do Sul; B) Localização geográfica e geotectônica da área em que aflora o depósito Serra do Sapo. Modificado de Rolim 2016.

As estruturas mais importantes da região da Serra do Sapo são as falhas de empurrão, que são definidas pela presença de zonas de cisalhamento (ZC) (Rolim 2016). Dentre as feições mais marcantes destas ZC tem-se a ocorrência de rochas miloníticas, estrutura S-C (Berthè *et al.* 1979, Lister & Snoke 1984 *in*: Rolim 2016), aglomerações de veios de quartzo rompidos, entre outras (Rolim 2016). Dobras, outro elemento estrutural de grande importância, encontram-se associados às falhas de empurrão. Apresentam-se assimétricas em perfil, com flanco curto a oeste e flanco longo a leste, indicando uma vergência geral para oeste, e ocorrem desde mega a microescala (Rolim 2016).

Foliação ocorre em toda a área e mostra-se bastante marcante. É penetrativa, disposta paralelamente ao bandamento composicional das rochas e apresenta direção geral N-S. Ao microscópio tem feição milonítica, ainda que em alguns locais menos deformados estruturas como acamamento e estratificações cruzados sejam observadas. Em porções milonitizadas é possível identificar recristalização dos grãos de quartzo. Além destas estruturas também pode ser determinada a presença de lineação de estiramento mineral e clivagem de crenulação (Rolim 2016).

## 4. MÉTODOS

### 4.1. Amostragem e classificação das amostras

As amostras foram coletadas na região do depósito Serra do Sapo em duas etapas. Na primeira, amostrou-se 65 fragmentos de sete furos de sondagens, representativos das características associadas ao itabirito e suas variedades. A partir destes foram confeccionadas 37 lâminas delgadas polidas, das quais foram utilizadas 17 para os estudos petrográficos e de química mineral (Tabela 2). Para a segunda etapa, foram coletadas 23 amostras de quatro diferentes furos de sondagem das quais se confeccionou 25 lâminas delgadas polidas e que foram utilizadas em estudo petrográfico (Tabela 2). Destas amostras, selecionou-se 12 para estudos de geoquímica de rocha total e difratometria de raios X (DRX) de forma a representar diferentes características e todos os litotipos determinados.

A classificação das amostras coletadas durante as etapas, indicando as classificações, etapa relacionada e técnicas utilizadas, é apresentada na Tabela 2. A Figura 9 apresenta desenho esquemático representativo de um furo de sondagem da etapa 1. Já entre a Figura 10 e a Figura 13 tem-se desenho esquemático indicando as profundidades relativas em que as amostras foram obtidas durante a etapa 2.

Tabela 2 - Relação das amostras analisadas, suas respectivas classificações verificadas por petrografia, etapa relacionada e técnicas em que foram submetidas. Amostras da etapa 1 foram originalmente classificadas de acordo com o grau de alteração ou textura segundo Pires e Souza (2014) e confirmada por análise petrográfica. MO – Microscopia Ótica; Geoq. – Geoquímica; LA – LA-ICP-MS.

Furo	Amostra	Coordenadas		Classificação	Etapa	Análises			
		N	E			MO	Geoq.	DRX	LA
115	1	7907605	666803	Itabirito Semi Friável	1				
	2			Itabirito Semi Friável					
	3(7)			Itabirito Friável					
	7			Itabirito					
144	7	7899798	668966	Itabirito Friável					
	8			Veio					
152	1	7906606	666202	Itabirito					
	4			Veio					
195	3	7906503	666107	Itabirito Semi Friável					
	1			Itabirito					
201	3	7900394	668378	Itabirito					
	4			Itabirito					
	6			Veio					
	8			Itabirito					
	9			Itabirito					
408	3	7908886	665115	Itabirito Friável					
521	3b	7908899	665445	Itabirito Friável					
FS-516	1	7906688	666683	Itabirito	2				
	2			Itabirito					
	3			Itabirito					
	4			Itabirito					
	5			Itabirito					
	6			Itabirito					
	7			Itabirito					
	8			Itabirito					
	9			Itabirito					
	10			Itabirito					
FS-230	11	7905246	667032	Itabirito					
	12			Itabirito					



Furo	Amostra	Coordenadas		Classificação	Etapa	Análises			
		N	E			MO	Geoq.	DRX	LA
	13			Itabirito					
	14			Quartzito					
	15			Itabirito					
	16			Itabirito					
	17			Veio					
FS-186	18			Itabirito					
	19	7900214	668611	Itabirito					
	20			Itabirito					
FS-702	21			Itabirito					
	22	7908500	665695	Itabirito					
	23			Itabirito					

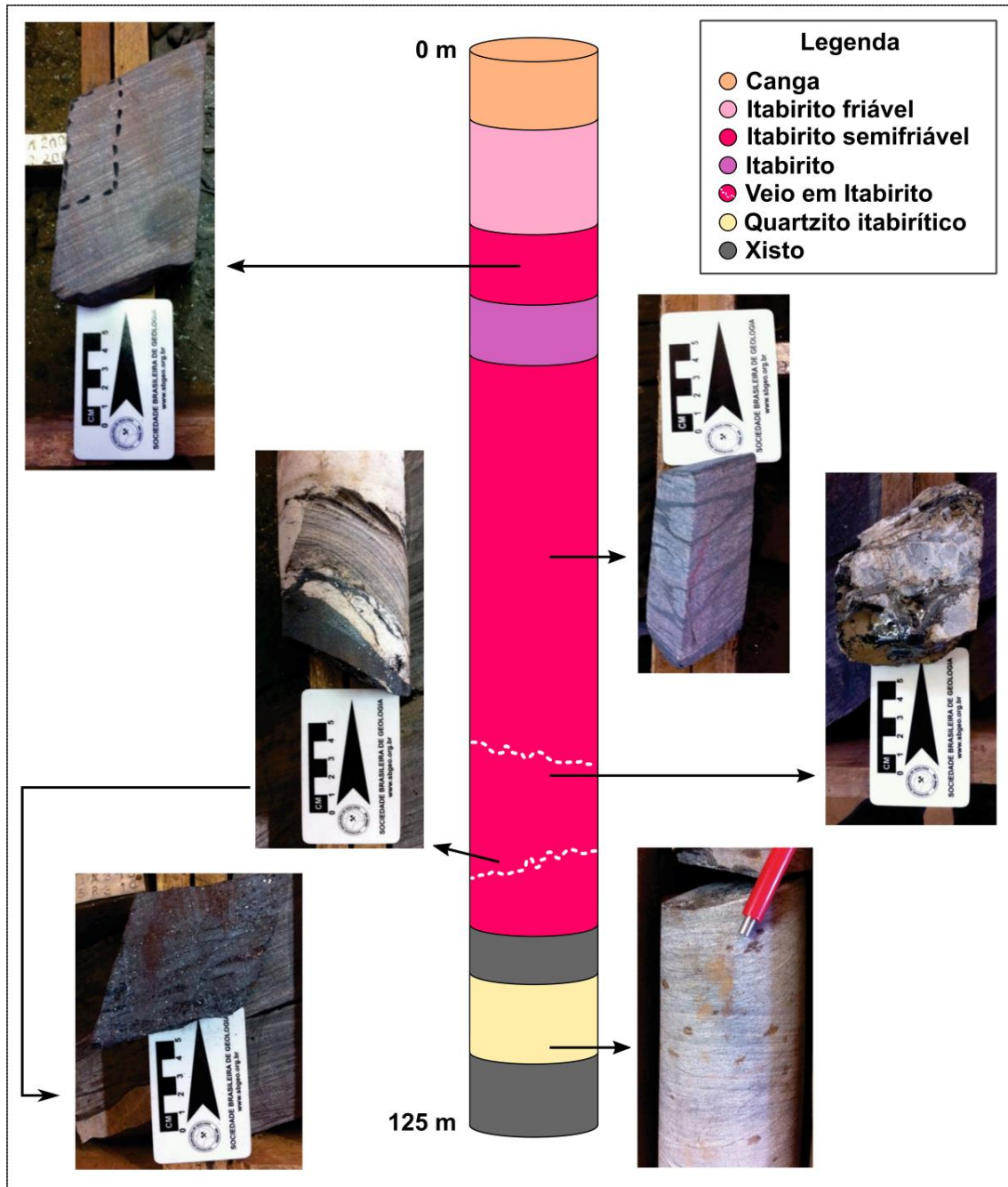


Figura 9 – Desenho esquemático representativo do furo de sondagem 201 evidenciado por fotografias macroscópicas. Modificado de Pires e Souza (2014).

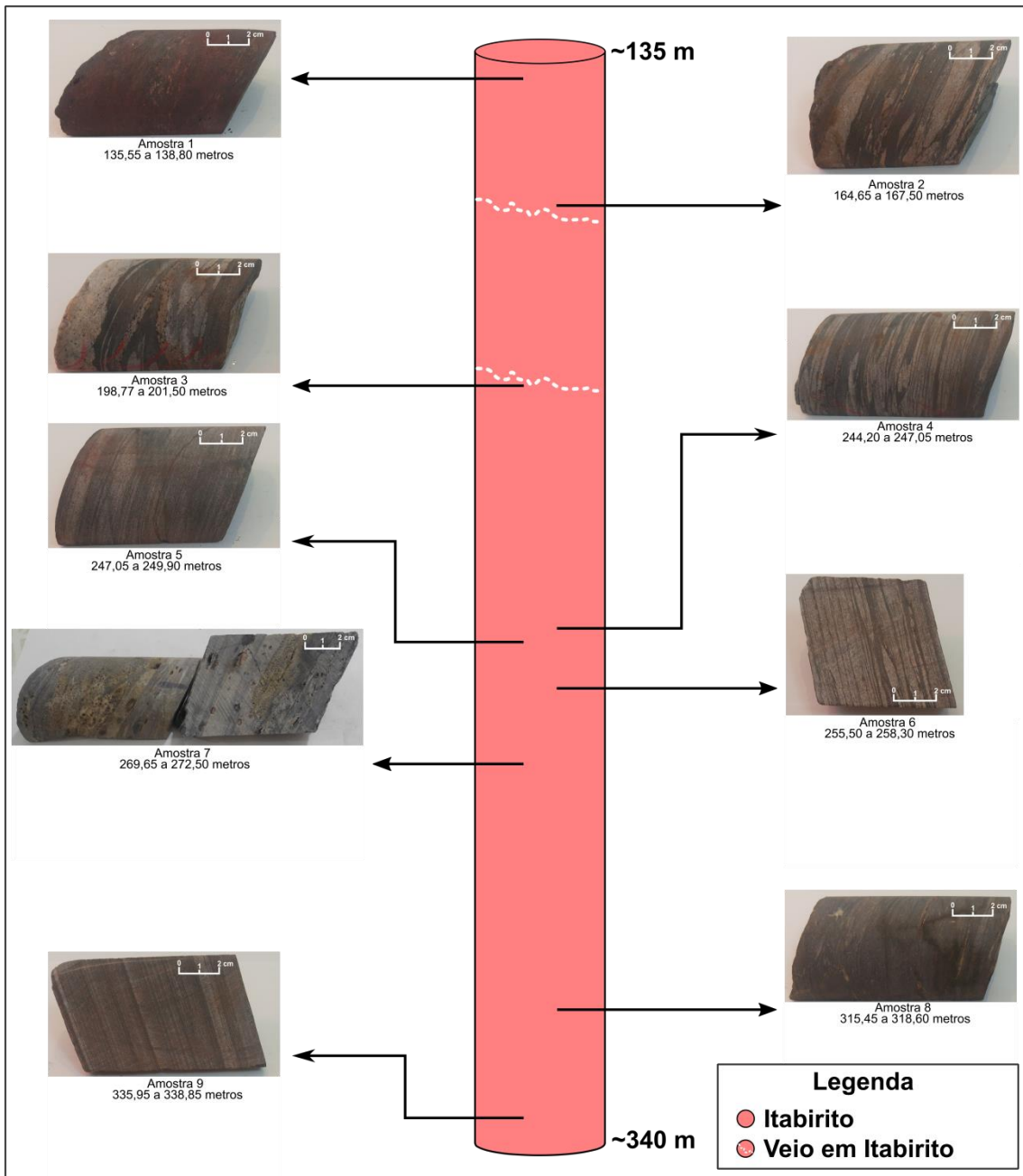


Figura 10 – Desenho esquemático representativo do furo de sondagem SEFDSP516 indicando o posicionamento e o intervalo de profundidade das amostras coletadas.

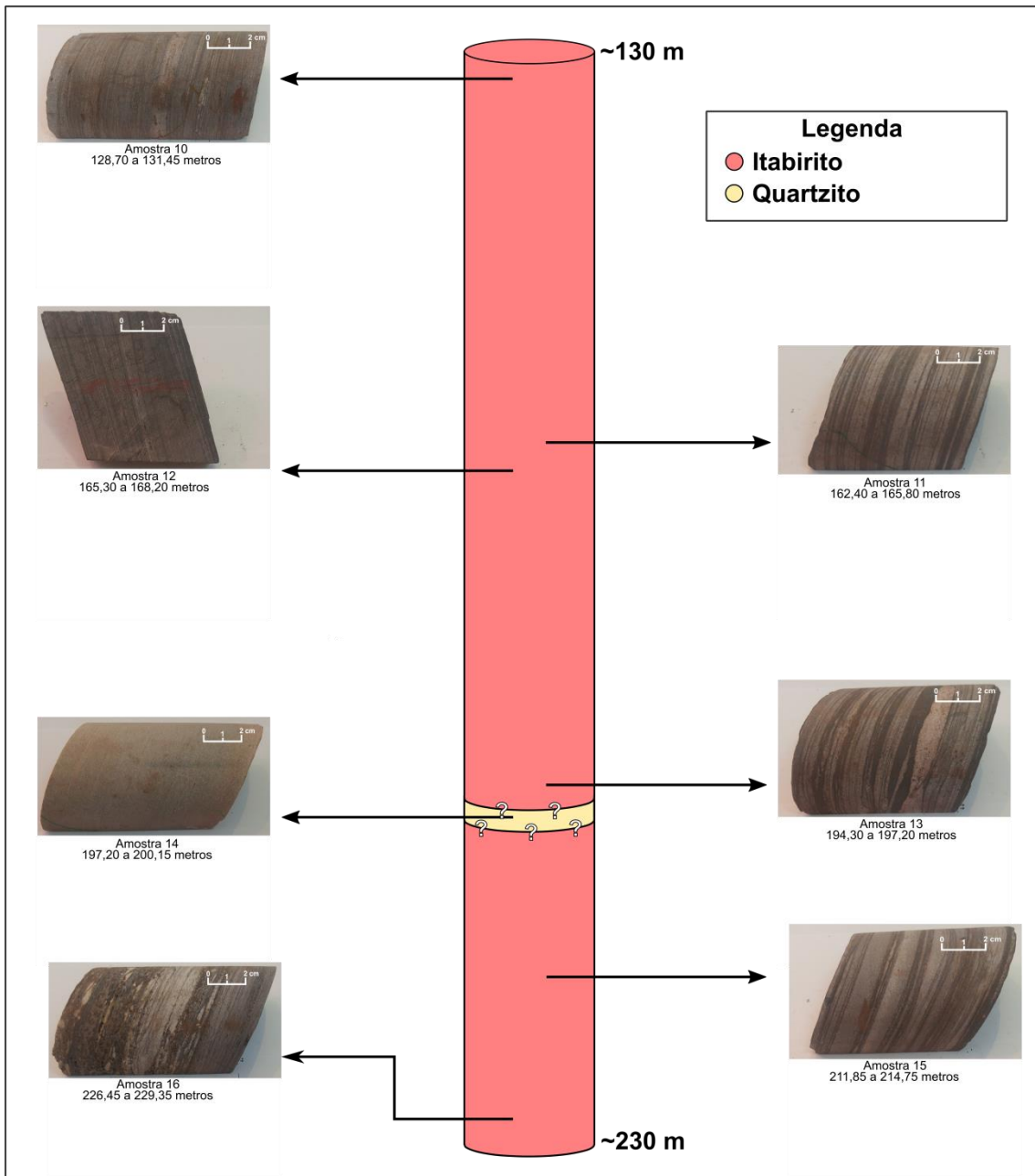


Figura 11 – Desenho esquemático do furo de sondagem SEFDSP230 indicando o posicionamento e o intervalo de profundidade das amostras coletadas.

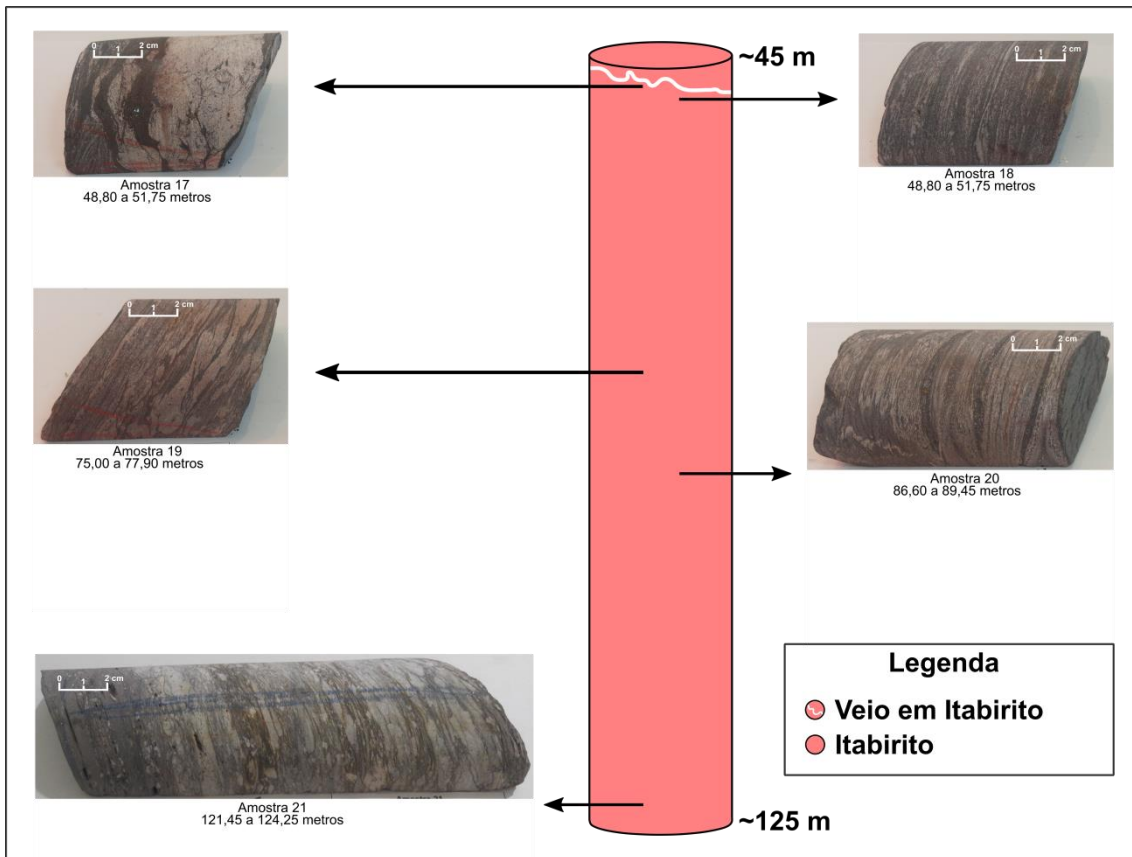


Figura 12 - Desenho esquemático do furo de sondagem SDFDSP186 indicando o posicionamento e o intervalo de profundidade das amostras coletadas.

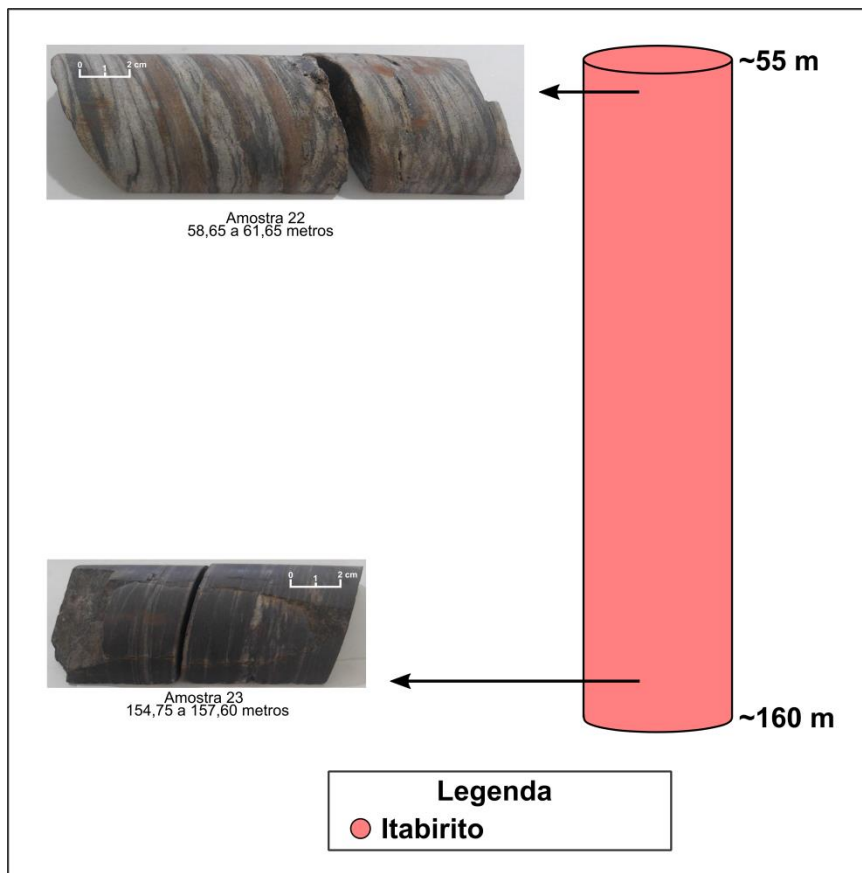


Figura 13 – Desenho esquemático do furo de sondagem SGFDSP 702 indicando o posicionamento e o intervalo de profundidade das amostras coletadas.

## 4.2. Petrografia

As lâminas petrográficas foram descritas no Laboratório de Metalogenia/CPMTC na UFMG em microscópio ótico petrográfico da marca Leica, modelo DM2500P, com luz transmitida e refletida, ocular de 10x de aumento e objetivas 2,5x, 5x, 10x, 20x e 50x. Para a obtenção das fotomicrografias utilizou-se câmera LEICA, modelo DFC295 e *software* LAS, também desenvolvido pela empresa LEICA. A classificação das fases minerais presentes levou em consideração as características óticas específicas, associações minerais e morfologias.

## 4.3. Difractometria de raios X

Os dados obtidos pela técnica são fornecidos pela interação dos raios X e o material da amostra. Quando os raios X incidem sobre a amostra, os mesmos são submetidos à difração pelos elétrons atingidos da rede cristalina do material em análise, obedecendo a Lei de Bragg. Nessa, o ângulo do feixe incidente é igual ao ângulo do feixe difratado.

As análises por DRX foram realizadas utilizando o método do pó em difratômetro de raios X do Instituto SENAI de Tecnologia em Química, locado no Centro de Inovação e Tecnologia SENAI FIEMG (CIT). O equipamento é da marca Shimadzu, modelo LabX6000 e apresenta tubo de raios X com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ) e sistema  $\theta$ - $2\theta$ . As condições analíticas foram:

- Voltagem de leitura: 40,0 kv;
- Corrente de leitura: 30,0 mA;
- Faixa de análise:  $5^\circ$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ );
- Passo:  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ );
- Tempo de Leitura: 0,6 segundo.

A interpretação dos dados obtidos foi feita com o auxílio do *software X'Pert Highscore Plus*, da PanAlytical, pelo qual também foi executada quantificação das fases minerais por meio do refinamento das estruturas pelo método de Rietveld. O agrupamento das análises em *clusters* foi realizado pelo mesmo *software* e levou em consideração o posicionamento e intensidade dos picos difratados, sem a identificação prévia das fases. Dessa forma, permite a verificação da similaridade entre as análises (Figura 14). Os parâmetros para comparação e agrupamento (*clustering*) são:

- dados de origem: picos + perfil;
- tipo de comparação: posição;
- limiar de intensidade: 75%;
- medida de distância: euclidiana;
- método de ligação: ligação média;
- cut-off agrupamento em clusters: 24,47

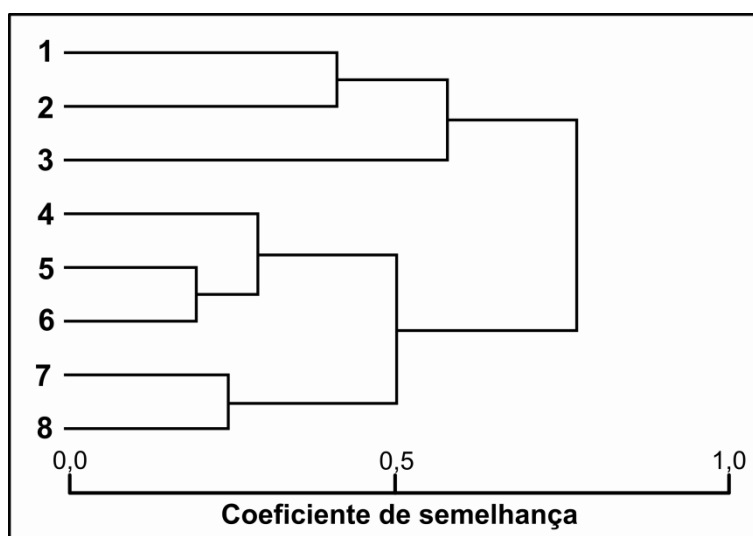


Figura 14 - Dendrograma esquemático. A similaridade das amostras é maior, quanto mais próximo ao coeficiente igual a 1,0.

#### 4.4. Geoquímica de rocha total

As análises de geoquímica foram realizadas no Laboratório Bureau Veritas, *Mineral Laboratories*, em Vancouver, no Canadá, por diferentes métodos a depender do elemento desejado, em maio de 2018. Foram enviados pequenos fragmentos representativos das amostras de furo de sondagem, que foram pulverizados a 200 mesh. Os elementos analisados e suas respectivas técnicas, limite de detecção e limite máximo, são apresentados na Tabela 3. Para tratamento dos dados e obtenção dos diferentes diagramas deste artigo foi utilizado o *software* ioGAS, versão 6.2.1, disponibilizado pelo Laboratório de Metalogenia/CPMTC.

Tabela 3 – Relação dos óxidos e elementos analisados durante os estudos de geoquímica mineral, as técnicas utilizadas e seus respectivos limites.

Elemento	Técnica	Unid.	LD	LM	Elemento	Técnica	Unid.	LD	LM
SiO <sub>2</sub>	ICP-ES*	%	0.01	100	La	ICP-MS	PPM	0.1	50.000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ICP-ES*	%	0.01	100	Ce	ICP-MS	PPM	0.1	50.000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ICP-ES*	%	0.04	100	Pr	ICP-MS	PPM	0.02	10.000
MgO	ICP-ES*	%	0.01	100	Nd	ICP-MS	PPM	0.3	10.000
CaO	ICP-ES*	%	0.01	100	Sm	ICP-MS	PPM	0.05	10.000
Na <sub>2</sub> O	ICP-ES*	%	0.01	100	Eu	ICP-MS	PPM	0.02	10.000
K <sub>2</sub> O	ICP-ES*	%	0.01	100	Gd	ICP-MS	PPM	0.05	10.000
TiO <sub>2</sub>	ICP-ES*	%	0.01	100	Tb	ICP-MS	PPM	0.01	10.000
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ICP-ES*	%	0.01	100	Dy	ICP-MS	PPM	0.05	10.000
MnO	ICP-ES*	%	0.01	100	Ho	ICP-MS	PPM	0.02	10.000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ICP-ES*	%	0.002	100	Er	ICP-MS	PPM	0.03	10.000
Ba	ICP-ES*	PPM	1	50.000	Tm	ICP-MS	PPM	0.01	10.000
Ni	ICP-ES*	PPM	20	10.000	Yb	ICP-MS	PPM	0.05	10.000
Sc	ICP-ES*	PPM	1	10.000	Lu	ICP-MS	PPM	0.01	10.000
LOI	Gravim.	%	-5.1	100	C	Leco	%	0.02	100
Be	ICP-MS	PPM	1	10.000	S	Leco	%	0.02	20
Co	ICP-MS	PPM	0.2	10.000	Mo	ICP-MS	PPM	0.1	2.000
Cs	ICP-MS	PPM	0.1	1.000	Cu	ICP-MS	PPM	0.1	10.000
Ga	ICP-MS	PPM	0.5	10.000	Pb	ICP-MS	PPM	0.1	10.000
Hf	ICP-MS	PPM	0.1	10.000	Zn	ICP-MS	PPM	1	10.000
Nb	ICP-MS	PPM	0.1	1.000	Ni	ICP-MS	PPM	0.1	10.000
Rb	ICP-MS	PPM	0.1	1.000	As	ICP-MS	PPM	0.5	10.000
Sn	ICP-MS	PPM	1	10.000	Cd	ICP-MS	PPM	0.1	2.000
Sr	ICP-MS	PPM	0.5	50.000	Sb	ICP-MS	PPM	0.1	2.000

Elemento	Técnica	Unid.	LD	LM
Ta	ICP-MS	PPM	0.1	1.000
Th	ICP-MS	PPM	0.2	10.000
U	ICP-MS	PPM	0.1	10.000
V	ICP-MS	PPM	8	10.000
W	ICP-MS	PPM	0.5	10.000
Zr	ICP-MS	PPM	0.1	50.000
Y	ICP-MS	PPM	0.1	50.000

Elemento	Técnica	Unid.	LD	LM
Bi	ICP-MS	PPM	0.1	2.000
Ag	ICP-MS	PPM	0.1	100
Au	ICP-MS	PPB	0.5	100.000
Hg	ICP-MS	PPM	0.01	50
Tl	ICP-MS	PPM	0.1	1.000
Se	ICP-MS	PPM	0.5	100

\* - O método de análise utilizado pelo laboratório diz que podem ser realizadas análises por ICP-ES ou FRX.

#### 4.5. LA-ICP-MS

As análises *in situ* pelo método de LA-ICP-MS foram realizadas no Laboratório de Química e ICP no Instituto de Geociências (IGC) da Universidade de São Paulo (USP). O equipamento utilizado apresenta sistema de ablação a *laser New Wave*, modelo UP-213 A/F com super célula e espectrômetro ICP-MS quadrupolo, ELAN 6100 DRC, Perkin Elmer/Sciex<sup>TM</sup>. As condições analíticas dos trabalhos incluem: *laser* com frequência de 10 e 20 Hz e energia para ablação de variando de 20 a 30 J/cm<sup>2</sup>. O gás He (1,1 l/min) foi empregado como gás de arraste (Figura 15). As leituras foram realizadas em lâminas delgadas polidas, e por isso, os *spots* foram executados preferencialmente em perfil a fim de obter uma contagem mais representativa e eliminar qualquer possibilidade de influência do vidro da lâmina (Figura 16). O diâmetro dos feixes variou de 25 a 65 µm dependendo do tipo e tamanho do mineral. As análises foram realizadas nos minerais kenomagnetita, martita e variedades de hematita tabular e especularita. Previamente foi realizada análise por microsonda eletrônica para determinação dos teores de Fe nos minerais, a fim de padronizar as análises por LA-ICP-MS.

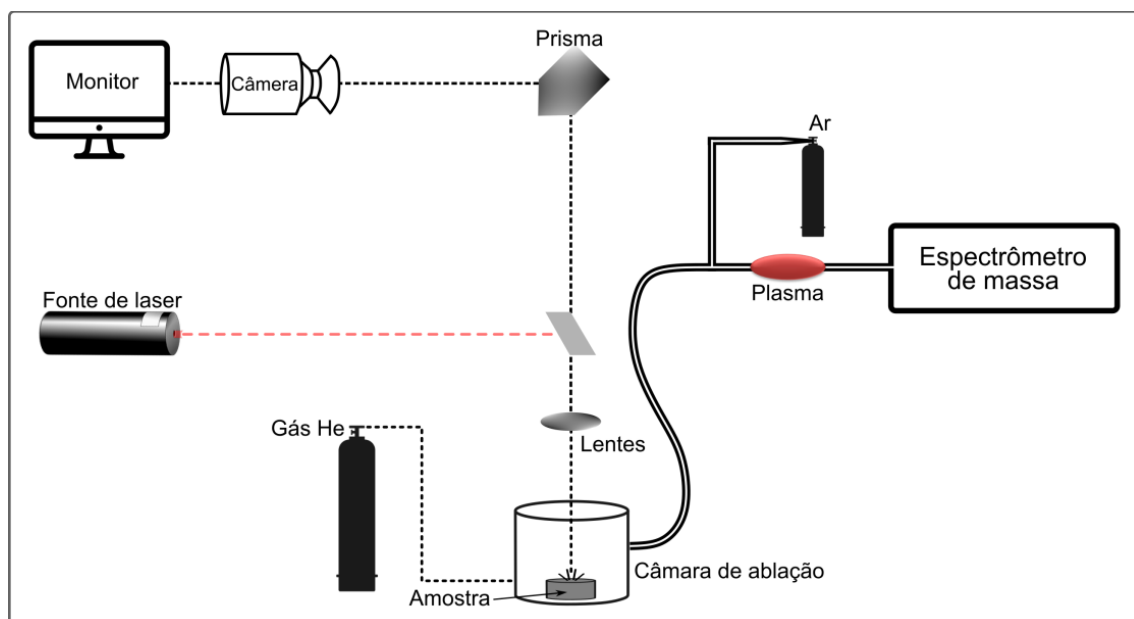


Figura 15 - Diagrama esquemático de LA-ICP-MS, indicando seu funcionamento.

Os elementos analisados foram: Li<sup>7</sup>, Na<sup>23</sup>, Mg<sup>26</sup>, Al<sup>27</sup>, Si<sup>29</sup>, P<sup>31</sup>, Ti<sup>49</sup>, V<sup>51</sup>, Cr<sup>53</sup>, Mn<sup>55</sup>, Fe<sup>57</sup>, Co<sup>59</sup>, Ni<sup>60</sup>, Cu<sup>63</sup>, Zn<sup>66</sup>, Ga<sup>71</sup>, As<sup>75</sup>, Sr<sup>88</sup>, Y<sup>89</sup>, Zr<sup>90</sup>, Nb<sup>93</sup>, Mo<sup>95</sup>, Pd<sup>105</sup>, Sb<sup>121</sup>, Cs<sup>133</sup>, Ba<sup>137</sup>, La<sup>139</sup>, Ce<sup>140</sup>, Pr<sup>141</sup>, Nd<sup>144</sup>, Sm<sup>147</sup>, Eu<sup>153</sup>, Gd<sup>156</sup>, Tb<sup>159</sup>, Dy<sup>161</sup>, Ho<sup>165</sup>, Er<sup>166</sup>, Tm<sup>169</sup>, Yb<sup>173</sup>, Lu<sup>175</sup>, Pt<sup>195</sup>, Au<sup>197</sup>, Pb<sup>208</sup>, Bi<sup>209</sup>, Th<sup>232</sup> e U<sup>239</sup>. Os tempos de contagem foram de 8.3, 16.7 e 25 ms, a depender do elemento analisado. O padrão NIST-610 foi selecionado como padrão externo e os padrões BHVO-2G, que apresenta teor de FeO<sub>(total)</sub> (~11,3%) maior que o anterior, e BIR-1G foram utilizados para o controle de qualidade das análises. Os valores médios dos elementos obtidos para os padrões em todas as análises, os resultados de desvio padrão e a taxa de recuperação são mostrados no Anexo III. Resultados abaixo do limite de detecção foram suprimidos e não são apresentados nos diagramas.

Durante a análise de LA-ICP-MS ocorre a ablação da amostra com até 10 µm de profundidade. Com isso, minerais de interesse que apresentam espessura menor, recobrando outros cristais, e/ou micro inclusões, não identificáveis por técnicas como microscopia ótica e eletrônica, podem ser carregados juntamente às fases não desejáveis causando interferência do sinal do óxido de Fe. Dessa forma, análises onde foi observada queda repentina do sinal de Fe, aumento de outro elemento como Si, e/ou variações de diversos sinais, tiveram esses intervalos desconsiderados preservando somente os períodos em que se tem o sinal puro (Figura 17). Para este processamento, foi utilizado o *software GLITTER (Access Macquarie LTD)*, desenvolvido pelo *GEMOC National Key Center, Macquarie University, Austrália*. Para tratamento dos dados e obtenção dos diferentes diagramas deste artigo foi utilizado o *software ioGAS, versão 6.2.1*.

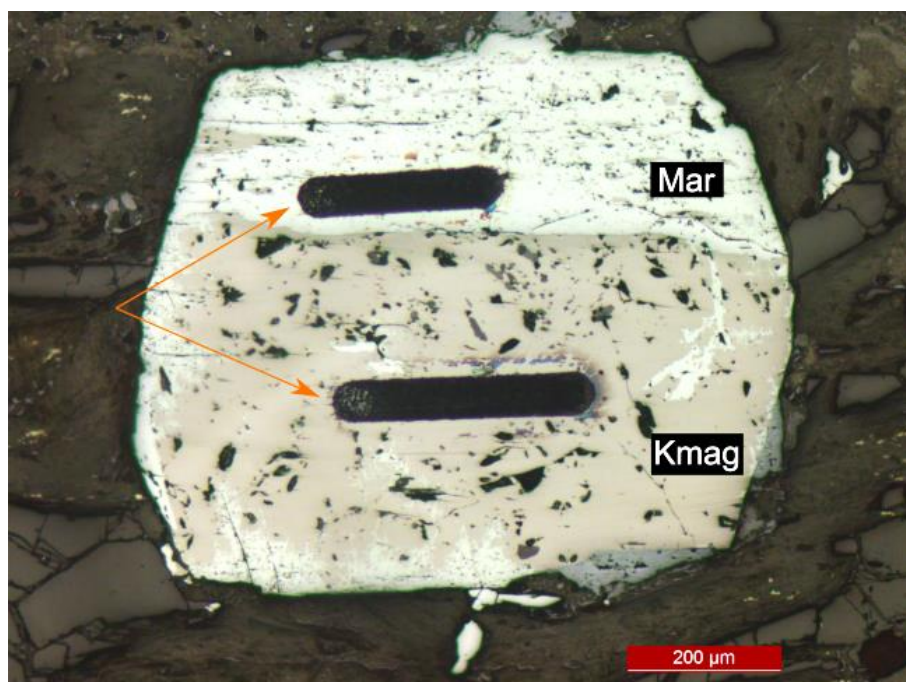


Figura 16 - Cristal utilizado para análise de LA-ICP-MS evidenciando spot em perfil em ambos os minerais. Fotomicrografia obtida sob luz refletida e nicóis paralelos (FS 115/Am 2).



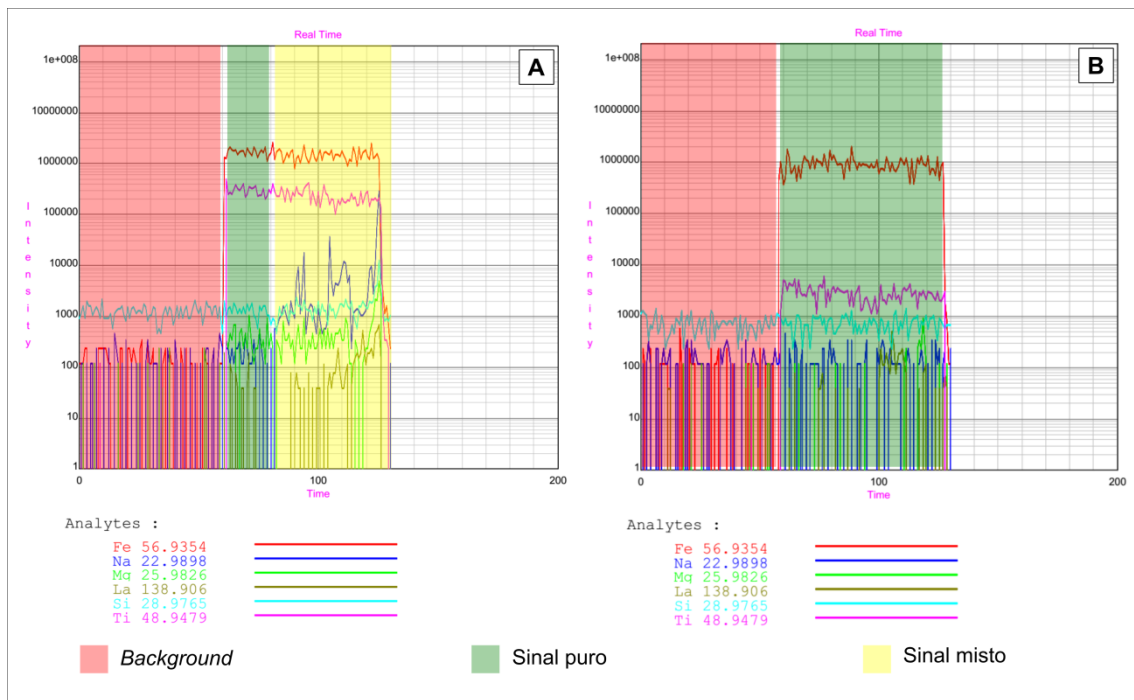


Figura 17 – Espectros de LA-ICP-MS apresentando diferentes respostas de acordo com a composição química da fase mineral submetida à ablação: A) Sinal inicia constante e posteriormente observa-se um aumento de outros elementos, sugerindo a presença de micro inclusão; B) Sinal constante durante toda a análise, não ocorrendo interferência.

## 5. RESULTADOS

Os resultados obtidos durante o trabalho são apresentados nos itens a seguir.

### 5.1. Petrografia

As fases minerais de óxidos de Fe identificadas são kenomagnetita, martita, hematita tabular e hematita especularita, as quais são apresentadas na Figura 18A-D. A metodologia para distinção entre as variedades de hematita foi:

- hematita tabular – cristais com comprimento maior do que a largura associados às bandas da rocha e/ou a cristais de martita;
- hematita especular – cristais com comprimento maior do que a largura associados aos veios e vênulas da rocha.

De acordo com a petrografia verifica-se a seguinte ordem de formação, ainda que a magnetita original preservada não tenha sido identificada pela petrografia:

*Magnetita → Kenomagnetita → Martita → Hematita tabular → Hematita especular*

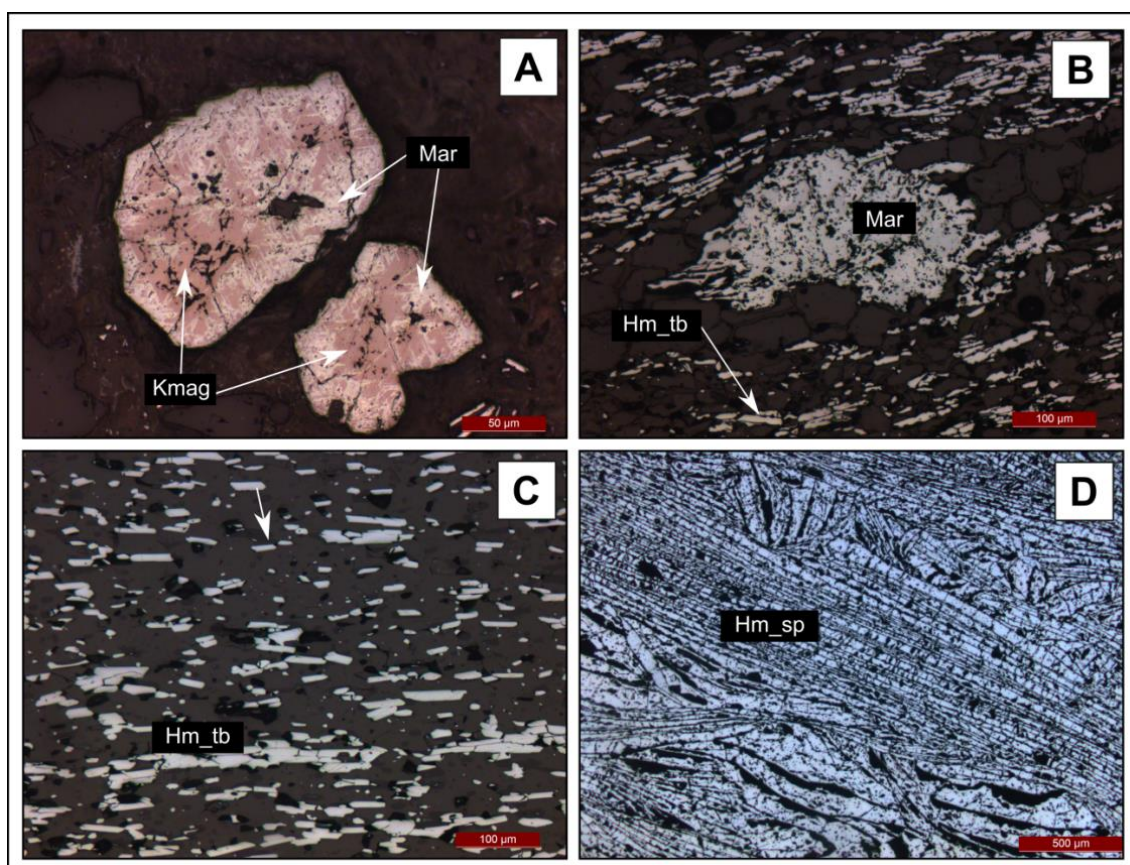


Figura 18 – (A - D) Fotomicrografias obtidas sob luz refletida e nicóis paralelos das fases minerais de Fe indicando: A) Cristais anédricos de magnetita parcialmente martitizados, formando martita (Mar) e relictos de kenomagnetita (Kmag) (FS 115/Am 1); B) Cristal anédrico de martita (Mar) envolvido por foliação definida por cristais tabulares de hematita (Hm\_tb) (FS 408/Am 3); C) Cristais de hematita tabular (Hm\_tb) definindo a foliação da rocha (FS 201/Am 9); D) Cristais de hematita especular (Hm\_sp) que apresentam comprimento maior do que a fase hematita tabular (FS 152/Am 4).

Conforme mencionado anteriormente, a petrografia foi realizada em duas etapas distintas. Na primeira foram estudadas amostras de itabirito e veio, enquanto na segunda, amostras de itabirito, veio e quartzito. Ressalta-se que apenas as da etapa 2 puderam ser estudadas macroscopicamente. Características específicas de algumas amostras são reportadas e referenciadas para facilitar correlações subsequentes.

### 5.1.1. Itabirito

As amostras apresentam cor cinza, variando entre tons claros e escuros, além dos tons avermelhado, rosado e esbranquiçado. Alguns fragmentos também mostram brilho metálico. A granulação das rochas descritas é fina. A principal estrutura é bandamento composicional (Figura 19A), usualmente plano-paralelo com espessuras milimétricas as centimétricas, formado por bandas quartzosas, de cor branca, e bandas hematíticas, de cor cinza. Nota-se que algumas bandas apresentam laminações com cor levemente distinta. Localmente percebe-se a presença de bandas descontínuas lateralmente (Figura 19B), porções lenticulares, veios e venulações (Figura 19C), e estruturas semelhantes à *boudins/pinch-and-swell*. Algumas amostras exibem características de obliteração de estruturas/texturas, com porções disformes. Além disso, em alguns locais tem-se a presença de *vuggy quartz* e buracos indicando perda de mineral (Figura 19D).

Microscopicamente, o bandamento composicional também é a principal estrutura presente, podendo variar entre padrões patentes e discretos (Figura 20A). As bandas podem ser mais ricas em quartzo, proporcionando tons mais claros, ou mais ricas em óxidos de Fe, com tons mais escuros. Estas podem ser contínuas ou possuir descontinuidade lateral (Figura 20B). A presença de laminações também é comprovada pela identificação de lâminas hematíticas em bandas quartzosas ou vice-versa (Figura 20C). Além disso, pode ser observada estrutura sedimentar como aumento do teor de hematita concordante com a diminuição do teor de quartzo e sua granulação (Figura 20D). Outra característica é a presença de cristal de zircão arredondado (Figura 20F).

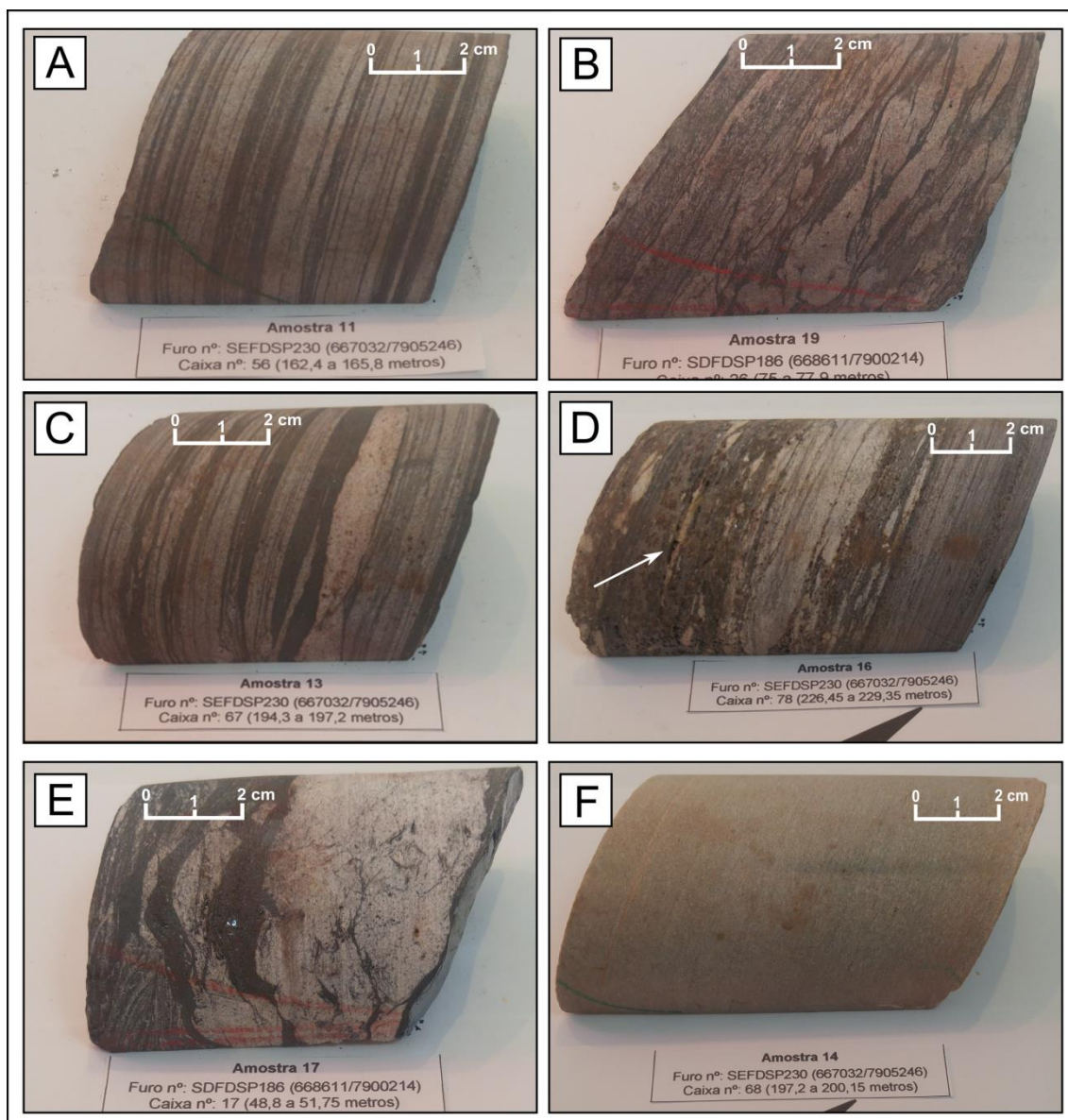


Figura 19 – Amostras macroscópicas: A) Itabirito com bandamento composicional; B) Itabirito com bandamento composicional localmente descontínuo; C) Itabirito com bandamento composicional cortado por veio de quartzo e hematita especular; D) Itabirito alterado com presença de *vuggy quartz* (seta); E) Veio de quartzo e hematita especular; F) Quartzito micáceo.

Foliação é definida principalmente por cristais orientados de hematita tabular (Figura 21A) e, quando presente, muscovita. Cristais de martita e quartzo também são observados estirados pela foliação, sendo o último em especial nas bordas das bandas mais claras ou quando presente em bandas mais escuras (Figura 21B-C). O padrão é usualmente paralelo ao bandamento composicional, podendo localmente apresentar-se de forma distinta. A estrutura pode ser penetrativa, espaçada ou discreta, esta principalmente em bandas quartzosas em que a presença de hematita se dá entre os cristais do silicato, e podem estar descontínuas lateralmente. Localmente, a foliação é anastomosada, envolvendo principalmente cristais de martita (Figura 21D). Além destas estruturas, são observadas também vênulas ricas em quartzo e hematita especular (Figura 21E), e que podem cortar as estruturas previamente citadas, microdobras (Figura 21F e Figura 22) e microfraturas.

A mineralogia principal identificada a partir das análises microscópicas das amostras é quartzo, kenomagnetita, martita, hematita tabular, hematita especular, goethita e subordinadamente muscovita. Além destes, também é verificada a presença de clorita, zircão e apatita. Quartzo, conforme mencionado previamente, está associado, sobretudo, às bandas de tons mais claros e proporciona a estas uma textura granoblástica, com minerais de contato poligonal, principalmente. Seus cristais variam de granulação sendo mais finos em bandas, com valor máximo observado de 720 x 480  $\mu\text{m}$ , e mais grossos em venulações, até 3000 x 1700  $\mu\text{m}$  (Figura 23A-B). Ressalta-se que em bandas hematíticas, quartzo é ainda mais fino do que em bandas quartzosas. Além disso, os minerais que ocorrem em bandas podem mostrar aspecto sujo, enquanto os de venulação tendem a ser mais lípidos. Especificamente na amostra AM-22 são identificados cristais de martita com inclusões de quartzo, e também cristais deste silicato com coloração mais avermelhada preservando a forma original da martita (Figura 20E).

Martita é encontrada principalmente em bandas ricas em minerais de Fe, ainda que também possa ser observada em bandas quartzosas e vênulas. Seus cristais podem ser anédricos, com aspecto de agregado cristalino, até praticamente euédricos, preservando hábito e forma originais. O tamanho máximo observado é de 3800 x 400  $\mu\text{m}$ , associado à vênula específica. Além deste contexto, a maior dimensão encontrada é 1100 x 400  $\mu\text{m}$ . A presença localizada de relictos de kenomagnetita corrobora a identificação deste mineral. Pode estar envolvida pela foliação anastomosada da rocha e apresentar sombra de pressão (Figura 23D). Atenta-se ainda pela substituição de martita para hematita tabular (Figura 23C).

Hematita ocorre de duas formas: (i) tabular e (ii) especular. A variedade tabular é a que define a foliação da rocha e encontra-se sobretudo em bandas férricas, ou seja, de tons mais escuros. O tamanho médio de seus cristais varia entre 100  $\mu\text{m}$  e 150  $\mu\text{m}$ , podendo alcançar valores na ordem 500  $\mu\text{m}$  ou ligeiramente acima. Em contrapartida, hematita especular está associada aos veios e às vênulas das rochas e tem sua orientação, em geral, paralela às paredes desta estrutura (Figura 23E). A granulação desta variedade alcança até 1600  $\mu\text{m}$ . Goethita é rara, mas localmente apresenta concentração modal maior, associando-se especialmente à martita.

Dentre os demais minerais descritos, destaca-se a muscovita que ocorre principalmente disseminada em bandas quartzosas, ocupando interstícios. Além disso, é observada preenchendo microfraturas ou em bordas externas de bandas ricas em ferro ou de vênulas. Nota-se ainda relação genética entre estes minerais e hematita tabular (Figura 23F).

### **5.1.2. Veio de quartzo e hematita especularita**

Esse conjunto de amostras apresenta características estruturais distintas do anteriormente citado, tendo em vista que não são possuem bandamento composicional (Figura 19E). A foliação é associada aos cristais de hematita tabular, no entanto, pode encontrar-se descontinuada lateralmente. Hematita especular, principal fase de óxido de Fe, ocorre como cristais alongados

dispostos, preferencialmente, paralelamente à parede dos veios (Figura 24A). Os cristais de quartzo apresentam granulação fina a grossa, dependendo da associação, sendo mais finos quando relacionados à variedade tabular, e mais grossos quando associados à hematita especular. Além disso, o contato entre seus cristais é bastante variado e é observada extinção ondulante. A hematita especular, por sua vez, é caracterizada por cristais alongados, até 3000 x 350 µm e pode apresentar textura em leque (Figura 24F) e estrutura crenulada.

### **5.1.3. Quartzito**

Em análise macroscópica a rocha possui cor bege acinzentado, ligeiramente esverdeado (Figura 19F), e granulação fina, além de texturas lepidó- e granoblástica. Microscopicamente, é possível notar estrutura foliada, definida pela orientação de cristais de muscovita e quartzo estirado. A estrutura é contínua e pode contornar cristais de quartzo de granulação mais grossa, tendo assim padrão anastomosado (Figura 25A). Quartzo pode comumente mostrar extinção ondulante. Não se descarta a presença de turmalina e zircão (Figura 25B). Cristais de magnetita/martita/kenomagnetita estão dispersos na rocha, com formas anédricas. Localmente têm-se faixas com minerais opacos, possivelmente hematita/goethita, associado com muscovita.

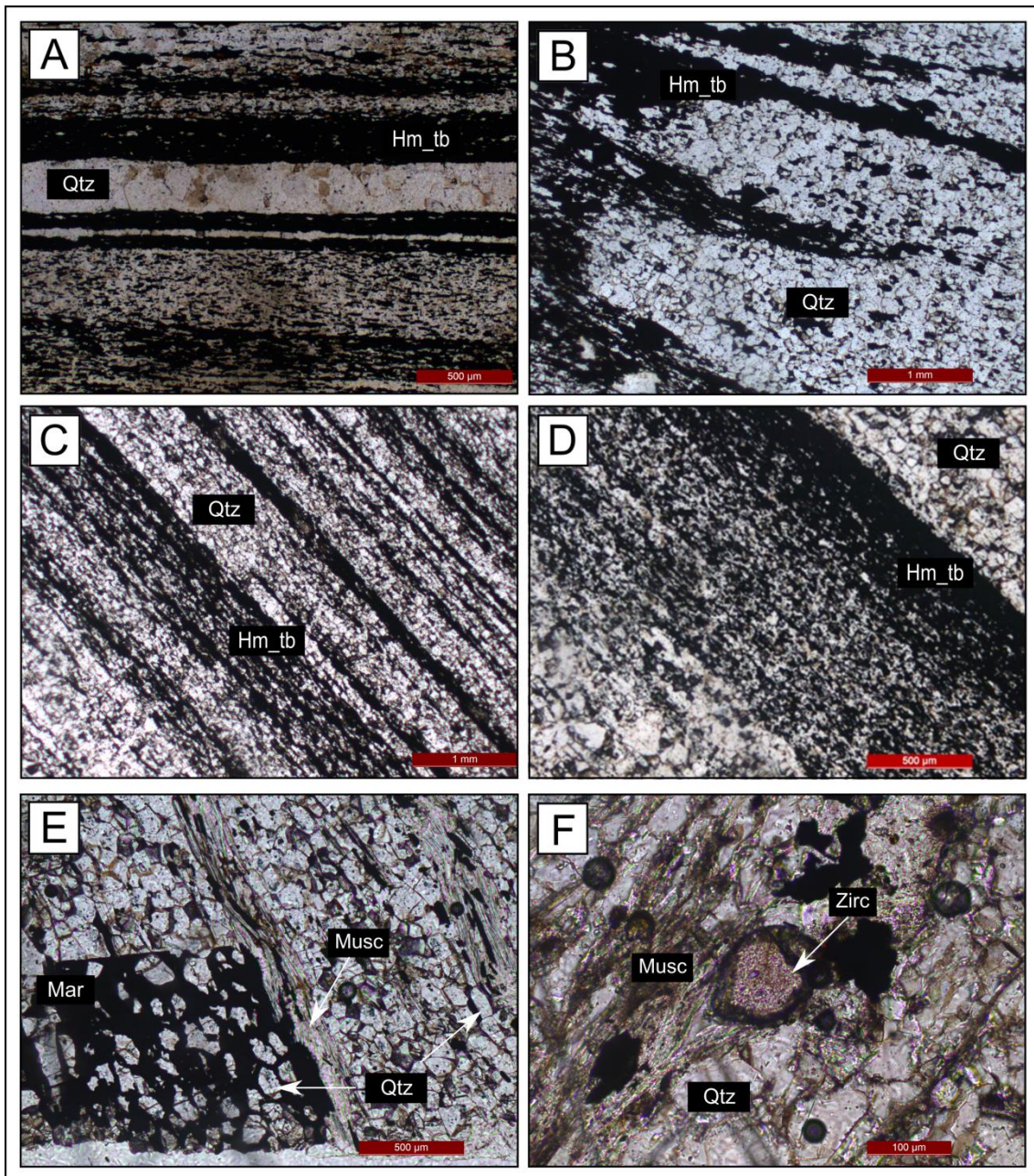


Figura 20 – (A - F) Fotomicrografias obtidas sob luz transmitida e nicóis paralelos indicando: A) Estrutura de bandamento composicional (FS 201/Am 9); B) Estrutura de bandamento composicional com banda descontinuada lateralmente (FS 186/Am 19); C) Estrutura de bandamento composicional com presença de microbandamento/laminação (FS 230/Am 12); D) Diminuição da granulação e teor de cristais de quartzo em consonância com aumento da granulação e teor de cristais de hematita, indicando presença de estrutura sedimentar (FS 702/Am 23); E) Cristais de martita com diversas inclusões de cristais de quartzo (FS 702/Am 22); F) Cristal de zircão arredondado envolvido foliação definida por muscovita (FS 516/Am 7). Hm\_tb – Hematita tabular; Mar – Martita; Musc – Muscovita; Qtz – Quartzo; Zirc – Zircão.

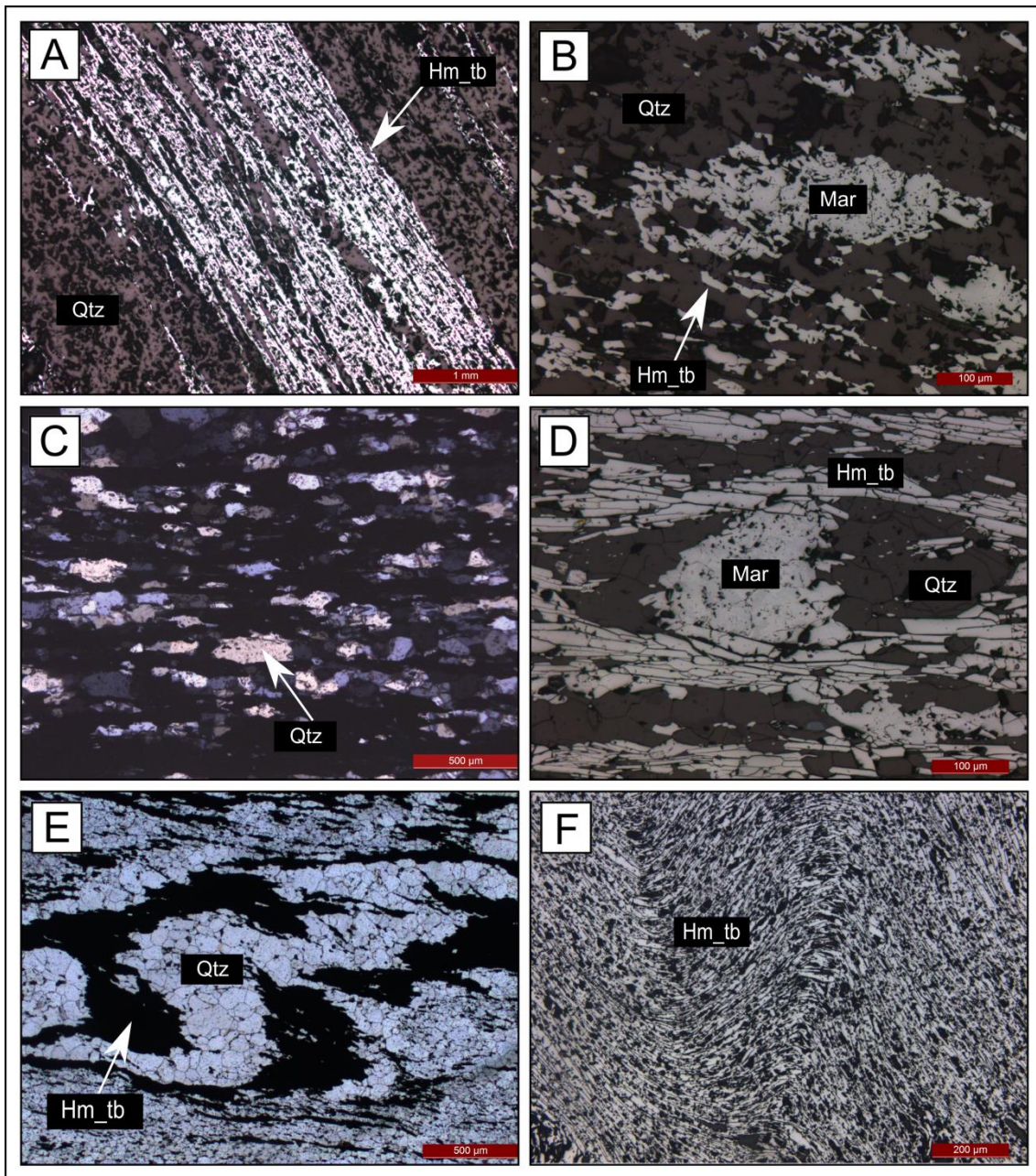


Figura 21 – (A - F) Fotomicrografias indicando: A) Foliação definida por cristais de hematita tabular sob luz refletida e nicóis paralelos (FS 516/Am 6); B) Cristal de martita estirado paralelamente à foliação da rocha sob luz refletida e nicóis paralelos (FS 516/Am 3); C) Cristais de quartzo estirados paralelamente à foliação da rocha sob luz transmitida e nicóis cruzados (FS 516/Am 4); D) Porfiroclasto de martita subédrico, envolvido por foliação e em processo de recristalização para hematita tabular sob luz refletida e nicóis paralelos (FS 144/Am 7); E) Venulação quartzosa cortando estruturas pré-existentes na amostra sob luz transmitida e nicóis paralelos (FS 195/Am 3). F) Foliação com microdobras definida por cristais de hematita tabular sob luz refletida e nicóis paralelos (FS 144/Am 8). Hm\_tb – Hematita tabular; Mar – Martita; Qtz – Quartzo.



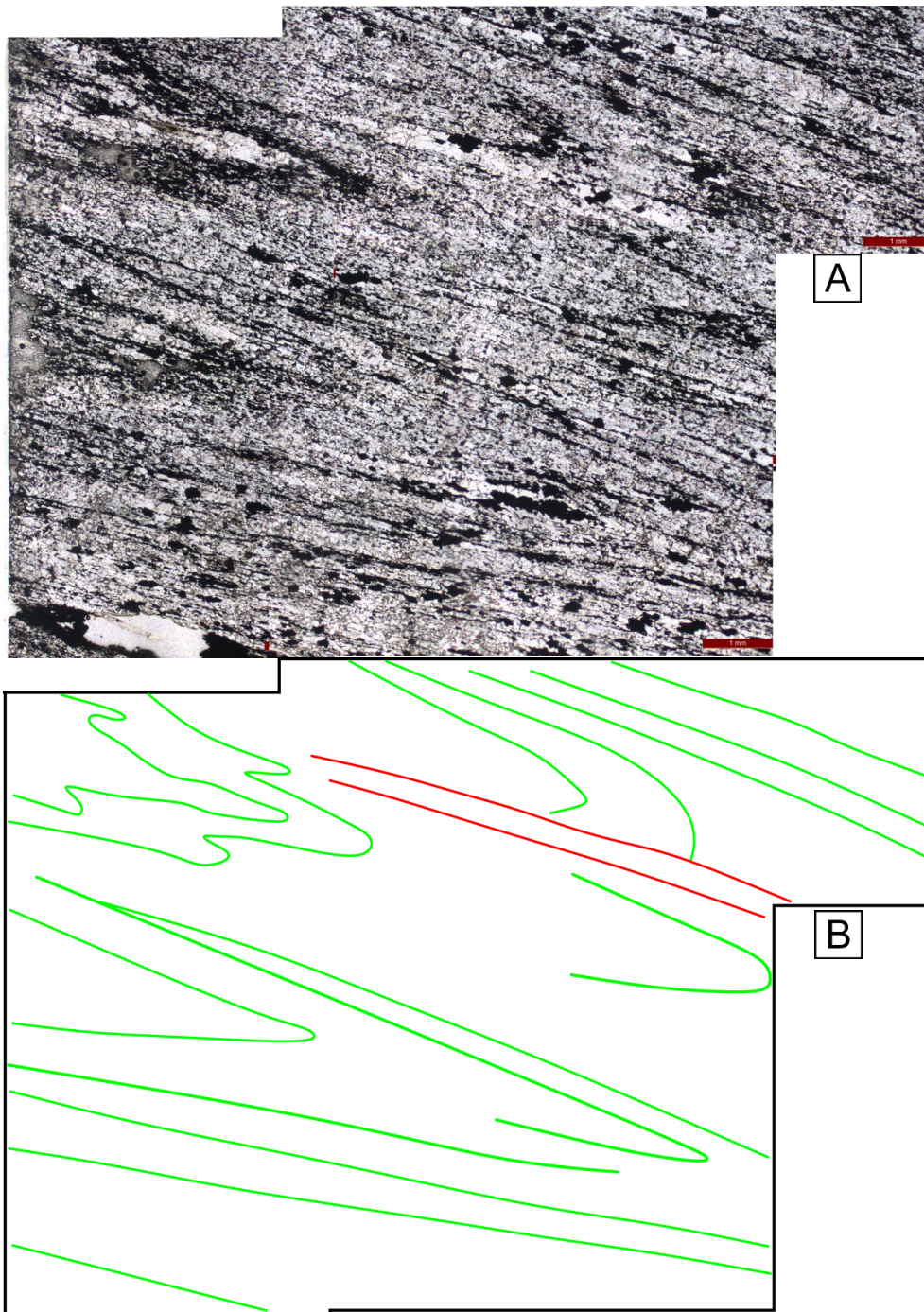


Figura 22 – Microdobramento de bandamento composicional e foliação em amostra de itabirito (FS 516/Am 8): A) Mosaico de fotomicrografias obtidas sob luz transmitida e nicóis paralelos; B) Esquema indicando as microdobras.

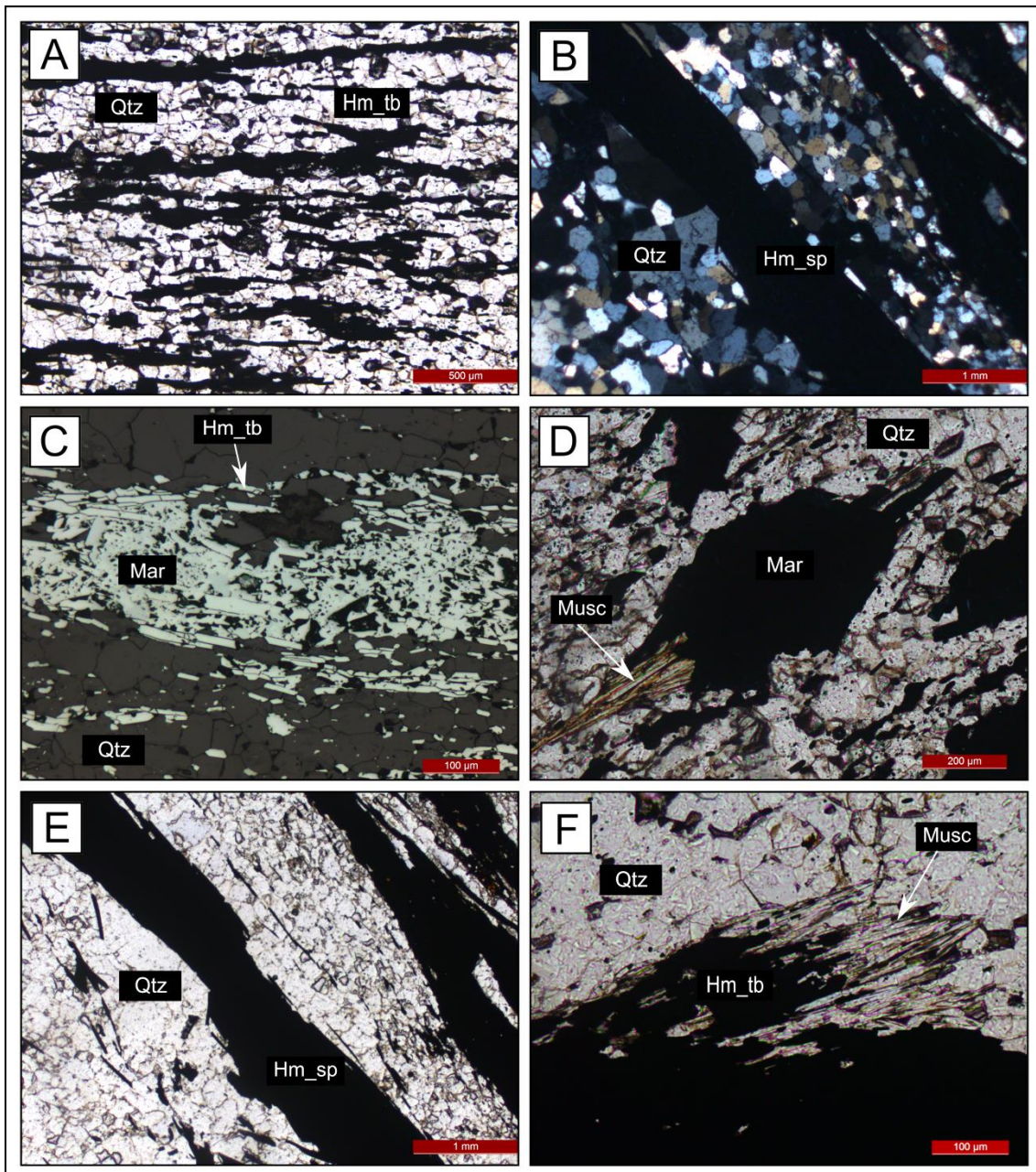


Figura 23 – (A - F) Fotomicrografias indicando: A) Cristal de quartzo associado à hematita tabular em bandas sob luz transmitida e nicóis paralelos (FS 516/Am 5); B) Cristal de quartzo associado à hematita especular em veios sob luz transmitida e nicóis cruzados (FS 230/Am 13). C) Cristal anédrico de martita associado à hematita tabular sob luz refletida e nicóis paralelos (FS 144/Am 7). D) Cristal de martita com sombra de pressão de muscovita sob luz transmitida e nicóis paralelos (FS 230/Am 10). E) Cristais de especularita encontrados veios de quartzo e hematita especular sob luz transmitida e nicóis paralelos (FS 230/Am 13). F) Cristal de muscovita associado à hematita tabular sob luz transmitida e nicóis paralelos (FS 516/Am 2). Hm\_tb – Hematita tabular; Hm\_sp – Hematita especular; Mar – Martita; Musc – Muscovita; Qtz – Quartzo.

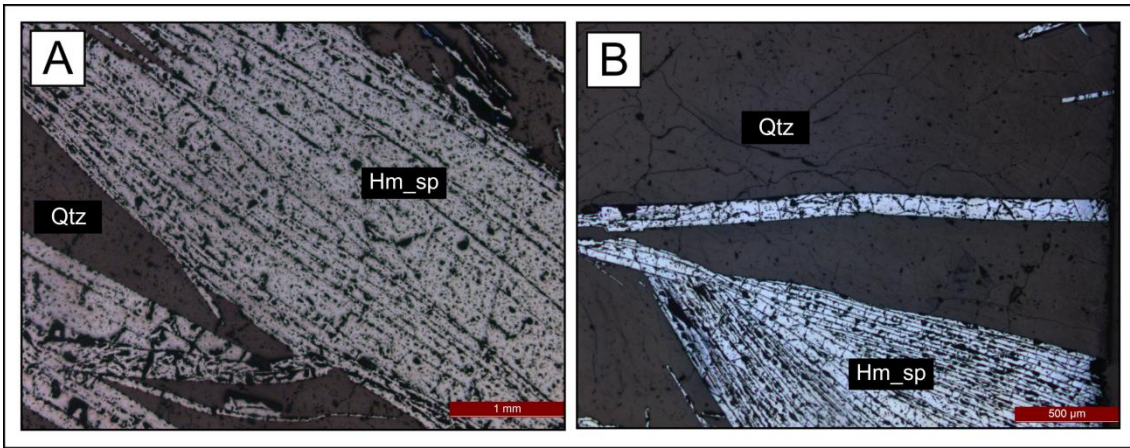


Figura 24 – (A - B) Fotomicrografias sob luz refletida e nicóis paralelos indicando: A) Veio com a presença de hematita especular (FS 186/Am 17); B) Textura em leque hematita especularita associada a quartzo em veio (FS 152/Am 4). Hm\_sp – Hematita especular; Qtz – Quartzo.

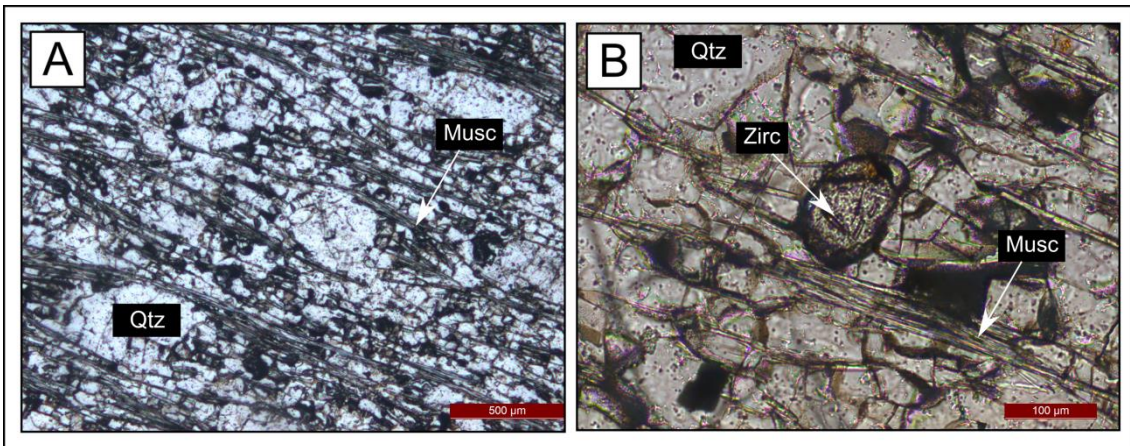


Figura 25 – (A - B) Fotomicrografias sob luz transmitida e nicóis paralelos indicando: A) Foliação anastomosada em amostra de quartzito (FS 230/Am 14); B) Cristal de zircão arredondado em amostra de quartzito (FS 230/Am 14). Musc – Muscovita; Qtz – Quartzo; Zirc – Zircão.

## 5.2. Difractometria de raios X

Os minerais identificados pela análise por difratometria de raios X são quartzo, hematita, muscovita, caulinita e greenalita. A relação das amostras, as fases minerais definidas com fórmula química teórica e seus respectivos teores quantificados pelo método de Rietveld são apresentados na Tabela 4 e na Figura 26. Hematita tem teor mínimo de 2,6% (AM-22) e máximo de 73,4% (AM-01), sendo que a amostra AM-14 não apresenta o mineral. Quartzo varia de 26,6% (AM-01) a 96,4% (AM-22). O menor teor obtido para muscovita é de 1,0% (AM-22) e enquanto o maior é de 30,7% (AM-07). Além destas, foi determinada a presença nas amostras AM-14 e AM-16. Caulinita foi encontrada nas amostras AM-07 e AM-16, com teores de 1,4% e 1,5%, respectivamente. Greenalita é encontrada na amostra AM-14, com 0,9%. Os difratogramas obtidos com a identificação dos minerais são apresentados entre a Figura 27 e Figura 29.

Tabela 4 – Mineralogia modal das amostras obtida a partir do refinamento pelo método de Rietveld.

Amostra	Furo	Minerais				
		Hematita Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Quartzo SiO <sub>2</sub>	Muscovita KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Caulinita Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	Greenalita Fe <sub>2-3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
AM-01	FS-516	73,4	26,6	-	-	-
AM-03	FS-516	21,6	78,4	-	-	-
AM-07	FS-516	3,8	64,1	30,7	1,4	-
AM-08	FS-516	20,2	79,8	-	-	-
AM-13	FS-230	30,0	70,0	-	-	-
AM-14	FS-230	-	87,4	11,7	-	0,9
AM-16	FS-230	17,0	79,5	2,0	1,5	-
AM-17	FS-186	11,4	88,6	-	-	-
AM-18	FS-186	31,2	68,8	-	-	-
AM-20	FS-186	29,3	70,7	-	-	-
AM-22	FS-702	2,6	96,4	1,0	-	-
AM-23	FS-702	16,5	83,5	-	-	-

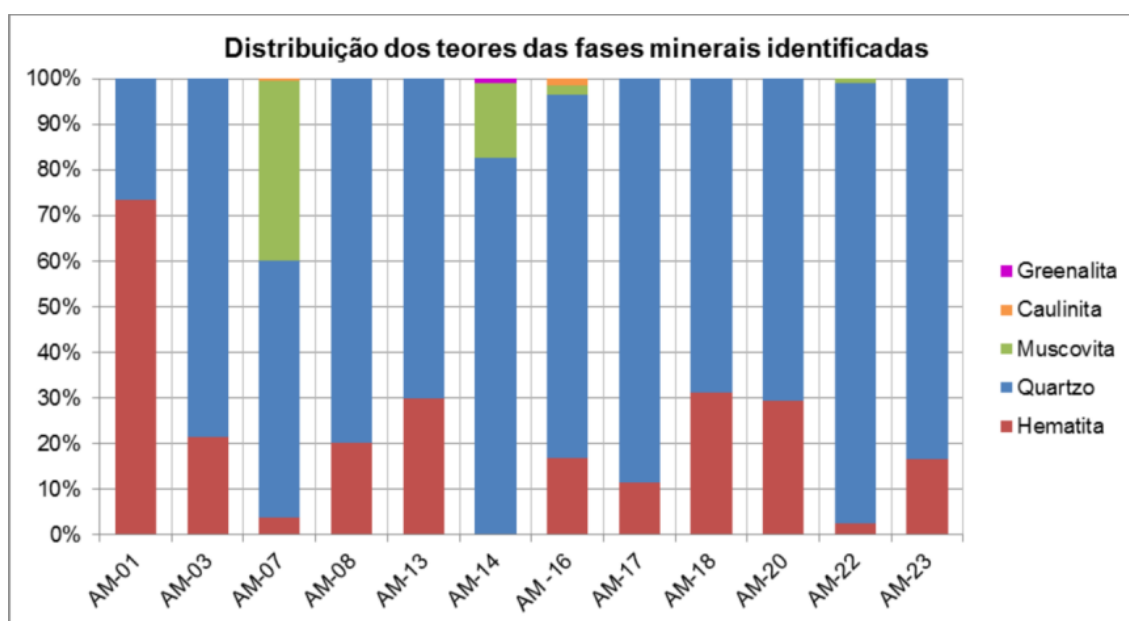


Figura 26 – Diagrama de mineralogia modal obtido a partir do refinamento pelo método de Rietveld das amostras analisadas.

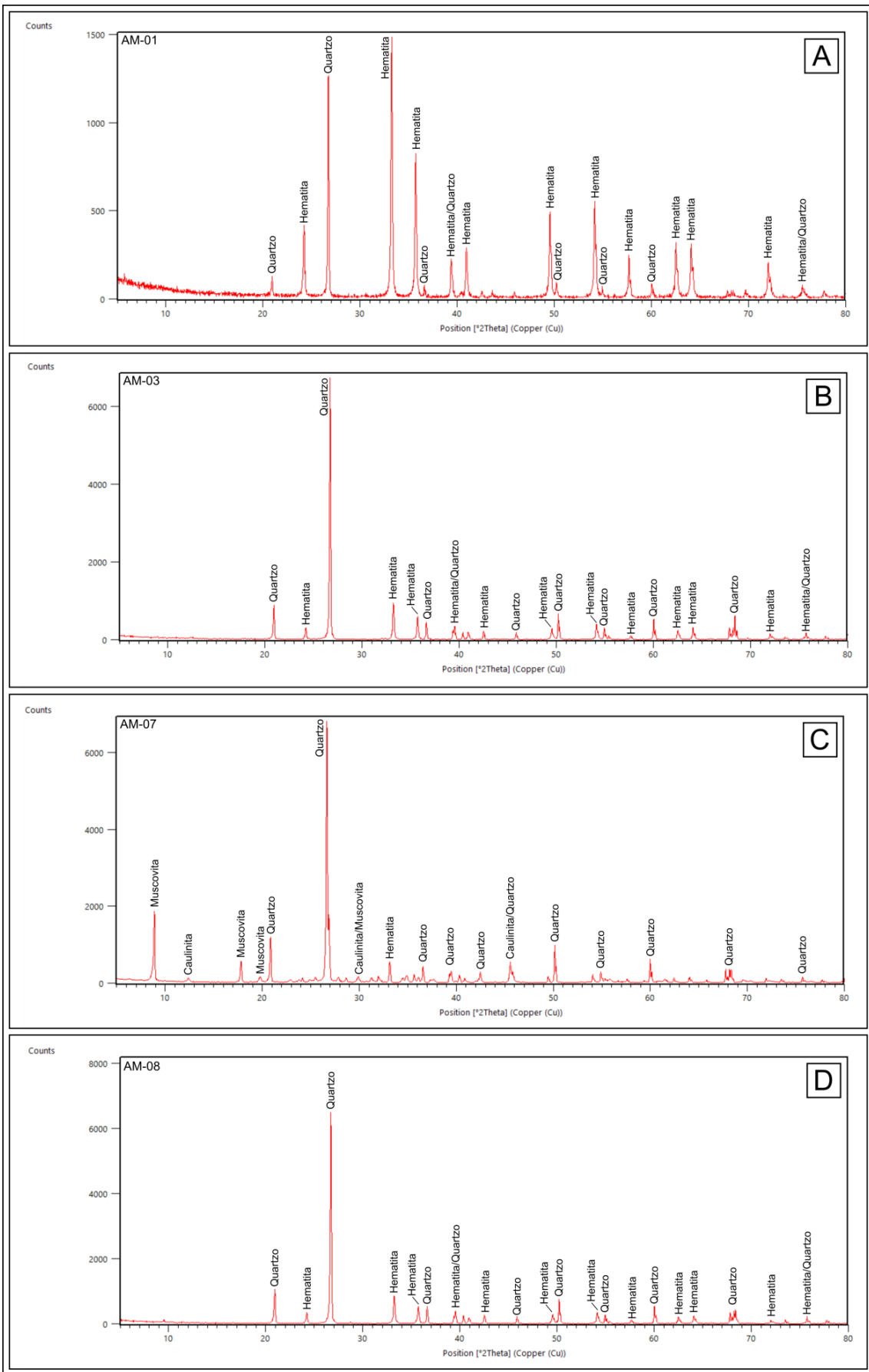


Figura 27 - Difratogramas interpretados das amostras: A) AM-01; B) AM-03; C) AM-07; D) AM-08.

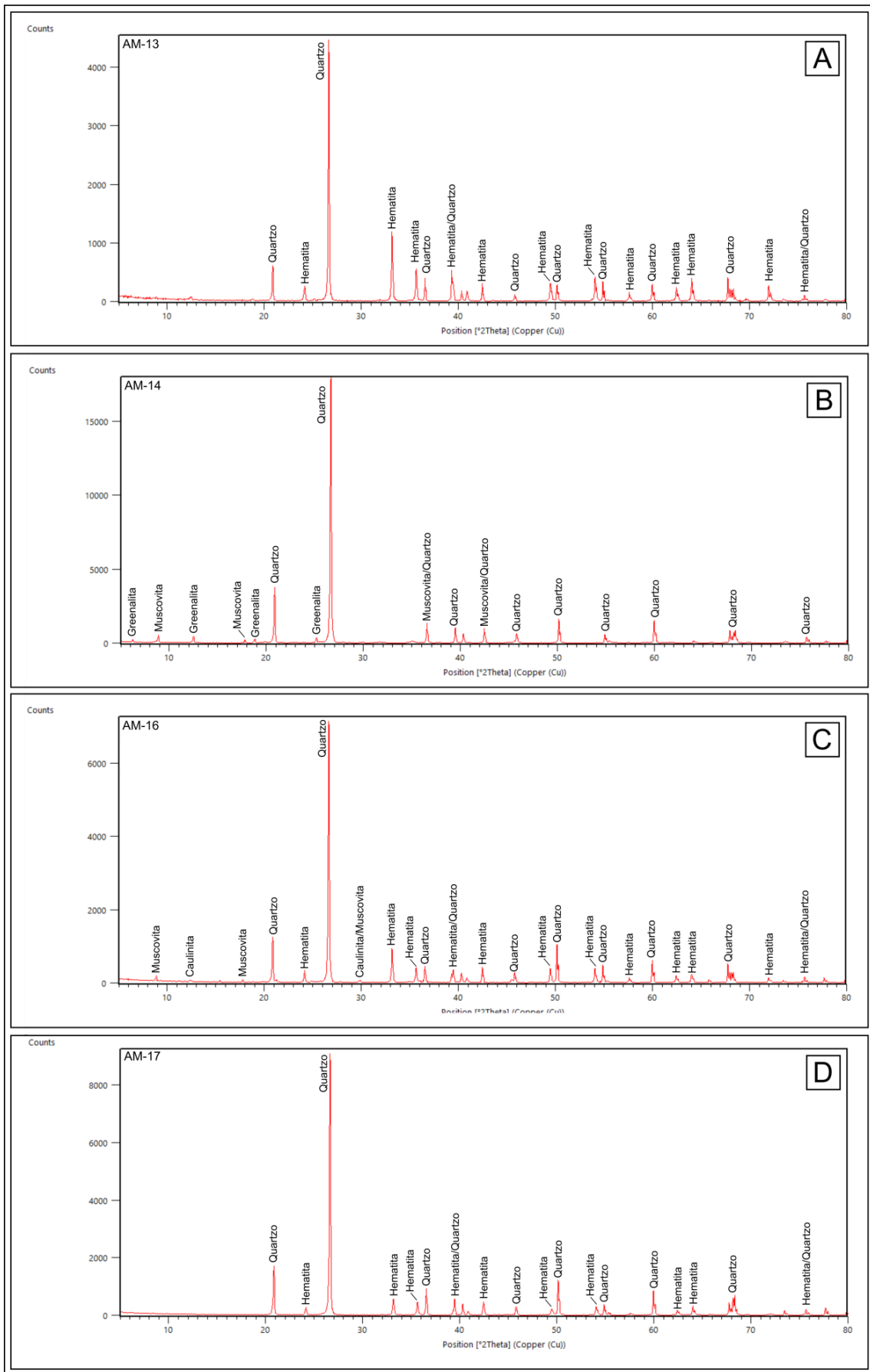


Figura 28 – Difratogramas interpretados das amostras: A) AM-13; B) AM-14; C) AM-16; D) AM-17.

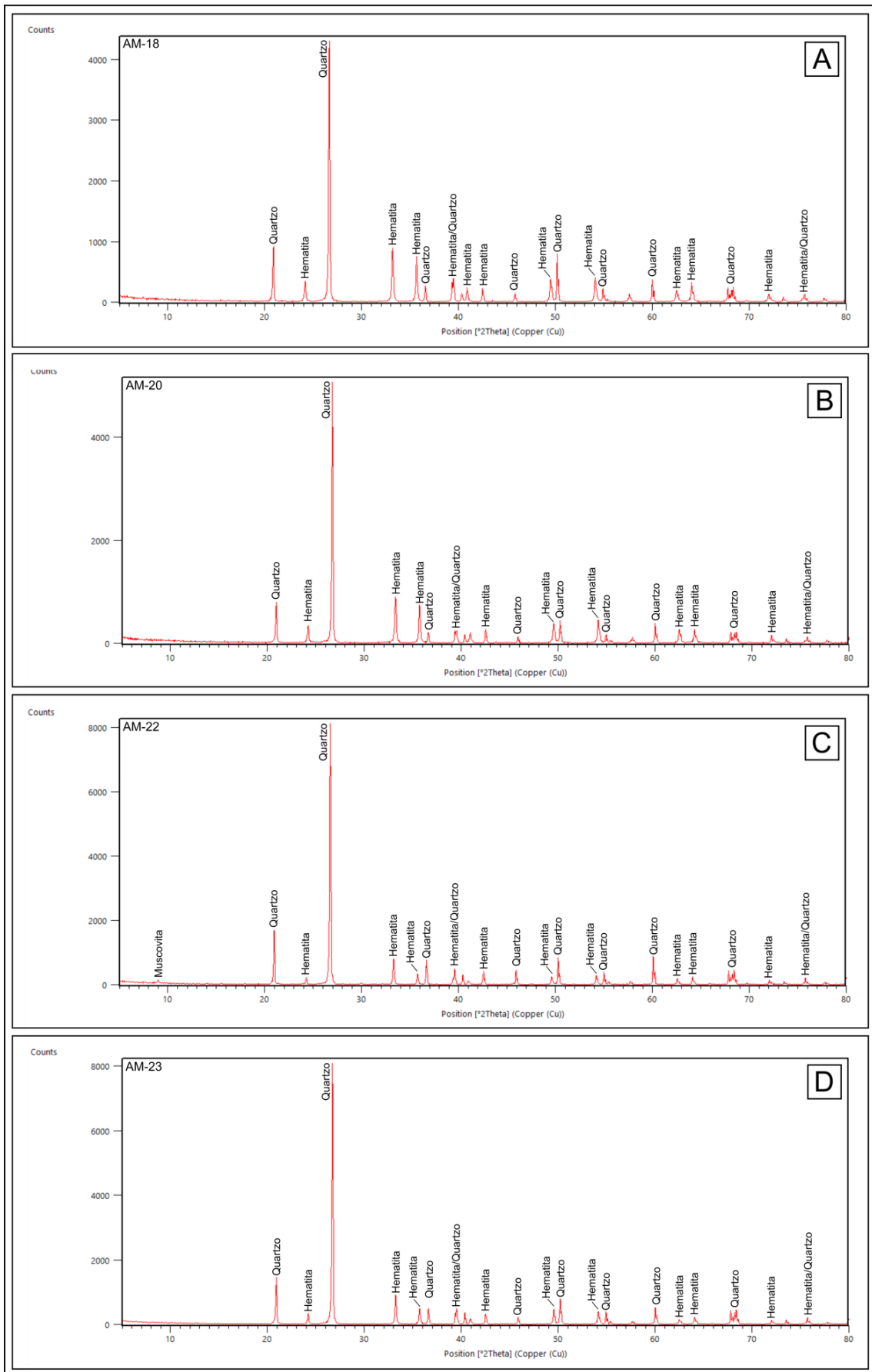


Figura 29 – Difractogramas interpretados das amostras: A) AM-18; B) AM-20; C) AM-22; D) AM-23.

### **5.3. Geoquímica das BIF e rochas associadas**

Estudos geoquímicos de rocha total permitem elucidar sobre processos de gênese para diferentes tipos de rochas e minérios, fazendo uso de parâmetros e concentrações de diferentes elementos e comparando-os com outros estudos. Em depósitos de ferro hospedados em FFB, a geoquímica possibilita, entre outras coisas, verificar a existência de contribuição detrítica ou a presença de modificação hidrotermal das rochas. Levando em consideração essas características, são apresentados abaixo os resultados de geoquímica de FFB, e rochas associadas, obtidos para as amostras do depósito Serra do Sapo.

#### **5.3.1. Elementos maiores**

Os resultados de elementos maiores são apresentados na Tabela 5 e na Figura 30.



Tabela 5 – Resultados de geoquímica de rocha total para elementos maiores.

<b>Amostra</b>	<b>LD</b>	<b>AM-01</b>	<b>AM-03</b>	<b>AM-07</b>	<b>AM-08</b>	<b>AM-13</b>	<b>AM-14</b>	<b>AM-16</b>	<b>AM-17</b>	<b>AM-18</b>	<b>AM-20</b>	<b>AM-22</b>	<b>AM-23</b>
<b>Furo</b>		<b>FS-516</b>	<b>FS-516</b>	<b>FS-516</b>	<b>FS-516</b>	<b>FS-230</b>	<b>FS-230</b>	<b>FS-230</b>	<b>FS-186</b>	<b>FS-186</b>	<b>FS-186</b>	<b>FS-702</b>	<b>FS-702</b>
<b>Prof. Intervalo (m)</b>		<b>135,55 a 138,80</b>	<b>198,70 a 201,50</b>	<b>269,65 a 272,50</b>	<b>315,45 a 318,60</b>	<b>194,30 a 197,20</b>	<b>197,20 a 200,15</b>	<b>226,45 a 229,35</b>	<b>48,80 a 51,75</b>	<b>48,80 a 51,75</b>	<b>86,60 a 89,45</b>	<b>58,65 a 61,65</b>	<b>154,70 a 157,60</b>
<b>Tipo</b>		<b>Itabirito</b>	<b>Itabirito</b>	<b>Itabirito</b>	<b>Itabirito</b>	<b>Itabirito</b>	<b>Quartzito</b>	<b>Itabirito</b>	<b>Veio</b>	<b>Itabirito</b>	<b>Itabirito</b>	<b>Itabirito</b>	<b>Itabirito</b>
SiO <sub>2</sub>	0,01	14,48	57,42	66,11	66,16	46,38	90,21	66,17	75,24	49,93	50,83	73,60	74,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,43	0,77	10,79	0,13	0,97	4,73	2,67	0,05	0,05	0,14	1,07	0,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	84,60	40,52	12,11	33,14	51,36	1,22	27,74	24,60	49,49	47,92	24,02	25,24
MgO	0,01	ALD	0,04	1,32	0,19	0,21	1,12	0,05	ALD	ALD	ALD	0,04	ALD
CaO	0,01	0,04	0,40	0,53	0,07	0,24	0,06	0,06	ALD	0,25	0,50	0,03	0,05
Na <sub>2</sub> O	0,01	0,01	ALD	0,07	ALD	ALD	0,12	0,02	ALD	ALD	ALD	0,02	ALD
K <sub>2</sub> O	0,01	ALD	0,11	4,12	ALD	0,12	0,95	0,41	ALD	ALD	ALD	0,24	ALD
TiO <sub>2</sub>	0,01	ALD	0,02	0,60	ALD	0,05	0,09	0,08	ALD	ALD	ALD	0,02	ALD
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,01	0,31	0,36	0,04	0,14	0,05	0,50	ALD	0,17	0,35	0,13	0,02
MnO	0,01	0,02	0,05	1,31	0,12	0,08	0,05	0,65	0,01	0,01	0,03	0,20	0,14
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002	0,002	0,004	0,010	0,010	0,003	ALD	0,003	ALD	ALD	0,003	0,003	ALD
LOI	-5,10	0,4	0,3	2,4	0,1	0,4	1,3	1,2	0,1	0,1	0,2	0,4	0,1

ALD – Abaixo do limite de detecção.

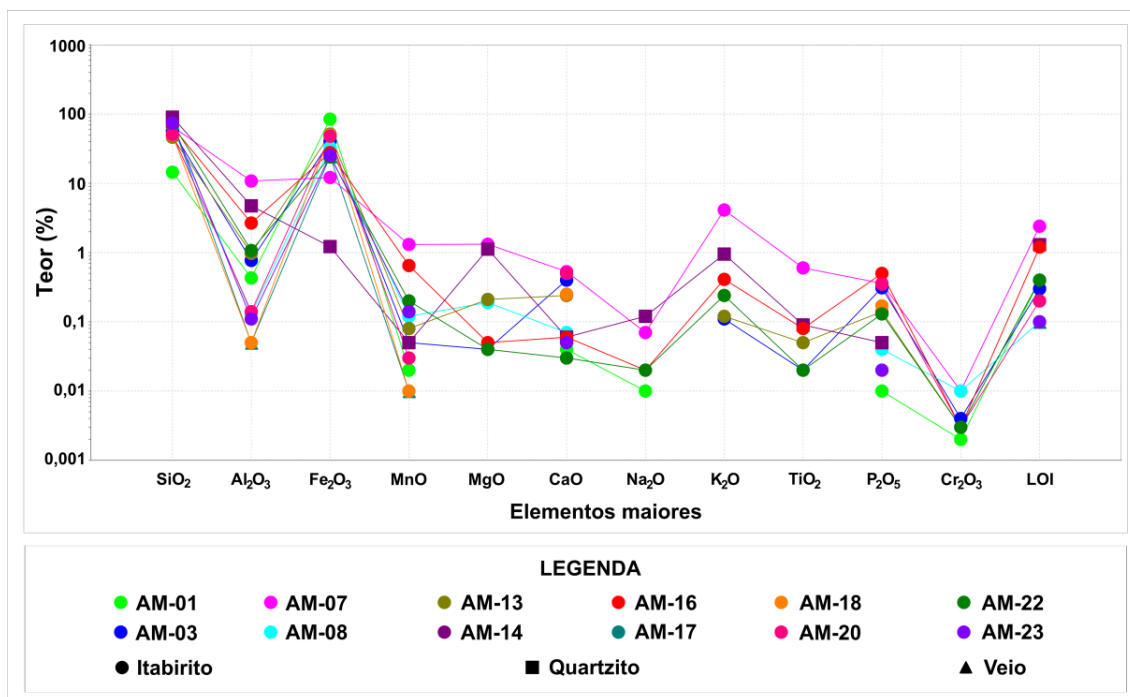


Figura 30 - Diagrama *Spider* de elementos maiores para as amostras analisadas.

Os principais conteúdos observados são de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO e MnO. Os conteúdos dos demais se encontram abaixo de 1,00% em todas as análises (Tabela 5). A amostra AM-01 tem o maior teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com 84,60%, enquanto a AM-14 possui o menor, com 1,22%, as quais correspondem a amostras de itabirito e quartzito, respectivamente. Para SiO<sub>2</sub>, as mesmas amostras apresentam comportamento oposto, sendo a AM-01 a de menor valor obtido, com 14,48%, e a AM-14 a de maior teor, com 90,21%. Essa correlação inversamente proporcional entre estes dois óxidos é facilmente verificada pela Figura 31.

A amostra de quartzito, AM-14, também é a que apresenta o segundo maior conteúdo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com 4,73%, menor apenas do que a AM-07, com 10,79%. Os valores mais baixos são relacionados à AM-17 e à AM-18, com 0,05%. Para K<sub>2</sub>O o maior teor obtido é de 4,12% para a amostra AM-07, enquanto MgO e MnO apresentam 1,32% e 1,31%, respectivamente. Os demais óxidos, quando detectados, mostram teores variando entre 0,03% e 0,53%, para CaO, entre 0,01% e 0,12%, para Na<sub>2</sub>O, entre 0,02% e 0,60%, para TiO<sub>2</sub>, entre 0,01% e 0,50%, para P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e entre 0,002% e 0,010% para Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados de LOI indicam valor mais alto associado à amostra AM-07, com 2,4%, e os valores mais baixos às amostras AM-08, AM-17, AM-18 e AM-23, com 0,1%.

Ressalta-se que a amostra AM-07 possui os maiores resultados de diversos analitos, com exceção de SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Em contrapartida, a amostra AM-17, classificada como veio, apresenta diversos resultados abaixo do limite de detecção, com exceção de SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO e LOI, sendo que para estes três últimos, os valores são mais baixos dentre os detectados para todas as amostras.

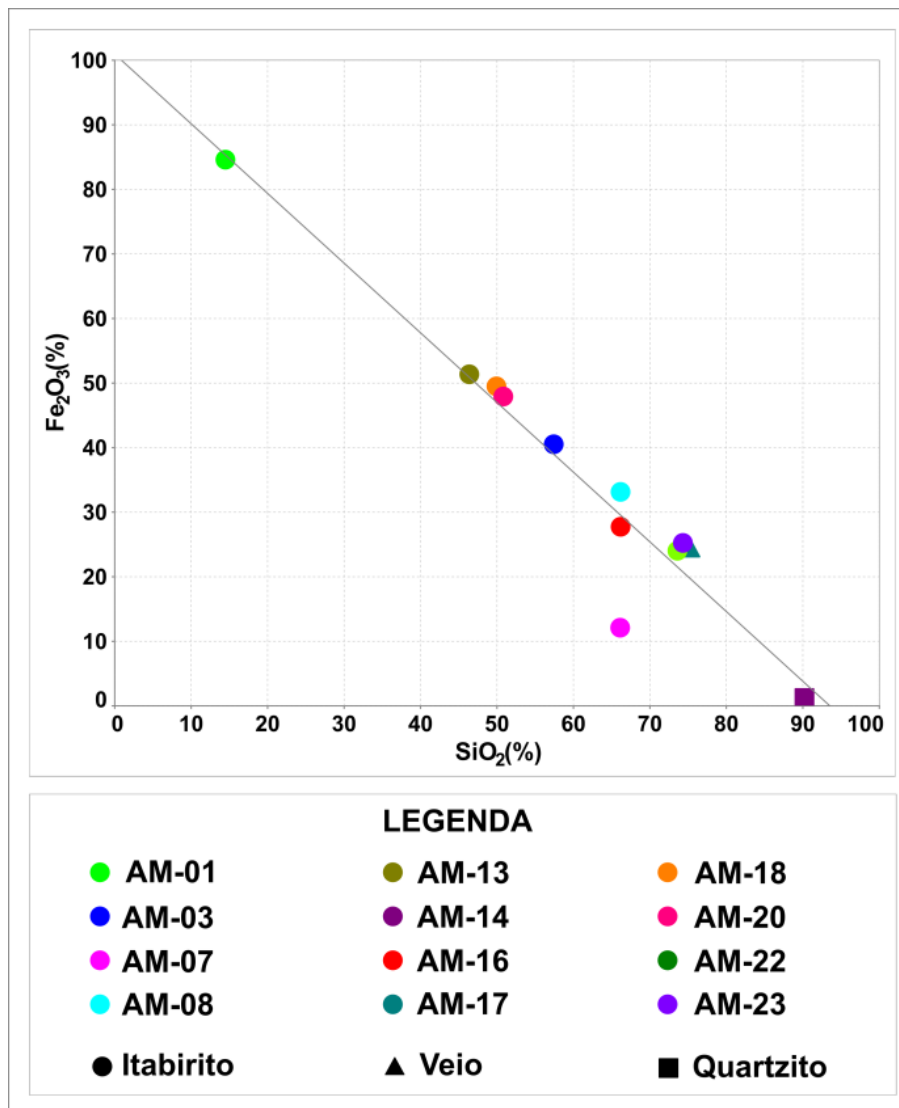


Figura 31 - Diagrama da relação entre  $Fe_2O_3$  versus  $SiO_2$  para as amostras analisadas.

### 5.3.2. Elementos traço

Os resultados para elementos traço são apresentados na Tabela 6 e Figura 32.

Tabela 6 – Resultados de geoquímica de rocha total para elementos traço.

Amostra	LD	AM-01	AM-03	AM-07	AM-08	AM-13	AM-14	AM-16	AM-17	AM-18	AM-20	AM-22	AM-23
Furo		FS-516	FS-516	FS-516	FS-516	FS-230	FS-230	FS-230	FS-186	FS-186	FS-186	FS-702	FS-702
Tipo		Itabirito	Itabirito	Itabirito	Itabirito	Itabirito	Quartzito	Itabirito	Veio	Itabirito	Itabirito	Itabirito	Itabirito
Ba	1	99	68	1142	255	468	436	4073	33	6	18	2116	230
Ni	20	ALD	ALD	91	ALD	ALD	ALD	52	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Sc	1	1	1	10	ALD	1	ALD	3	ALD	ALD	ALD	2	ALD
Be	1	1	2	4	ALD	2	2	4	ALD	1	2	1	ALD
Co	0,2	0,4	1,9	22,8	3,3	5,1	3,2	16,0	0,6	0,5	1,3	1,2	1,9
Cs	0,1	ALD	ALD	4,3	ALD	ALD	0,3	0,3	ALD	ALD	ALD	0,2	ALD
Ga	0,5	0,6	ALD	13,4	ALD	0,9	2,3	2,1	ALD	ALD	ALD	0,5	ALD
Hf	0,1	ALD	0,4	6,3	ALD	0,5	2,6	0,9	ALD	ALD	ALD	ALD	0,1
Nb	0,1	0,3	ALD	9,6	ALD	0,3	1,9	1,1	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Rb	0,1	ALD	1,9	98,3	0,1	3,5	21,3	9,9	ALD	ALD	ALD	5,8	ALD
Sn	1	ALD	ALD	2	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Sr	0,5	18,8	4,2	15,1	4,7	3,1	23	82,7	1,3	4,8	4,6	8,4	3,6
Ta	0,1	ALD	ALD	1	ALD	ALD	0,2	0,1	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Th	0,2	ALD	1,3	11,7	ALD	1,0	2,5	5,5	ALD	ALD	ALD	0,2	ALD
U	0,1	2,0	1,7	2,4	1,3	1,2	0,6	5,4	0,5	1,8	1,3	1,6	0,7
V	8	ALD	ALD	59	ALD	ALD	ALD	13	ALD	ALD	57	23	16
W	0,5	9,0	1,2	1,6	1,7	2,1	0,5	3,2	0,6	2,3	3,8	1,7	1,4
Zr	0,1	3,8	17,6	234,5	3,4	25,4	102,5	39,8	1,2	3,2	6,8	4,5	7,4
Mo	0,1	1,0	0,5	0,2	0,8	0,4	ALD	0,4	0,6	1,1	1,3	0,9	0,4
Cu	0,1	17,4	4,0	4,6	10,1	4,2	1,5	4,3	6,6	12,1	10,9	2,0	4,4
Pb	0,1	2,9	2,5	6,5	6,5	2,5	2,4	2,9	2,6	2,6	2,7	4,0	5,4
Zn	1	5	17	24	8	21	17	74	4	9	10	6	6
Ni	0,1	1,6	6,8	46,7	6,7	14,9	2,4	54,1	2,6	2,0	6,1	2,3	10,9
As	0,5	2,6	4,1	36,1	11,4	11,1	1,4	19	1,2	2,9	6,8	2,5	3,5
Cd	0,1	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Sb	0,1	1,2	0,3	ALD	0,2	0,3	ALD	0,4	0,4	0,9	0,6	0,4	0,6
Bi	0,1	ALD	ALD	0,3	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Ag	0,1	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Au*	0,5	ALD	2,2	0,8	11,5	1,7	1,3	1,8	0,9	ALD	1,4	0,6	1,6
Hg	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Tl	0,1	ALD	ALD	0,1	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Se	0,5	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD

LD – Limite de detenção; ALD – Abaixo do limite de detecção.

\* - em ppb

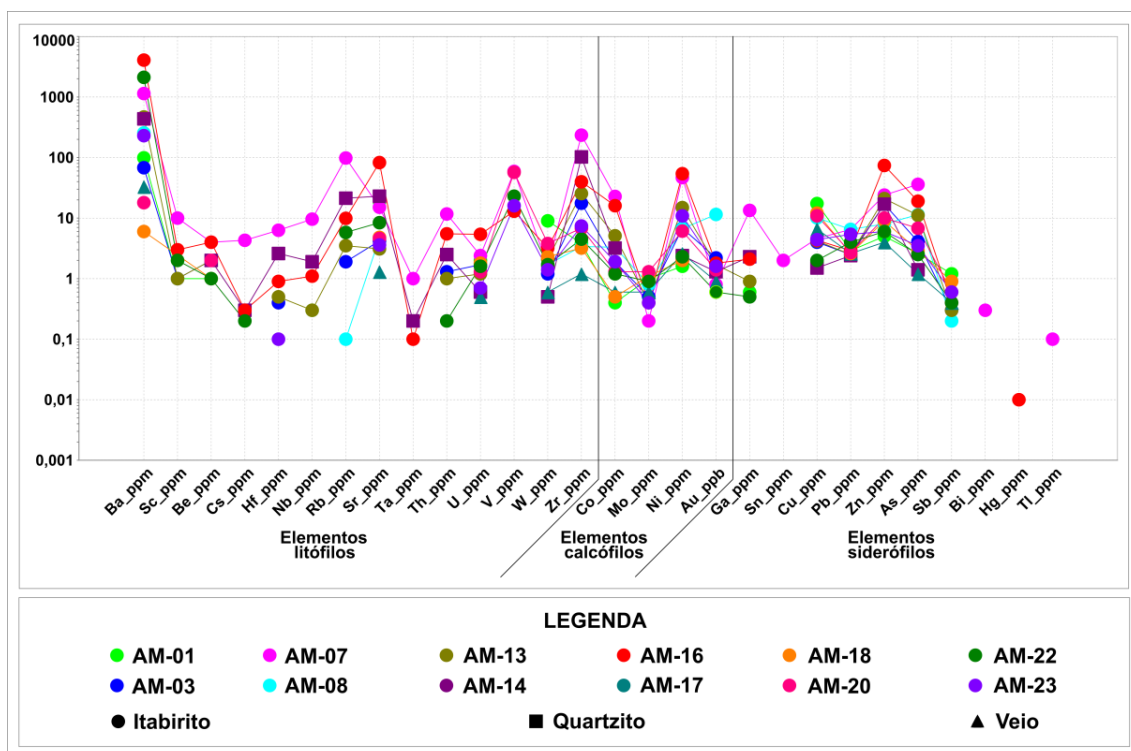


Figura 32 – Diagrama *Spider* de elementos traço para as amostras analisadas classificados de acordo com Goldschmidt (1937).

O diagrama de elementos traço (Figura 32) indica que as amostras apresentam padrões para estes elementos relativamente semelhantes entre elas, com exceção da AM-07 que possui comportamento diferenciado. Dentre os elementos expostos podem-se citar alguns parâmetros importantes. Os valores obtidos para alguns elementos mostram grande variabilidade, como pode ser observado para Ba, Zr e Co nas diferentes análises. Além disso, os elementos Ba, nas amostras AM-07 e AM-16, e Zr, nas amostras AM-07 e AM-14, apresentam teores bem acima da média e indicam características próprias. Ressalta-se que a amostra AM-07 comumente possui os maiores valores para os elementos quando se comparada às demais amostras. Para a amostra AM-14, pode ser verificado que o conteúdo de elementos litófilos também está entre os principais.

### 5.3.3. Elementos Terras Raras

Os resultados obtidos para os ETR, bem como razões  $Y/Ho$ ,  $(La/Yb)_{PAAS}$ ,  $(Ce/Ce^*)_{PAAS}$ ,  $(Pr/Pr^*)_{PAAS}$ ,  $(Eu/Eu^*)_{PAAS}$ ,  $(Y/Y^*)_{PAAS}$ ,  $(Eu/Eu^*)_{CN}$ ,  $(Y/Y^*)_{CN}$ ,  $(Sm/Yb)_{CN}$  e  $Eu_{CN}/Sm_{CN}$ , importantes para o trabalho, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultado de geoquímica de rocha total de ETR para as amostras analisadas.

Amostra	LD	AM-01	AM-03	AM-07	AM-08	AM-13	AM-14	AM-16	AM-17	AM-18	AM-20	AM-22	AM-23
Furo		FS-516	FS-516	FS-516	FS-516	FS-230	FS-230	FS-230	FS-186	FS-186	FS-186	FS-702	FS-702
Tipo		Itabirito	Itabirito	Itabirito	Itabirito	Itabirito	Quartzito	Itabirito	Veio	Itabirito	Itabirito	Itabirito	Itabirito
La	0,1	52,5	46,5	24,8	1,7	3,5	10,6	5,9	0,6	4,2	2,6	4,5	1,0
Ce	0,1	92,1	84,2	41,0	1,9	6,5	22,1	10,9	0,7	6,9	4,2	6,9	1,7
Pr	0,02	11,09	9,77	5,00	0,23	0,62	2,60	1,22	0,06	0,68	0,52	0,75	0,25
Nd	0,3	33,5	37,9	17,8	1,2	2,9	9,2	5,7	0,3	2,7	2,3	2,7	1,2
Sm	0,05	1,67	4,40	3,95	0,24	0,62	1,23	1,78	ALD	0,45	0,47	0,60	0,26
Eu	0,02	0,54	1,56	0,88	0,08	0,27	0,30	0,51	0,03	0,22	0,23	0,20	0,14
Gd	0,05	1,53	3,52	4,99	0,35	1,08	1,47	2,45	0,13	0,72	0,80	0,62	0,44
Tb	0,01	0,27	0,49	0,94	0,05	0,18	0,26	0,38	0,02	0,11	0,13	0,09	0,09
Dy	0,05	1,75	3,11	6,12	0,29	1,18	1,78	2,19	0,22	0,91	0,98	0,55	0,64
Y	0,1	13,3	27,9	45,4	2,5	11,8	11,4	19,0	2,3	9,5	10,1	4,0	5,2
Ho	0,02	0,40	0,75	1,32	0,07	0,30	0,37	0,47	0,06	0,24	0,27	0,11	0,14
Er	0,03	1,11	2,46	4,07	0,23	0,87	1,13	1,36	0,20	0,78	0,81	0,39	0,44
Tm	0,01	0,16	0,36	0,59	0,03	0,13	0,18	0,18	0,03	0,12	0,12	0,06	0,07
Yb	0,05	0,94	2,07	3,58	0,22	0,87	1,21	1,13	0,16	0,86	0,76	0,47	0,44
Lu	0,01	0,14	0,34	0,52	0,03	0,15	0,20	0,18	0,02	0,14	0,11	0,08	0,07
ΣETR	-	211,0	225,3	161,0	9,1	31,0	64,0	53,4	4,8	28,5	24,4	22,0	12,1
ΣETRL	-	192,9	187,9	98,4	5,7	15,5	47,5	28,5	1,8	15,9	11,1	16,3	5,0
ΣETRP	-	18,1	37,5	62,5	3,4	15,5	16,5	24,9	3,0	12,7	13,3	5,8	7,1
Y/Ho	-	33,3	37,2	34,4	35,7	39,3	30,8	40,4	38,3	39,6	37,4	36,4	37,1
(La/Yb) <sub>PAAS</sub>	-	4,12	1,66	0,51	0,57	0,30	0,65	0,39	0,28	0,36	0,25	0,71	0,17
(Ce/Ce*) <sub>PAAS</sub>	-	0,9	0,9	0,8	0,7	1,0	1,0	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9	0,8
(Pr/Pr*) <sub>PAAS</sub>	-	1,2	1,0	1,1	0,9	0,8	1,1	0,9	0,8	0,9	1,0	1,0	1,0
(Eu/Eu*) <sub>PAAS</sub>	-	1,6	1,9	0,9	1,3	1,5	1,0	1,1	2,0	1,7	1,7	1,5	1,8
(Y/Y*) <sub>PAAS</sub>	-	1,3	1,5	1,3	1,4	1,6	1,1	1,5	1,6	1,6	1,6	1,3	1,4
(Eu/Eu*) <sub>CN</sub>	-	1,0	1,2	0,6	0,8	1,0	0,7	0,7	-	1,2	1,1	1,0	1,3
(Y/Y*) <sub>CN</sub>	-	1,4	1,6	1,4	1,5	1,7	1,2	1,6	1,7	1,7	1,7	1,4	1,5
(Sm/Yb) <sub>CN</sub>	-	1,9	2,3	1,2	1,2	0,8	1,1	1,7	-	0,6	0,7	1,4	0,6
Eu <sub>CN</sub> /Sm <sub>CN</sub>	-	0,9	0,9	0,6	0,9	1,2	0,6	0,8	-	1,3	1,3	0,9	1,4

LD – Limite de detenção; ALD – Abaixo do limite de detecção.

Os resultados de ETR, expostos nos diagramas a seguir, encontram-se normalizados aos padrões *Post Archean Australian Shale* (PAAS) de McLennan (1989) e Condrito publicado por Taylor & McLennan (1985). A partir da análise do diagrama de ETR normalizados ao PAAS (Figura 33) nota-se que as amostras, em geral, são relativamente enriquecidas em ETR pesados (ETRP) em relação aos ETR leves (ETRL) proporcionando um padrão ascendente. Isso é comprovado pela razão  $(La/Yb)_{PAAS}$  em que quase todas as amostras, com exceção da AM-01 e AM-03, mostram valores  $(La/Yb)_{PAAS} < 1$ . A amostra AM-01, especificamente, mostra um padrão claramente descendente onde os elementos La, Ce, Pr e Nd possuem resultados normalizados acima ou próximos de um, diferentemente dos demais, além de uma razão  $(La/Yb)_{PAAS} > 1$ . Já a AM-03 apresenta um padrão descendente discreto. Ressalta-se que as amostras AM-07, AM-08 e AM-14 também possui um padrão discreto, porém ascendente, com  $(La/Yb)_{PAAS} < 1$ , em especial a última amostra que mostra um padrão bastante horizontalizado.

A anomalia de Ce, bem como as demais expostas neste trabalho, foram calculadas com base na seguinte fórmula:

$$Ce/Ce^*_{PAAS} = \frac{Ce_{PAAS}}{(0,5 \times La_{PAAS}) + (0,5 \times Pr_{PAAS})}$$

Graficamente nota-se que algumas análises mostram anomalias negativas discretas de Ce, enquanto para outras esse parâmetro não é claro ou inexistente. A partir dos resultados calculados das anomalias de Ce e Pr, certifica-se pelo diagrama de anomalia de Ce (Figura 34) que as amostras AM-01 e AM-07 apresentam anomalia negativa de Ce e ainda que as amostras AM-08, AM-16, AM-17 e AM-18, em contrapartida, possuem anomalia positiva de La. As demais análises exibem valores de anomalia próximos a um, e por isso, não apresentam anomalia evidente ou não possuem anomalia.

Para a anomalia de Eu, tem-se que todas as análises apresentam anomalia positiva ( $Eu/Eu^*_{PAAS} > 1$ ), variando entre 1,1 e 2,0, com exceção da amostra AM-07 que possui uma discreta anomalia negativa, com  $Eu/Eu^*_{PAAS} = 0,9$ , e da AM-14, que não exhibe anomalia, com  $Eu/Eu^*_{PAAS} = 1,0$  (Tabela 7). Graficamente (Figura 33) essas características também podem ser observadas. Já os resultados de anomalia de Y indicam que todas as análises apresentam anomalia positiva ( $Y/Y^*_{PAAS} > 1$ ), o que é comprovado pelo diagrama da Figura 33, sendo a amostra AM-14 a de padrão mais discreto.

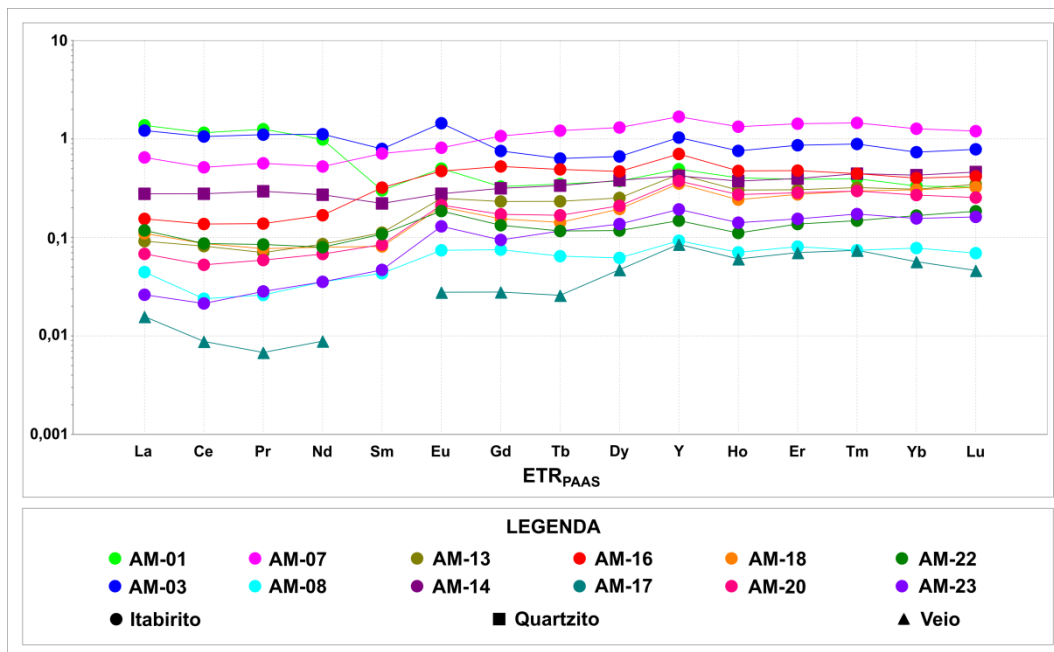


Figura 33 – Diagrama de ETR para as amostras analisadas normalizadas ao PAAS (McLennan 1989).

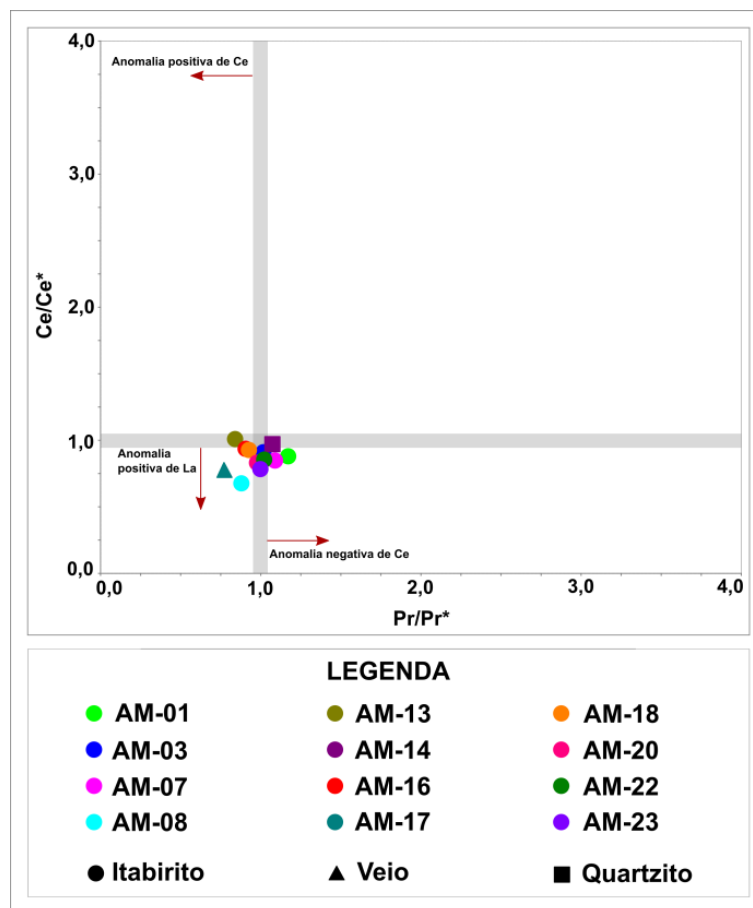


Figura 34 - Diagrama de anomalia de Ce para as amostras analisadas definido por Bau & Dulski (1996).

Os resultados normalizados ao condrito são mostrados na Figura 35. Nota-se no diagrama um padrão descendente para todas as análises, ainda que discreto para algumas amostras, com conseqüente enriquecimento relativo de ETRL em relação aos ETRP, com exceção da amostra AM-23 que apresenta padrão relativamente horizontal. Para anomalia de Ce, tem-se graficamente



que determinadas análises exibem anomalia negativa. Európio mostra anomalia negativa para as amostras AM-07, AM-08, AM-14 e AM-16, positiva para AM-03, AM-18, AM-20 e AM-23. Já o elemento Y apresenta anomalia positiva para todas as amostras, sendo a AM-14 a mais discreta.

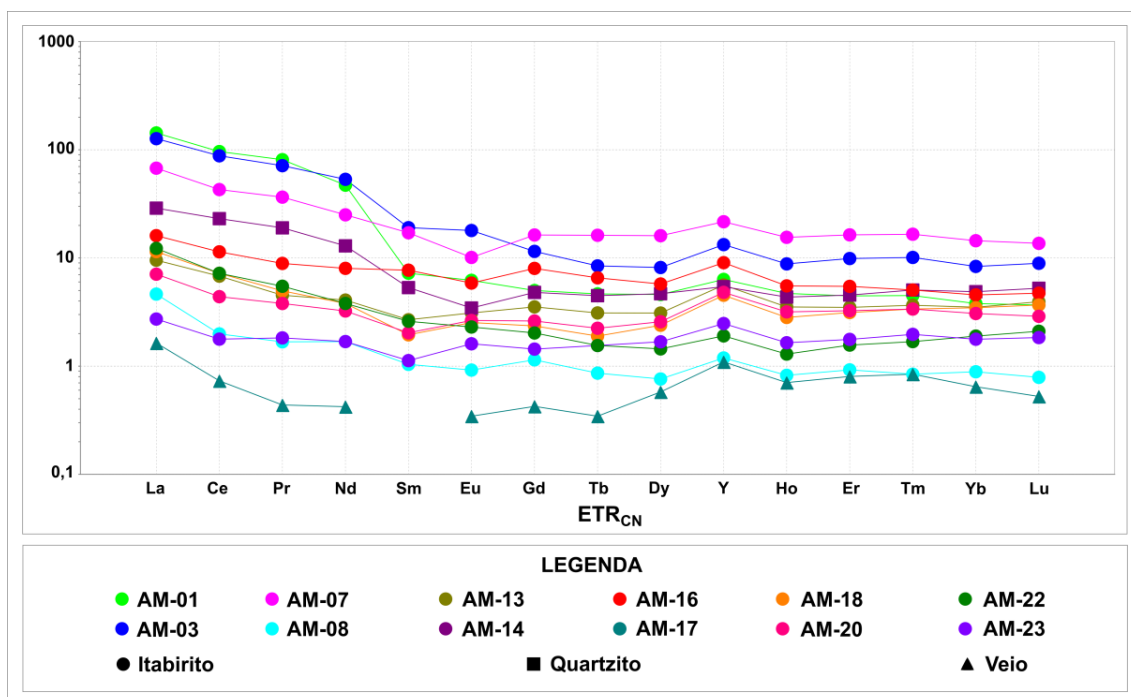


Figura 35 – Diagrama de ETR para as amostras analisadas normalizadas ao Condrito (Taylor & McLennan 1985).

Segundo Bau (1996) elementos traço de mesma valência e raios semelhantes, como os pares Y-Ho e Zr-Hf mostram os mesmos graus de incompatibilidade. Essa característica está em consonância com o modelo de Blundy and Wood (1994) in Bau (1996), o qual sugere que o par Y-Ho apresenta o menor grau de fracionamento dentre os ETR. O diagrama de razão Y/Ho versus Somatório de ETR é exposto na Figura 36 e mostra dois campos distintos classificados como “Modern seawater” e “CHARAC”, que correspondem a razões de Y/Ho equivalentes à água do mar moderna e ao condrito, respectivamente. A partir da análise do diagrama verifica-se que apenas as amostras AM-01 e AM-14 encontram-se no campo CHARAC, enquanto a AM-07, que possui razão Y/Ho = 34,4 (Tabela 7), posiciona-se próximo a este. As demais análises mostraram-se entre estes dois campos. A razão Y/Ho não exibe correlação com o somatório de ETR, ou seja, seus valores não são influenciados pelo conteúdo de ETR nas amostras.

A Figura 37, por sua vez, apresenta diagrama de razão Y/Ho versus razão Zr/Hf, onde a área em cinza indica o intervalo de razões semelhantes ao verificado para condrito e também é denominada “CHARAC”. Nota-se que apenas a amostra AM-14 apresenta razões coincidentes com o campo em questão. A amostra AM-07, de maneira semelhante à anterior, está posicionada próximo ao campo e é a amostra de itabirito mais próxima deste.

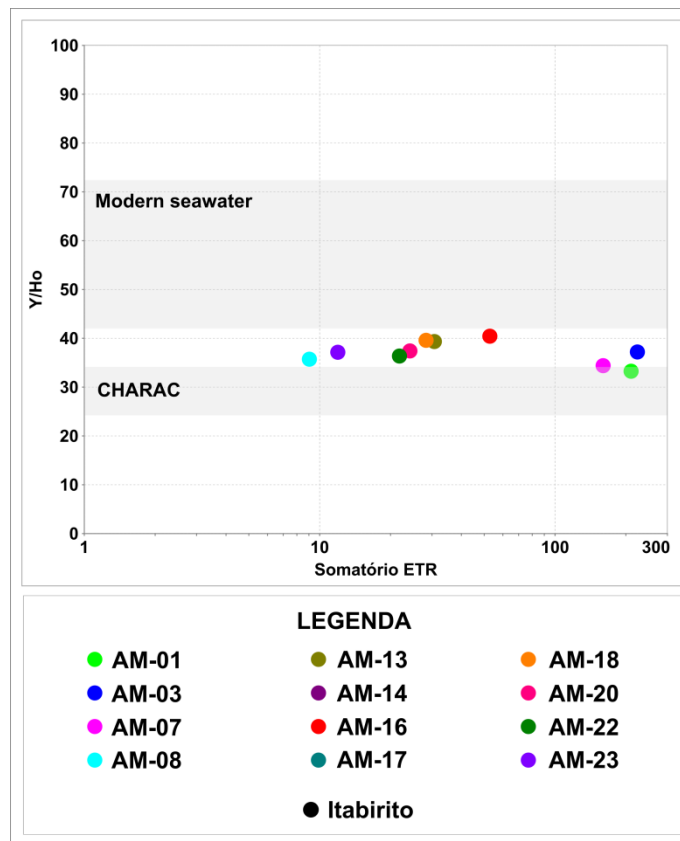


Figura 36 – Diagrama binários de razão Y/Ho versus Somatório de ETR com campos definidos por Bau (1996).

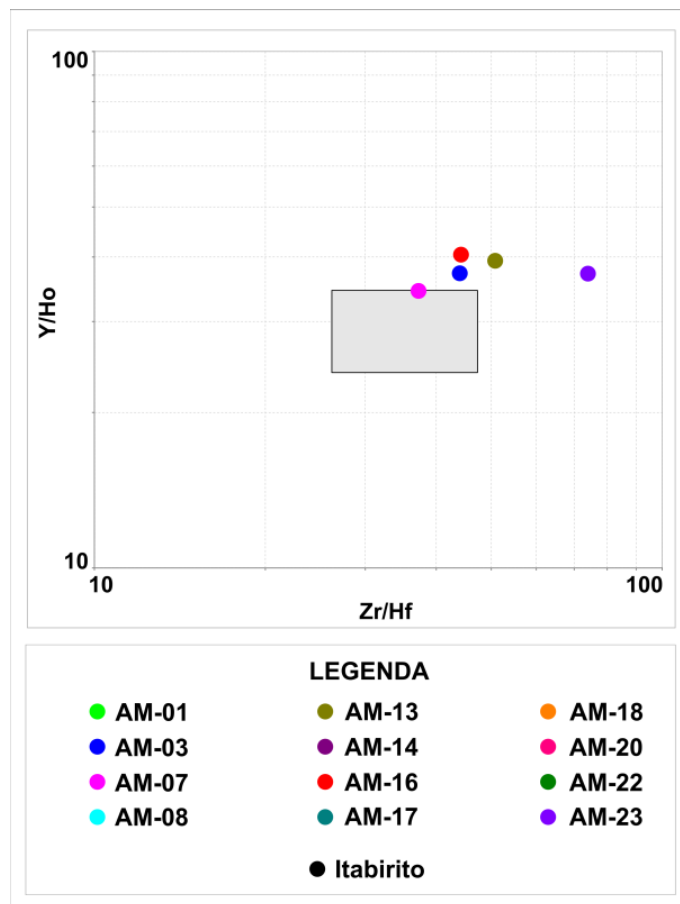


Figura 37 – Diagrama binário de razão Y/Ho versus razão Zr/Hf, definido por Bau (1996).

## 5.4. Química mineral por LA-ICP-MS

Neste capítulo é apresentado o título, autores e o *abstract* do artigo submetido à revista *Chemical Geology*. O artigo completo encontra-se no ANEXO I.

### Laser ablation ICP-MS mineral chemistry and petrographic studies of itabirite from Serra do Sapo, MG

Marco Aurélio Maia Teodoro<sup>1\*</sup>, Rosaline Cristina Figueiredo e Silva<sup>1</sup>, Carlos Alberto Rosière<sup>1</sup>, Ruy Azevedo Cota Vasconcelos<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.*

<sup>2</sup> *Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.*

#### Abstract

Optical characteristics and morphological features in petrographic analyses of metamorphic banded iron formations from the Serra do Sapo Deposit allowed identification of assemblages of different iron-bearing mineral species: magnetite/kenomagnetite, martite, tabular hematite, specular hematite and goethite. Textural feature relationships verified through petrographic analyses showed the following evolution: magnetite → kenomagnetite → martite → tabular hematite → specular hematite. LA-ICP-MS analyses of trace elements from the different mineral phases indicating a progressive enrichment of LREE enrichment during the oxidation of magnetite to martite and progressive depletion of both light and heavy REE for the martite → tabular hematite transition. Specular hematite crystals display distinct trace elements in its composition such as Ti, Al and very low contents of REE-Y. The microchemistry of the different species indicates a mineral evolution controlled by fluid/rock ratio under hydrothermal conditions.

KEYWORDS: itabirite; Fe-bearing minerals; petrography; LA-ICP-MS analysis

## 6. DISCUSSÕES

Após a análise dos resultados obtidos é possível determinar que o depósito Serra do Sapo é formado essencialmente por itabiritos, com variedades que se alternam em mais foliadas e mais granulares. Veios de quartzo e hematita especular são comumente observados e localmente tem-se a presença de quartzito. A mineralogia observada consiste em quartzo, hematita, kenomagnetita, martita e muscovita. Em menor quantidade também é encontrada goethita. Hematita, especificamente, apresenta duas variedades, que são: hematita tabular e hematita especular. Clorita, zircão e apatita são subordinados.

### 6.1. Petrografia e Sequência paragenética

A partir da análise petrográfica foi possível determinar que o bandamento composicional é a principal estrutura da rocha e pode apresentar laminações em uma mesma banda com outros minerais (Figura 20C).

Com base na morfologia dos minerais e suas relações propõe-se uma sequência paragenética (Figura 38). A fase mineral de Fe mais antiga corresponde à magnetita que, por sua vez, encontra-se martitizada, podendo preservar as feições morfológicas características ou estar anédrica (Figura 18A-C). Outra característica comum, também observada em depósitos de ferro da região do Quadrilátero Ferrífero (Rosière 1981, Rosière e Chemale 1991, Hensler *et al.* 2015), é a presença de relictos de kenomagnetita, indicando que o processo de oxidação da magnetita não é completo (Figura 18A).

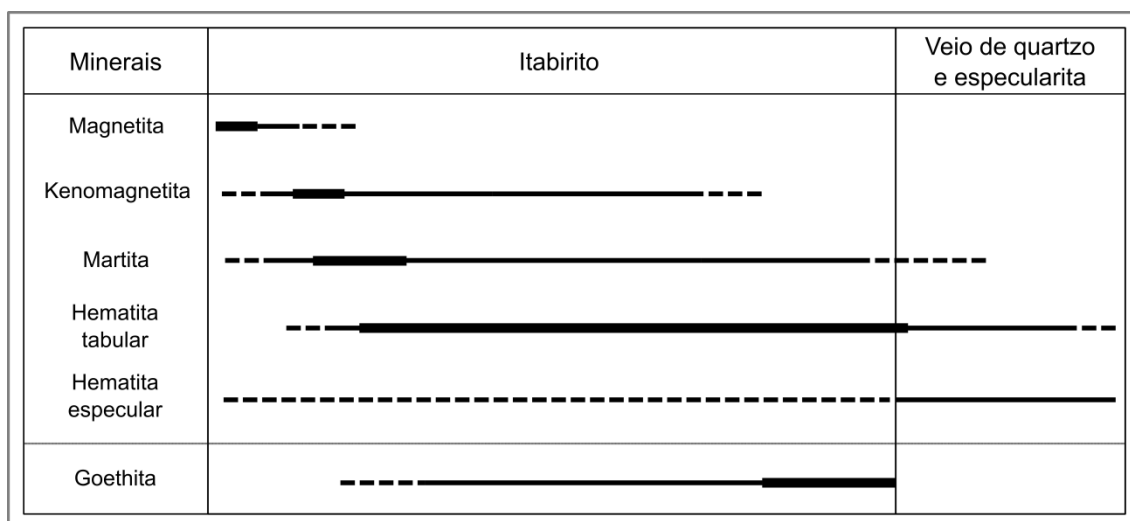


Figura 38 – Sequência paragenética das diferentes gerações de óxido/hidróxido de Fe nas amostras de itabirito e veios de quartzo e hematita especular.

A variedade tabular da hematita apresenta-se de duas formas: (i) associada à martita e (ii) associada ao bandamento. Em (i) nota-se a hematita tabular se formando a partir da martita/kenomagnetita, ou contornando esta, indicando a recristalização da martita em hematita

tabular. Cristais de (i) mostram-se orientados, definindo a foliação, comumente paralela ao bandamento (Figura 18C e Figura 21A). Para (ii) os minerais são encontrados disseminados em bandas quartzosas ou formando bandas ricas em hematita tabular, nas quais não são observados cristais de martita. Estes minerais também se encontram orientados segundo a foliação da rocha (Figura 18D). A variação observada entre (i) e (ii) indica a existência de duas gerações distintas de hematita tabular.

A variedade especularita mostra-se associada aos veios e vênulas de quartzo e hematita especular, os quais cortam o bandamento e a foliação (Figura 21E). Essa característica indica que a cristalização da especularita é mais tardia. Seus cristais são comumente mais alongados do que a variedade tabular. Goethita se forma a partir da alteração dos óxidos de Fe, em especial da martita e sua formação possivelmente estaria associadas à alteração intempérica.

## 6.2. Difratomia de raios X

Após a interpretação dos resultados de difratometria de raios X, realizou-se a separação via *software* dos padrões obtidos em *clusters* com base em suas semelhantes. Desta forma, foram definidos três grupos distintos de amostras com mineralogia semelhante. Três análises não foram agrupadas (Figura 39 e Figura 40).

O *cluster* 1 (n=5) é formado por amostras constituídas essencialmente por quartzo e, em menor quantidade, hematita (Figura 41A). O *cluster* 2 (n=2) apresenta características semelhantes ao 1, porém com a presença de muscovita em pequena quantidade (Figura 41B). A amostra 16, especificamente, possui também um pico discreto de caulinita. O *cluster* 3 (n=2) também mostra semelhanças ao 1, no entanto, possui relativamente um teor maior de hematita e menor de quartzo (Figura 41C).

Dentre as amostras não agrupadas, tem-se que a AM-01 apresenta hematita como principal constituinte e quartzo subordinado. A AM-07, além de uma baixa proporção do óxido de Fe, nota-se a presença considerável de muscovita. A amostra AM-14, que se refere ao quartzito, não mostra picos relacionados à hematita, sendo composta principalmente por quartzo e, em menor quantidade, muscovita. Além disso, ainda identificam-se picos relacionados à greenalita.

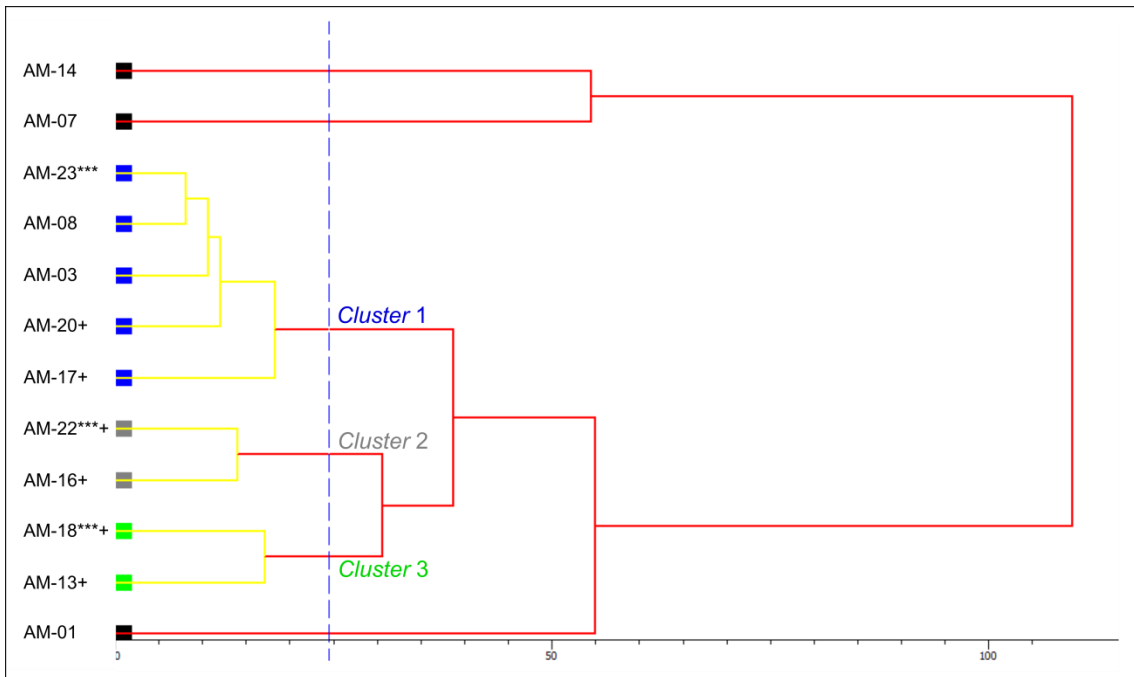


Figura 39 – Dendograma indicando agrupamento das amostras analisadas.

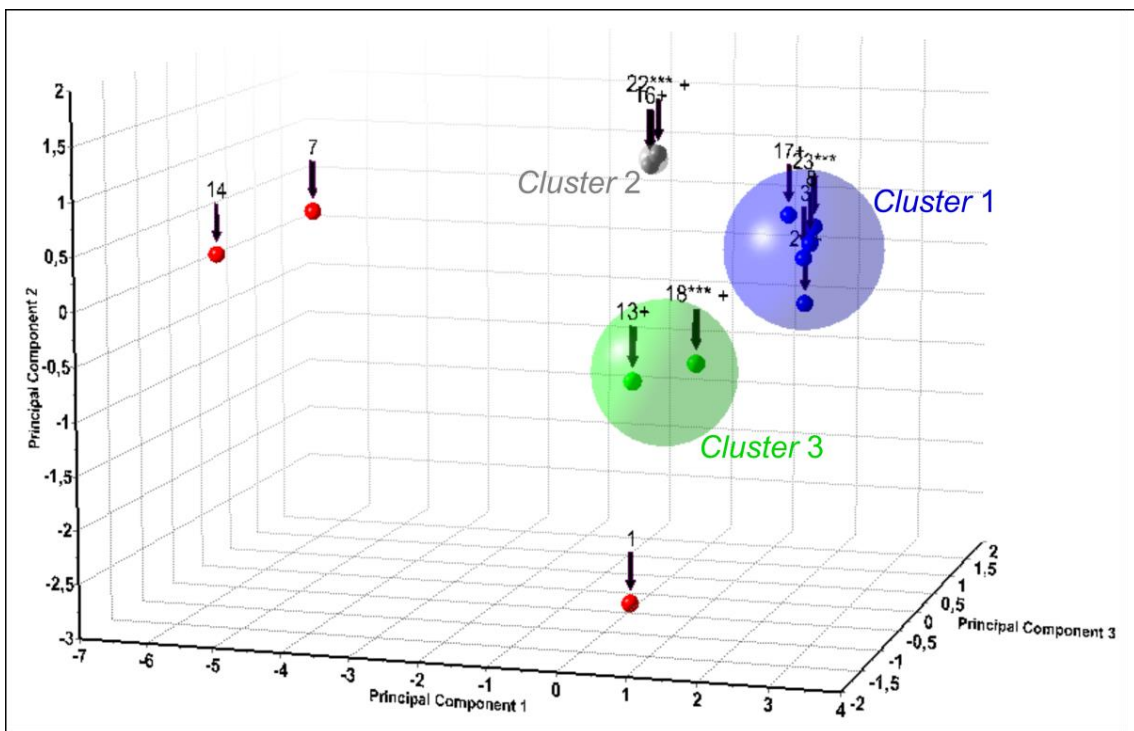


Figura 40 – Diagrama 3D de distribuição espacial dos *clusters* de amostras de acordo com a análise de componente principal (PCA).

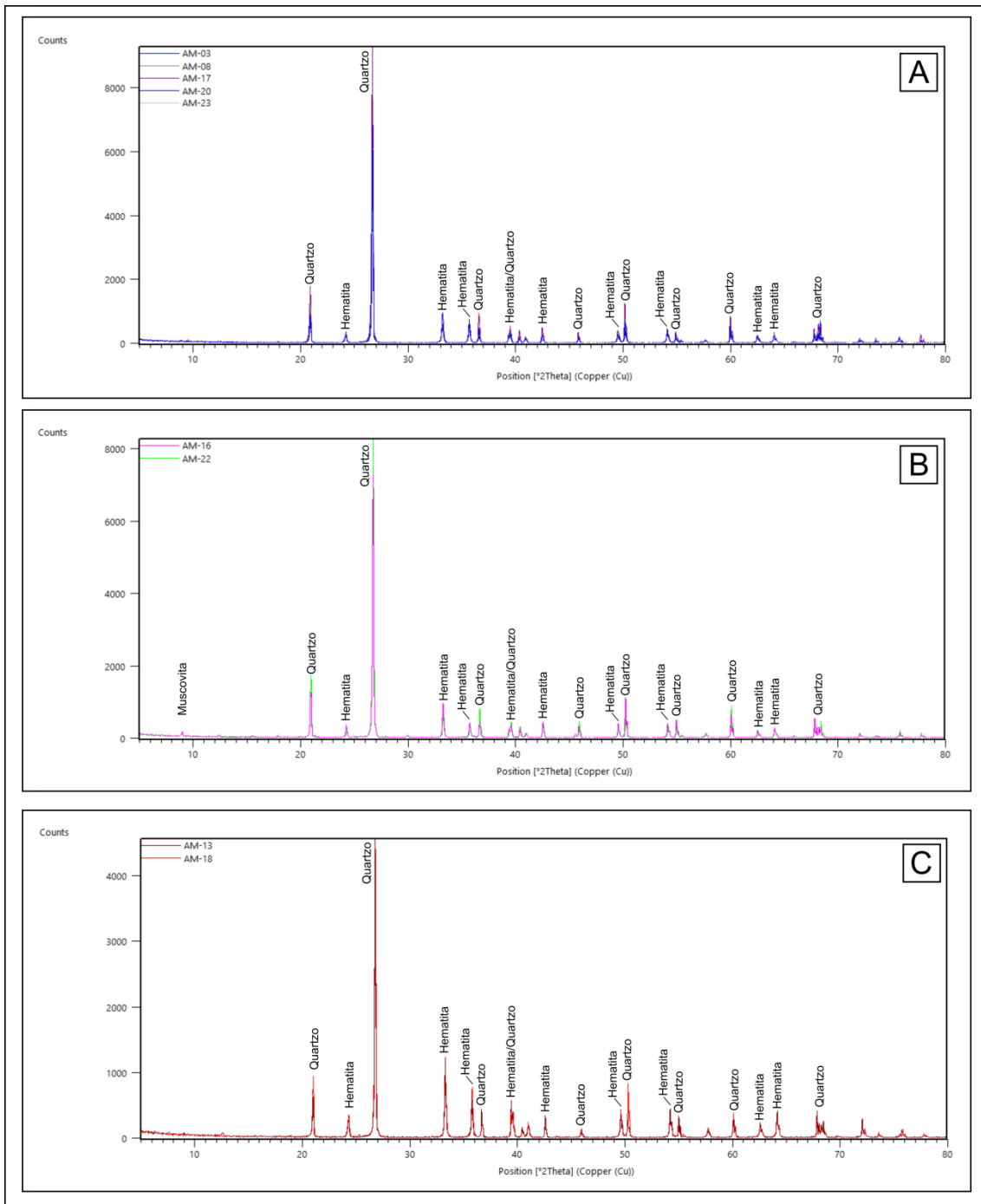


Figura 41 – Difratoformas interpretados das amostras divididos em: A) *Cluster 1*; B) *Cluster 2*; C) *Cluster 3*.

### 6.3. Mineralogia versus Geoquímica

Após a análise dos estudos petrográficos, mineralógicos e geoquímicos foi possível realizar a comparação entre os dados obtidos. Dentre os minerais identificados nas amostras enviadas à análise química, tem-se que os principais, que constituem em média mais de 90%, consistem em quartzo e óxidos/hidróxidos de Fe (kenomagnetita, hematita, martita e goethita) em análise por microscopia ótica. A amostra AM-07A é a única que apresentou proporção muito abaixo deste valor, com 55%. Os resultados encontrados para a proporção modal dos minerais a partir de estimativa visual por análise petrográfica podem ser observados na Tabela 8 e Figura 42.

Tabela 8 – Resultados de mineralogia modal obtidos por estimativa visual em análise via microscopia ótica.

Amostra	Quartzo	Hematita*	Kenomag.	Martita	Goethita	Muscovita	Clorita	Zircão
AM-01	25	65	-	10	-	-	-	-
AM-03	50	32	-	15	-	3	-	-
AM-07A	65	-	-	10	9	16	-	-
AM-07B	50	5	-	-	-	42	3	<1
AM-08	75	10	<1	13	-	2	-	-
AM-13	65	26	<1	8	-	1	-	-
AM-14	90	<1	<1	<1	<1	10	-	<1
AM-16A	50	30	-	7	1	12	-	-
AM-16B	60	20	-	5	5	10	-	-
AM-17	50	43	<1	6	-	-	-	-
AM-18	55	30	<1	15	-	-	-	-
AM-20	55	30	<1	15	-	-	-	-
AM-22	62	15	<1	20	-	3	-	-
AM-23	70	25	1	4	-	<1	-	-

\* - consiste na soma das variedades hematita tabular e hematita especular

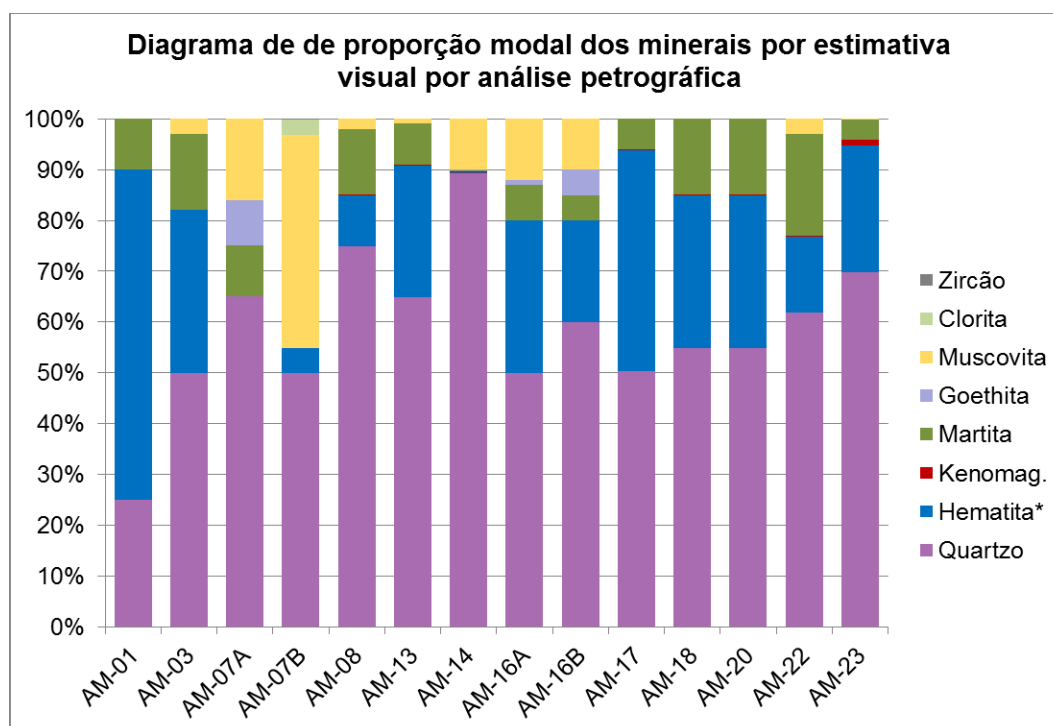


Figura 42 – Diagrama de barras com resultados de mineralogia modal obtidos por estimativa visual em análise via microscopia ótica.

As proporções determinadas para os minerais principais são corroboradas pelos teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtidos pelas análises geoquímicas, em que todas as amostras, com exceção da AM-07, mostram somatório acima de 90% (Tabela 5). Os teores mais altos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e LOI, detectados em especial nas amostras AM-07, AM-14 e AM-16, possivelmente estão relacionados à presença de muscovita. No caso de LOI, o resultado também pode ter sido influenciado pela ocorrência de goethita. O teor de MgO associa-se, aparentemente à presença de clorita. Com relação aos elementos traço, são notados altos valores de Zr para as amostras AM-07 e AM-14, nas quais foram identificados cristais de zircão pela petrografia. Teores altos de Ba podem estar relacionados à presença de barita, não identificada durante os estudos petrográficos.



Comparando estes dados aos de DRX (Tabela 4), verifica-se que as porcentagens determinadas para os minerais e os teores dos óxidos majoritários mostram proporcionalidade, ainda que a hematita, na análise por difratometria de raios X, encontre-se subestimada. Isso ocorre devido à combinação do comprimento de onda proveniente do tubo de cobre, utilizado neste trabalho, com o elemento Fe, levando a uma forte fluorescência, aumentando o fundo do difratograma. Ainda assim, os resultados de difratometria de raios X indicam que grande parte das amostras é constituída por quartzo, corroborados pelos dados de microscopia ótica e análise química, com a presença de SiO<sub>2</sub>. O segundo mineral mais importante das amostras, em geral, é a hematita, confirmando os resultados petrográficos e químicos. Ressalta-se que não é possível a separação das variedades morfológicas deste mineral pela técnica. Os teores de muscovita também são coincidentes com os valores de outras técnicas. Além destes minerais, foi possível identificar a presença de caulinita e greenalita, mineral típico de minério de Fe.

#### 6.4. Geoquímica

Os diagramas mostrados na Figura 43 e na Figura 44 comparam os resultados médios obtidos para elementos maiores e alguns elementos traços, respectivamente, com análises de geoquímica de outros trabalhos. Ao confrontar os valores deste trabalho com os adquiridos para Lago Superior (Gross e McLeod 1980) verifica-se que os teores SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são bastante semelhantes. Para Algoma essa conformidade é observada para SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e resultados próximos ainda são encontrados para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>O. A comparação com o estudo de amostras do depósito de Hamersley (Webb *et al.* 2003), na Austrália, indicam teores equivalentes para SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO, além de resultados de MgO e CaO consideravelmente maiores para o depósito australiano. Quando comparado aos resultados de amostras provenientes do Quadrilátero Ferrífero, estudadas por Mendes (2015) e Oliveira (2016), são notados comportamentos distintos com pontuais correlações, em especial para os óxidos de Si, Fe e Al. A média das amostras da Serra da Serpentina de Rolim (2016), apesar de teores diferentes, apresentam *trend* semelhante ao observado para a média das amostras de itabirito deste trabalho.

Com relação aos elementos traço, as amostras analisadas apresentam teor médio de Ba próximo a 1000 ppm, consideravelmente acima das demais. Em contrapartida, os outros elementos mostram valores intermediários quando comparados a estes mesmos estudos. Os resultados observados para as amostras de Lago Superior (Gross e McLeod 1980), Serra da Serpentina (Rolim 2016), Mina Casa de Pedra e Mina Pau Branco (Mendes 2015), mostram *trend* semelhante à média das análises apresentadas neste trabalho, com pontuais diferenças. Para Algoma (Gross e McLeod 1980), o comportamento do gráfico é similar especialmente entre os elementos Ni e Yb, enquanto para os demais mostram características singulares. As outras amostras apresentam *trend* distinto, não sendo verificada clara semelhança.

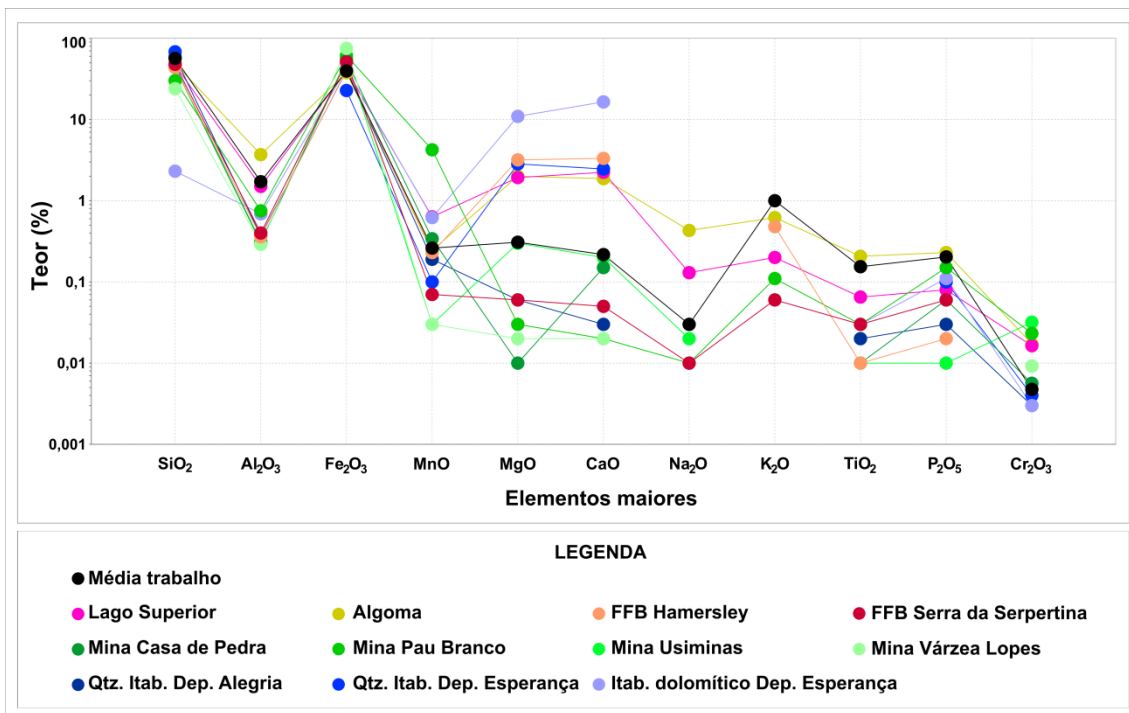


Figura 43 – Diagrama comparativo dos resultados médios de elementos maiores obtidos para as FFB analisadas neste trabalho com outras análises de rochas análogas de outras regiões do Estado de Minas Gerais e do mundo. Lago Superior (Gross e McLeod 1980); Algoma (Gross e McLeod 1980); FFB Hamersley (Webb *et al.* 2003); FFB Serra da Serpentina (Rolim 2016); Mina Casa de Pedra (Mendes 2015); Mina Pau Branco (Mendes 2015); Mina Usiminas (Mendes 2015); Mina Várzea Lopes (Mendes 2015); Quartzo Itabirito – Depósito Alegria (Oliveira 2016); Quartzo Itabirito – Depósito Esperança (Oliveira 2016); Itabirito Dolomítico – Depósito Esperança (Oliveira 2016).

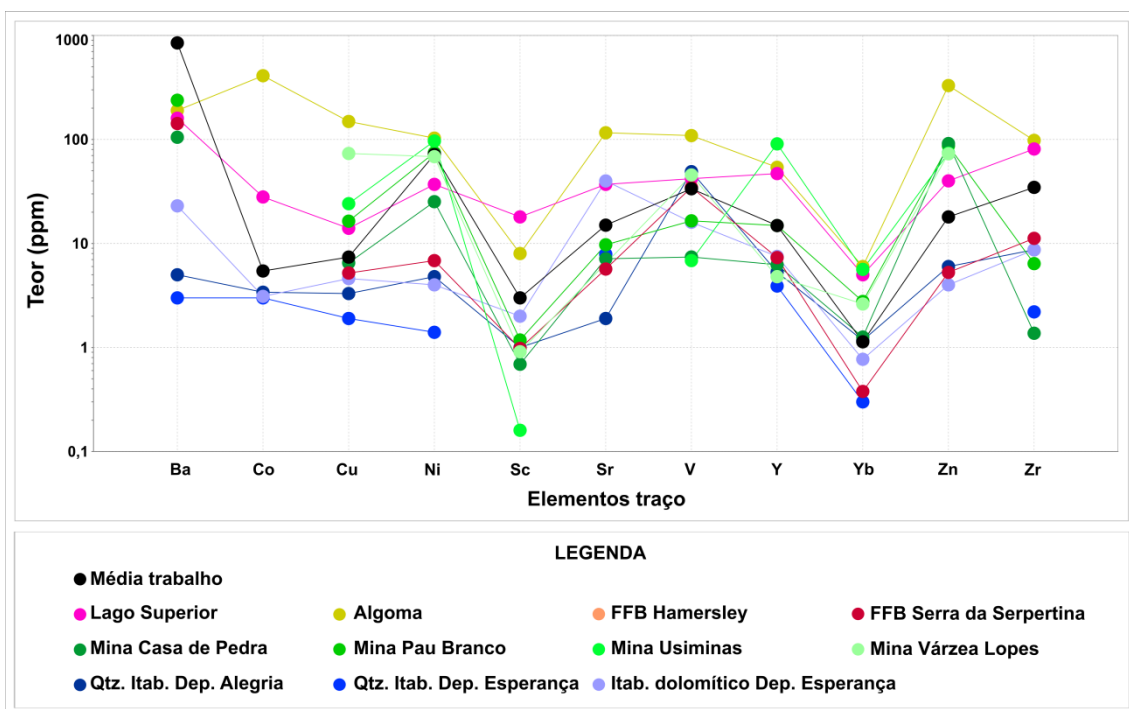


Figura 44 – Diagrama comparativo dos resultados médios de elementos traço obtidos para as FFB analisadas neste trabalho com outras análises de rochas análogas de outras regiões do Estado de Minas Gerais e do mundo. Lago Superior (Gross & McLeod 1980); Algoma (Gross & McLeod 1980); FFB Hamersley (Webb *et al.* 2003); FFB Serra da Serpentina (Rolim 2016); Mina Casa de Pedra (Mendes 2015); Mina Pau Branco (Mendes 2015); Mina Usiminas (Mendes 2015); Mina Várzea Lopes (Mendes 2015); Quartzo Itabirito – Depósito Alegria (Oliveira 2016); Quartzo Itabirito – Depósito Esperança (Oliveira 2016); Itabirito Dolomítico – Depósito Esperança (Oliveira 2016).

A Figura 45 mostra um bloco diagrama esquemático indicando o posicionamento dos tipos de FFBs. Além disso, compara os resultados geoquímicos para elementos traço obtidos nas FFBs do depósito Serra do Sapo com as da região de Lago Superior (EUA). Nota-se uma similaridade entre os padrões dos diagramas apresentados quando se compara a “média de resultados de Itabirito” do depósito Serra do Sapo ao resultado da “FFB Lago Superior”. A principal diferença está relacionada ao alto conteúdo de Ba presente nas análises da Serra do Sapo, que é observado em todas as amostras estudadas. Estas características confirmam a classificação observada em trabalhos anteriores que indicam as FFBs do depósito Serra do Sapo como do tipo Lago Superior.

O diagrama de razão  $Ce/Ce^*$  versus  $Y/Ho$  (Pecoits 2010) permite verificar a presença de contaminação por argilas para amostras que apresentem razão  $Y/Ho < 27$ , valor que define o campo dos xistos (Figura 46). Todas as amostras analisadas de itabirito possuem valor de  $Y/Ho$  acima do campo do xisto, indicando ausência de contaminação significativa.

O diagrama  $Sm_{CN}$  versus  $Eu_{CN}/Sm_{CN}$  (Figura 47) é utilizado para determinar o percentual de detrito clásticos em uma bacia sedimentar. Com base nos resultados, nota-se que grande parte das análises encontra-se abaixo de 20% de contribuição detrítica, sendo três abaixo de 2%. A amostra AM-16 posiciona-se pouco acima de 20%, enquanto a AM-07 próximo a 50%. Essas razões, e conseqüentemente a contribuição observada, podem ter relação com os teores de  $Al_2O_3$ , o qual pode apresenta maior afinidade detrítica, e que são mais altos nestas amostras de itabirito (Tabela 5). A amostra AM-03 é encontrada em posição distante da curva e sua correlação não é clara.

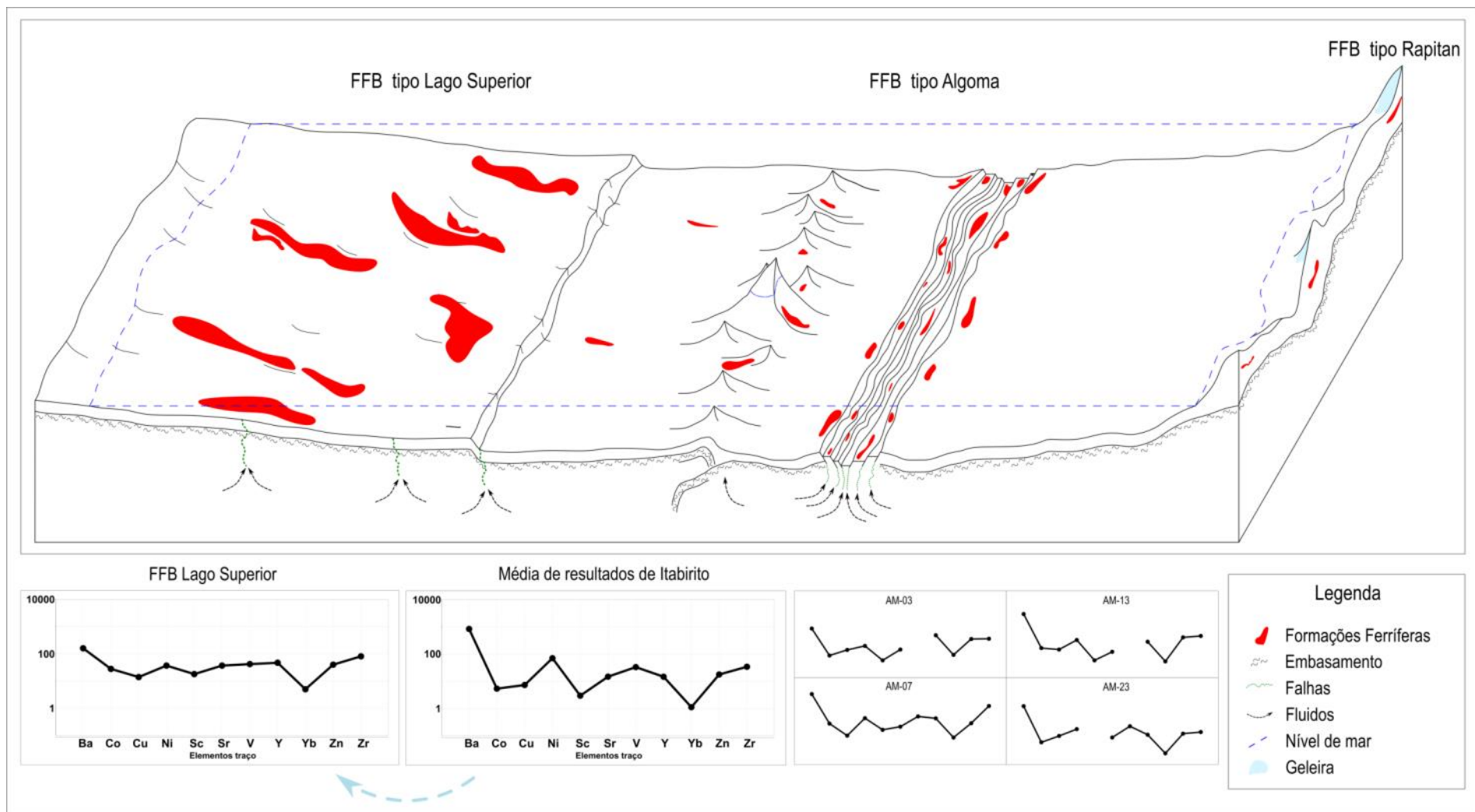


Figura 45 - Bloco diagrama esquemático indicando o posicionamento dos tipos de FFBs, baseado em Gross 1980, e ainda a semelhança entre os resultados de elementos traço para a FFB de Lago Superior e os obtidos durante o trabalho.

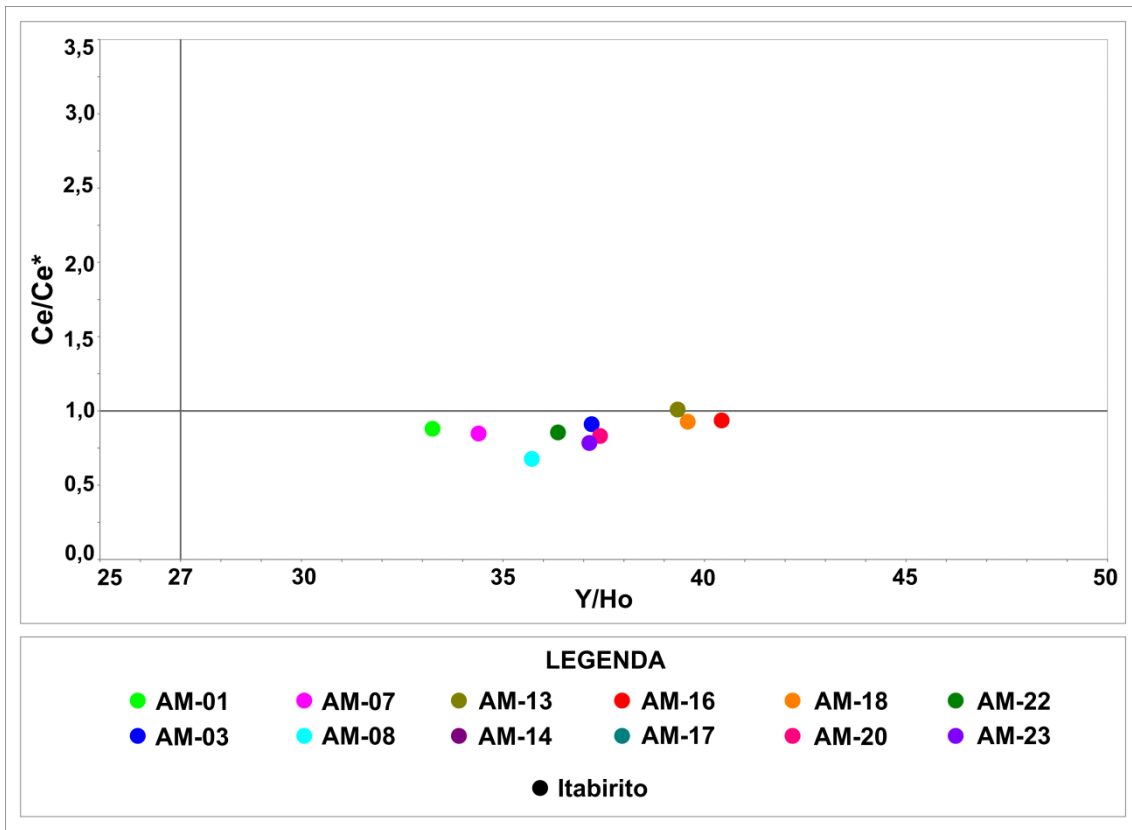


Figura 46 – Diagrama de razão Ce/Ce\* versus Y/Ho para as amostras de itabirito (Pecoits 2010).

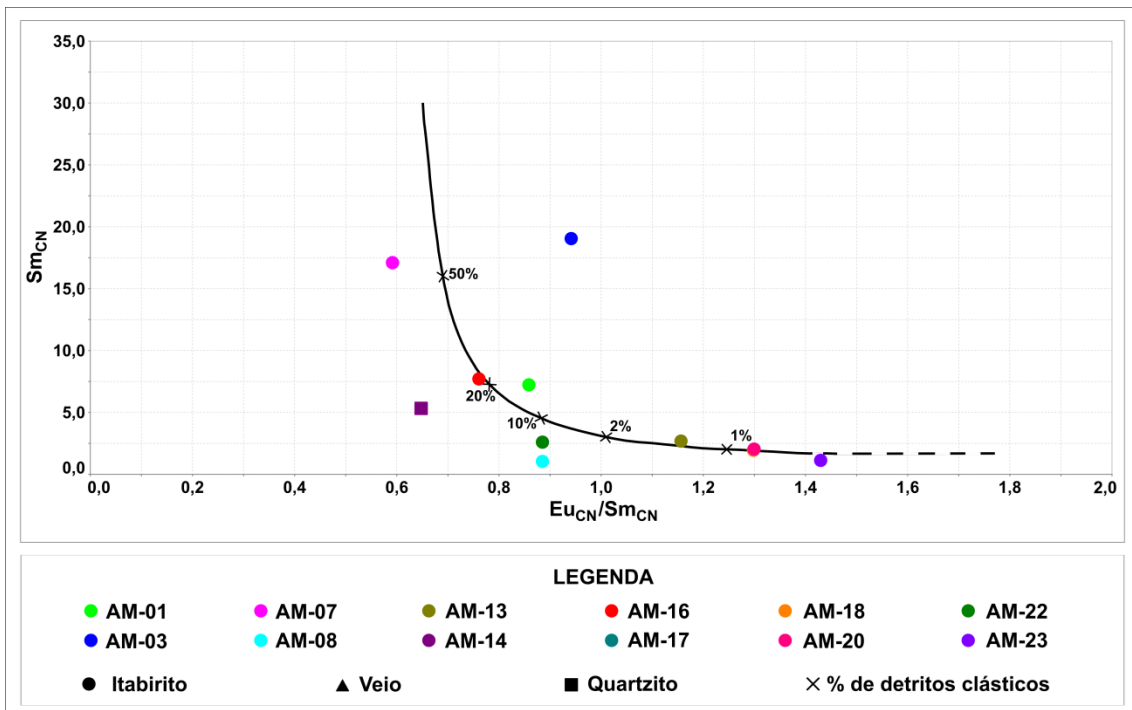


Figura 47 – Diagrama de  $Sm_{CN}$  versus  $Eu_{CN}/Sm_{CN}$  para determinação de % de detritos clásticos em BIF (Taylor & McLennan 1985; Bau 1993, Rolim 2016).

O diagrama  $Y/Ho$  versus  $Sm/Yb$  (Figura 48), modificado de Alexander *et al.* (2008), assim como diversos outros diagramas semelhantes, indica a influência de fluidos como fonte de elementos químicos na formação de BIF. Na figura pode ser identificado o campo: fluido hidrotermal de alta temperatura (Bau & Dulski 1999); crostas de Fe-Mn hidrogenéticas (Bau *et al.* 1996); distribuição

dos ETR na água do mar segundo Alibo & Nozaki (1999). Nota-se que os resultados se concentram entre os campos “Água do mar” e “Crostras Fe-Mn hidrogenéticas”, indicando uma razão intermediária. Conforme pode ser observado, os valores apresentam um aumento da razão Sm/Yb sugerindo influência de fluidos hidrotermais de alta temperatura nas amostras.

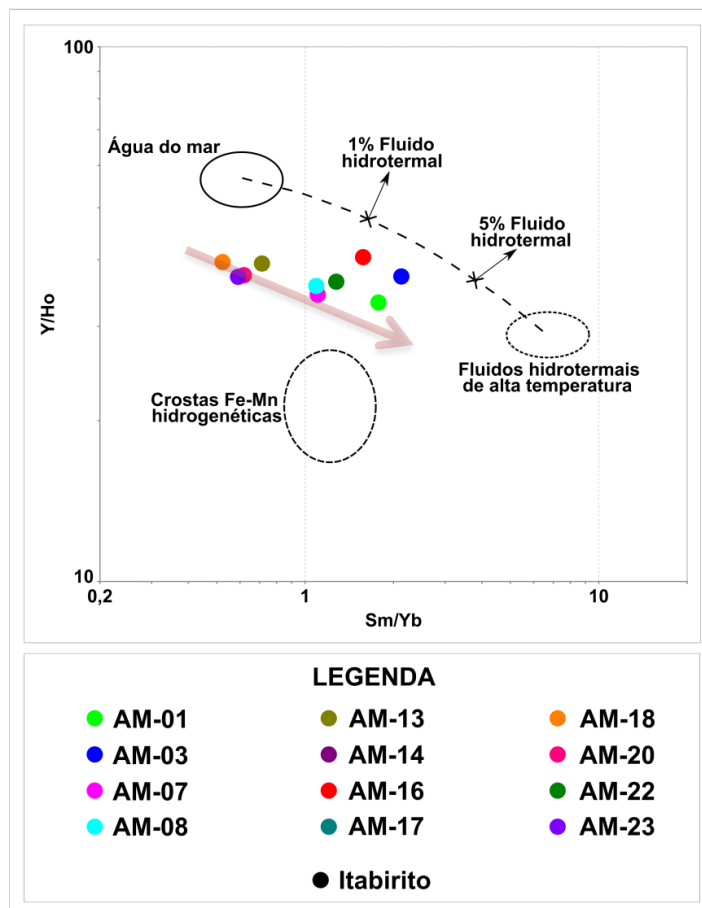


Figura 48 – Diagrama de Y/Ho versus Sm/Yb (Alexander *et al.* 2008) para determinação da influência de fluidos.

O diagrama apresentado na Figura 49, onde se tem a razão Fe/Ti vs Al/(Al+Fe+Mn), indica a proporção de componentes hidrotermais e detríticos relacionados às amostras analisadas. As curvas mostradas no diagrama apontam misturas teóricas de sedimentos hidrotermais puros representados por elevadas concentrações de Fe e Mn e sedimentos detríticos siliciclásticos. A partir da análise dos resultados nota-se que a amostra AM-07 possui mais de 60% da composição de origem detrítica. As demais análises indicam composição com mais de 80% de componente hidrotermal. Apenas para efeito de comparação, a amostra AM-14, que corresponde ao quartzito, encontra-se próximo ao final da curva de 100% de componente detrítico. Estes resultados são corroborados pelo diagrama de SiO<sub>2</sub> versus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Figura 50A) em que todos os resultados, com exceção da amostra AM-07 que se encontra no campo “hydrogenous”, apresentam composições correspondentes ao campo hidrotermal, e estão muito próximas ao eixo de SiO<sub>2</sub>. Além disso, o diagrama mostrado na Figura 50B, Co+Ni+Cu versus Somatório de ETR, tem grande parte das amostras próximo ao campo “depósito hidrotermais”. A amostra AM-07 é mais próxima ao campo “sedimentos profundos metalíferos”, indicando composição diferenciada.

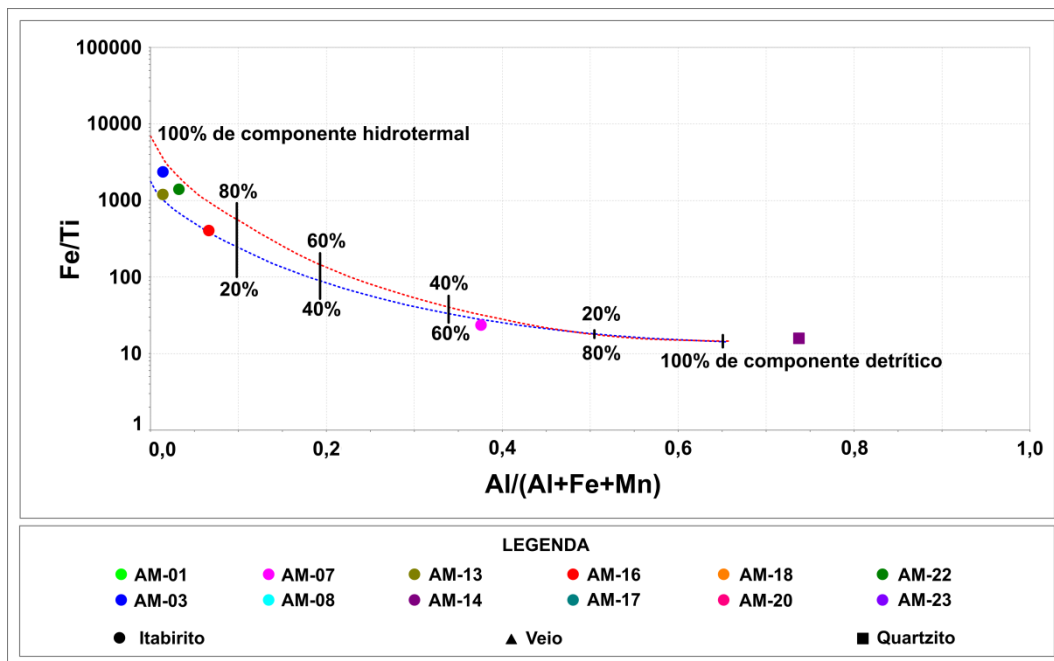


Figura 49 – Diagrama de Fe/Ti versus Al/(Al+Fe+Mn) para determinação de componente detríticos e hidrotermais (McClung 2006, Rolim 2016).

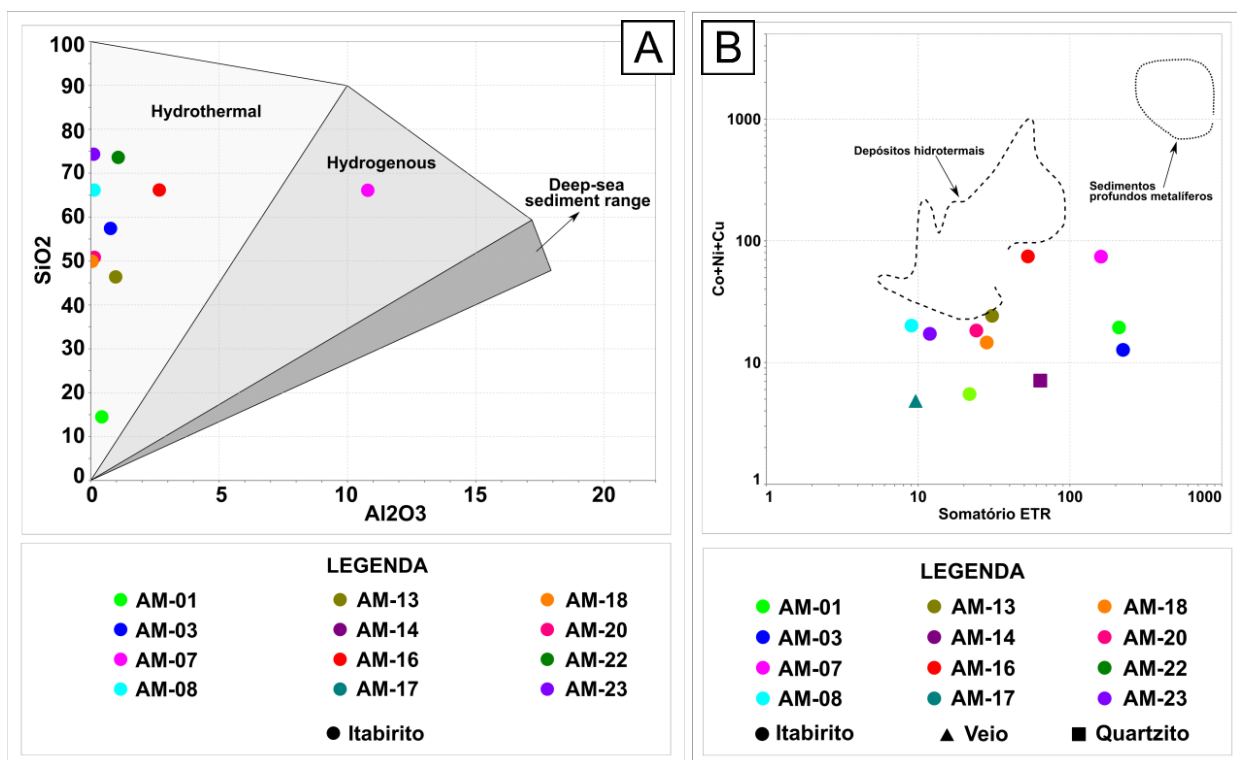


Figura 50 – A) Diagrama de SiO<sub>2</sub> versus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, modificado de Wonder *et al.* (1988); B) Diagrama de Co+Ni+Cu versus Somatório de ETR, modificado de Dymek *and* Klein (1988).

## 7. CONCLUSÕES

Os dados obtidos durante a dissertação permitiram elucidar sobre diferentes características do depósito de ferro Serra do Sapo. Diante disso, é possível estabelecer as seguintes conclusões:

- O depósito Serra do Sapo é constituído por formação ferrífera bandada metamorfizada, que apresenta como principal característica o bandamento composicional formado por bandas quartzosas e bandas ricas em minerais de ferro. Foliação é outra estrutura importante e é definida especialmente por cristais tabulares de hematita orientados, além de cristais de quartzo e martita estirados;
- Os principais minerais identificados pela petrografia são kenomagnetita, martita, hematita tabular e hematita especular. Subordinadamente é verificada a presença de goethita, muscovita, clorita e apatita;
- A sequência paragenética mineral indicada é magnetita → kenomagnetita → martita → hematita tabular → hematita especular. Hematita tabular associa-se aos cristais de martita e às bandas, indicando a presença de duas gerações distintas. Hematita especular possui gênese posterior e está relacionada aos veios de quartzo. As análises realizadas por LA-ICP-MS ratificam esses resultados;
- Análises por difratometria de raios X mostram a presença de quartzo, hematita e muscovita, principalmente, a depender da amostra. Teores de caulinita e greenalita também são detectados. Apesar dos valores subestimados para minerais de Fe, os resultados são condizentes aos da petrografia e geoquímica. O agrupamento por clusters divide as amostras analisadas em 3 grupos principais e 3 amostras com características específicas;
- Análises por LA-ICP-MS indicam que os principais elementos traço identificados em conteúdo são Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn e Zn. Titânio mostra enriquecimento em consonância com a evolução da sequência paragenética e apresenta os maiores teores. Alumínio também tem seu conteúdo aumentado, porém mais discretamente.
- Minerais de maior temperatura de homogeneização total estão associados àqueles de maior teor de Ti. Essa característica é concordante com o fato de que o Ti mostra baixa mobilidade em fluidos de temperatura sub-magmática;
- A variação apresentada pelos elementos Ti, Al, Zr, Nb, Ni, V, Co, Zn e Mn entre as fases analisadas, em geral, mostram comportamento em consonância com fluidos hidrotermais. O mesmo pode ser interpretado para os ETR;
- Os estudos geoquímicos de rocha total mostram que os principais óxidos são  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a depender da amostra. Teores importantes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$  tem relação com a presença de muscovita;



- Bário tem os maiores teores entre os elementos traço e pode ter relação com barita, mineral não identificado pelas outras técnicas;
- Zircônio mostra teor anômalo acima de 100 ppm em duas amostras (AM-07 e AM-14). Pela petrografia foram encontrados minerais com características semelhantes a zircão, corroborando a relação. Ressalta-se que estes cristais mostram forma arredondada, indicando características detríticas;
- As amostras AM-01 e AM-07 possuem anomalia negativa de Ce e as AM-08, AM-16, AM-17 e AM-18 anomalia positiva de La. As demais amostras não mostram anomalia clara;
- Todas as amostras apresentam anomalia positiva de Eu, típico de FFB, exceto as amostras AM-07 e AM-14;
- Anomalia positiva de Y é observada em todas as amostras;
- Diagramas normalizados ao PAAS e ao Condrito mostram, em geral, padrão conforme esperado para amostras de FFB, com exceção das amostras AM-01 e AM-03 para o PAAS, e AM-23 para o Condrito;
- As razões Y/Ho e Zr/Hf indicam que as amostras posicionam-se entre os campos *Modern seawater* e CHARAC;
- Geoquímica de elementos traço indica similaridade com resultados das FFBs de região de Lago Superior (EUA), confirmando a classificação observada em trabalhos anteriores (Figura 45);
- Os diagramas (Ce/Ce\* versus Y/Ho), (Sm<sub>CN</sub> versus Eu<sub>CN</sub>/Sm<sub>CN</sub>) e (Fe/Ti versus Al/(Al+Fe+Mn)) sugerem que não houve contaminação detrítica notória, com exceção das amostras AM-07 e AM-14. Estas amostras apresentam ainda cristais arredondados de zircão, fortalecendo a hipótese de contribuição detrítica;
- Os diagramas (Y/Ho versus Sm/Yb), (Fe/Ti versus Al/(Al+Fe+Mn)), (SiO<sub>2</sub> versus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e (Co+Ni+Cu versus ΣETR) indicam influência hidrotermal nas amostras.

A Figura 51 mostra um resumo dos dados geoquímicos de rocha total e de LA-ICP-MS para os óxidos de ferro estudados levando em consideração dos resultados de ETR.

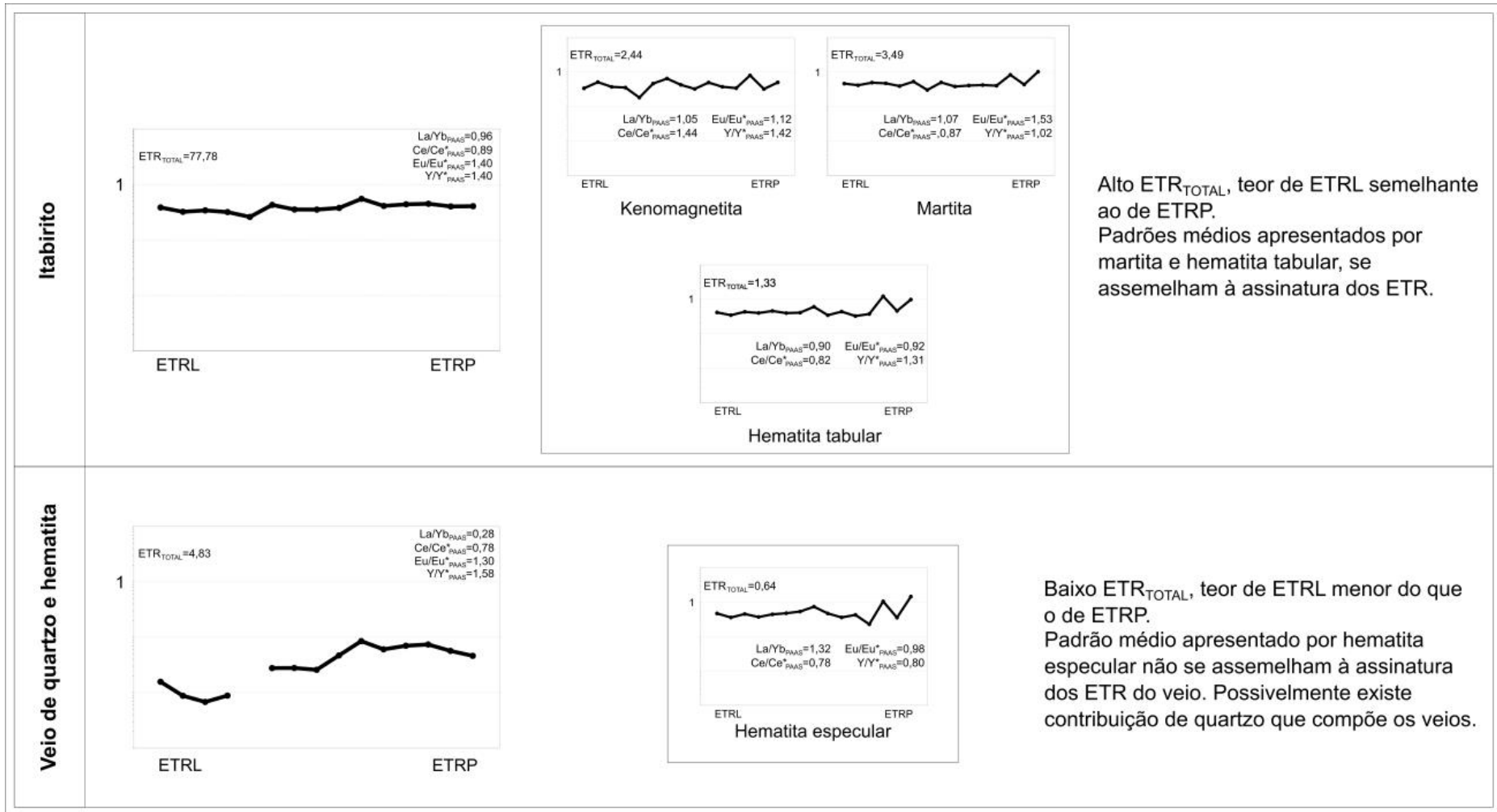


Figura 51 - Diagrama esquemático resumindo os resultados dos estudos de geoquímica de rocha total e de LA-ICP-MS em óxidos de ferro.

## REFERÊNCIAS

- Alexander, B. W., Bau, M., Andersson, P., & Dulski, P. (2008). Continentally-derived solutes in shallow Archean seawater: rare earth element and Nd isotope evidence in iron formation from the 2.9 Ga Pongola Supergroup, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), 378-394.
- Alibert, C. (2016). Rare earth elements in Hamersley BIF minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 184, 311-328.
- Alibo, D. S., & Nozaki, Y. (1999). Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3-4), 363-372.
- Alkmim, F. F., Marshak, S., Pedrosa-Soares, A. C., Peres, G. G., Cruz, S. C. P., & Whittington, A. (2006). Kinematic evolution of the Araçuaí-West Congo orogen in Brazil and Africa: Nutcracker tectonics during the Neoproterozoic assembly of Gondwana. *Precambrian research*, 149(1-2), 43-64.
- Almeida F.F.M. (1977). O Cráton São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências*, 7:349-364.
- Almeida-Abreu, P. A., Knauer, L. G., Hartmann, M. B., Santos, G. D., Guimarães, M. L. V., Abreu, F. D., Schrank A., & Pflug, R. (1989). Estratigrafia, faciologia e tectônica do Supergrupo Espinhaço na região de Serro Conceição do Mato Dentro, Minas Gerais, Brasil. *Zentralblatt für Geologie und Palaöntologie, Teil I*, 857-873.
- Bau, M. (1993). Effects of syn-and post-depositional processes on the rare-earth element distribution in Precambrian iron-formations. *European Journal of Mineralogy*, 5(2), 257-267.
- Bau, M. (1996). Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123(3), 323-333.
- Bau, M., & Dulski, P. (1996). Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79(1-2), 37-55.
- Bau, M., & Dulski, P. (1999). Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chemical Geology*, 155(1-2), 77-90.
- Bau, M., Koschinsky, A., Dulski, P., & Hein, J. R. (1996). Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(10), 1709-1725.
- Bekker, A., Slack, J. F., Planavsky, N., Krapez, B., Hofmann, A., Konhauser, K. O., & Rouxel, O. J. (2010). Iron formation: the sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes. *Economic Geology*, 105(3), 467-508.

- Bethke, C. M., & Marshak, S. (1990). Brine migrations across North America-the plate tectonics of groundwater. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 18(1), 287-315.
- Beukes, N. J., & Gutzmer, J. E. N. S. (2008). Origin and paleoenvironmental significance of major iron formations at the Archean-Paleoproterozoic boundary. *Reviews in Economic Geology*, 15, 5-47.
- Blundy, J., & Wood, B. (1994). Prediction of crystal–melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature*, 372(6505), 452.
- Braga, F. C. S. (2012). A sequência portadora de formação ferrífera da Serra do Morro Escuro, Santa Maria de Itabira, Minas Gerais. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Belo Horizonte, 299p
- 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(1), 200-206.
- Chemale Jr, F., & Takehara, L. (2013). Livro Minério de Ferro: Geologia e Geometalurgia. *Rem: Revista Escola de Minas*, 66(4).
- Dare, S. A., Barnes, S. J., Beaudoin, G., Méric, J., Boutroy, E., & Potvin-Doucet, C. (2014). Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators. *Mineralium Deposita*, 49(7), 785-796.
- Dare, S. A., Barnes, S. J., & Beaudoin, G. (2015). Did the massive magnetite “lava flows” of El Laco (Chile) form by magmatic or hydrothermal processes? New constraints from magnetite composition by LA-ICP-MS. *Mineralium Deposita*, 50(5), 607-617.
- Dossin T.M., (1985). Geologia e geoquímica das formações ferríferas da Serra da Serpentina, Conceição do Mato Dentro, Minas Gerais. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 140p.
- Dymek, R. F., & Klein, C. (1988). Chemistry, petrology and origin of banded iron-formation lithologies from the 3800 Ma Isua supracrustal belt, West Greenland. *Precambrian Research*, 39(4), 247-302.
- Eschwege, W. L. von (1822). *Geognostisches Gemälde von Brasilien und wahrscheinliches Muttergestein der Diamanten*. Gr. H. priv. Landes-Industrie-Compt..
- Fogaça A.C.C. (1997). Geologia da Folha Diamantina. In: Grossi-Sad J.H. Lobato L.M., Pedrosa-Soares A.C. & SoaresFilho B.S. (coordenadores e editores). Projeto Espinhaço em CD-ROM (textos, mapas e anexos). Belo Horizonte, COMIG - Companhia Mineradora de Minas Gerais. p. 1575-1665
- Goldschmidt, V. M. (1937). The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 655-673.
- Gross, G. A. (1980). A classification of iron formations based on depositional environments. *The Canadian Mineralogist*, 18(2), 215-222.

- Gross G.A. (1983). Tectonic Systems and the Deposition of Iron-formation; Precambrian Research. v. 20, 171-187.
- Gross, G. A., & McLeod, C. R. (1980). A preliminary assessment of the chemical composition of iron formations in Canada. *The Canadian Mineralogist*, 18(2), 223-229.
- Grossi Sad, J. H., & Vaz de Melo, M. T. (1969). Geologia do Distrito do Sêro, Minas Gerais, Brasil. Rel. DNPM/GEOSOL, 2. Texto datilografado, Belo Horizonte, 270 p.
- Grossi-Sad J.H. & Magalhães J.M.M. (1989). Reconhecimento geológico do alto e médio vales do Rio Doce, Minas Gerais, Brasil. - Rel. DOCEGEO/GEOSOL, 154 pp. (inédito).
- Hensler, A. S., Hagemann, S. G., Rosière, C. A., Angerer, T., & Gilbert, S. (2015). Hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction associated with hypogene “hard” iron ore mineralisation in the Quadrilátero Ferrífero, Brazil: Implications from in-situ laser ablation ICP-MS iron oxide chemistry. *Ore Geology Reviews*, 69, 325-351.
- Hensler, A. S., Rosière, C. A., & Hagemann, S. G. (2017). Iron Oxide Mineralization at the Contact Zone Between Phyllite and Itabirite of the Pau Branco Deposit, Quadrilátero Ferrífero, Brazil— Implications for Fluid-Rock Interaction During Iron Ore Formation. *Economic Geology*, 112(4), 941-982.
- Huang, X. W., Zhou, M. F., Qiu, Y. Z., & Qi, L. (2015). In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, North China. *Ore Geology Reviews*, 65, 884-899.
- James, H. L. (1954). Sedimentary facies of iron-formation. *Economic Geology*, 49(3), 235-293.
- Klein, C. (2005). Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins. *American Mineralogist*, 90(10), 1473-1499.
- Knauer L. G. (1990). Evolução geológica do Pré-cambriano da porção centro-oeste da Serra do Espinhaço Meridional e metalogênese associada. Tese de Mestrado, Univ. Campinas, Campinas, S. Paulo, 298 p.
- Knauer, L. G. (2007). O Supergrupo Espinhaço em Minas Gerais: considerações sobre sua estratigrafia e seu arranjo estrutural. *Revista Geonomos*, 15(1): 81 – 90.
- Knauer L.G., & Grossi-Sad J. H. (1995). Geologia da Folha Serro, Minas Gerais. Belo Horizonte.
- Kullerud, G., Donnay, G., & Donnay, J. D. H. (1969). Omission solid solution in magnetite: Kenotetrahedral magnetite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 128(1-6), 1-17.
- Lima, T. A. F. de. (2009). Estudo de inclusões fluidas em hematitas e em quartzo associado das Formações Ferríferas da Serra do Sapo, Conceição do Mato Dentro, MG. Tese de Mestrado, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, Minas Gerais, 191p.
- Ling, Q. C., & Liu, C. Q. (2002). Behavior of the REEs and other trace elements during fluid-rock interaction related to ore-forming processes of the Yinshan transitional deposit in China. *Geochemical journal*, 36(5), 443-463.
- Lister, G. S., & Snoke, A. W. (1984). SC mylonites. *Journal of Structural Geology*, 6(6), 617-638.

- Lottermoser, B. G. (1992). Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geology Reviews*, 7(1), 25-41.
- Martins-Neto, M. A. (2000). Tectonics and sedimentation in a paleo/mesoproterozoic rift-sag basin (Espinhaço basin, southeastern Brazil). *Precambrian Research*, 103(3-4), 147-173.
- McClung, C.R. (2006). Basin analysis of the Mesoproterozoic Bushmanland Group of the Namaqua metamorphic Province, South Africa. *Unpublished PhD Thesis*, Auckland Park, University of Johannesburg, 307 p.
- McLennan, S. M. (1989). Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 21(1), 169-200.
- Mendes, M. D. C. O. (2015). Gênese dos itabiritos e minérios hipogênicos do Quadrilátero Ferrífero com base em geoquímica e isótopos de ferro e geocronologia de rochas associadas. Tese de doutoramento. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 248p.
- Nadoll, P., Mauk, J. L., Hayes, T. S., Koenig, A. E., & Box, S. E. (2012). Geochemistry of magnetite from hydrothermal ore deposits and host rocks of the Mesoproterozoic Belt Supergroup, United States. *Economic Geology*, 107(6), 1275-1292.
- Nadoll, P., Angerer, T., Mauk, J. L., French, D., & Walshe, J. (2014). The chemistry of hydrothermal magnetite: A review. *Ore Geology Reviews*, 61, 1-32.
- Noce, C. M., Pedrosa-Soares, A. C., da Silva, L. C., & de Alkmim, F. F. (2007). O embasamento arqueano e paleoproterozóico do Orógeno Araçuaí. *Revista Geonomos*, 15(1).
- Oliveira, L. A. R. D., Rosière, C. A., Rios, F. J., Andrade, S., & Moraes, R. D. (2015). Chemical fingerprint of iron oxides related to iron enrichment of banded iron formation from the Cauê Formation-Esperança Deposit, Quadrilátero Ferrífero, Brazil: a laser ablation ICP-MS study. *Brazilian Journal of Geology*, 45(2), 193-216.
- Pecoits, E. (2010). Ediacaran iron formations and carbonates from Uruguay: palaeoceanographic, palaeoclimatic and palaeobiologic implications.
- Pedrosa-Soares, A. C., Noce, C. M., Wiedemann, C. M., & Pinto, C. P. (2001). The Araçuaí-West-Congo Orogen in Brazil: an overview of a confined orogen formed during Gondwanaland assembly. *Precambrian research*, 110(1-4), 307-323.
- Pires e Souza A. A., Figueiredo e Silva R. C., Rosière C. A., Dias G. S. & Morais, F. P. (2014). Estudos geoquímicos de itabiritos da Serra do Sapo, Espinhaço Meridional, Minas Gerais. *Revista Geonomos*, 22(2), 1-17.
- Pires e Souza A. de A. (2014). Caracterização mineralógica de itabiritos de Serra do Sapo, MG: aplicação da técnica Mineral Liberation Analyser – MLA. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Belo Horizonte, 121 p.
- Rolim, V. K., & Rosière, C. A. (2011). The Conceição do Mato Dentro Iron Formation Province in southeastern Brazil. In *11th Biennial SGA Meeting, Antofagasta, Chile* (p. 927).

- Rolim, V. K., Rosière, C. A., Santos, J. O. S., & McNaughton, N. J. (2016). The Orosirian-Statherian banded iron formation-bearing sequences of the southern border of the Espinhaço Range, Southeast Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 65, 43-66.
- Rolim V.K. (2016). As formações ferríferas da região de Conceição do Mato Dentro – MG: posicionamento estratigráfico, evolução tectônica, geocronologia, características geoquímicas e gênese dos minérios. Tese de doutoramento. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 215p.
- Rosière, C. A. (1981). Strukturelle und textuelle Untersuchungen in der Eisenerzlagerstätte'Pico de Itabira'bei Itabirito, Minas Gerais, Brasilien. *Geolog. Inst. d. Techn. Univ. Clausthal*.
- Rosière, C. A., & Chemale Jr, F. (1991). Textural and structural aspects of iron ores from Iron Quadrangle, Brazil. *Sources and deposition of metals: Rotterdam, Balkema*, 485-488.
- Rosière, C. A., Sanglard, J., Sabadini Jr, R., Hensler, A. S., Hagemann, S., Santos, J. O. S., McNaughton, N & Fletcher, I.R. (2013). Iron mineralization in the Quadrilátero Ferrífero: structural control, age and mineralchemical changes. In 12th SGA Biennial Meeting, Mineral Deposit Research for a High-Tech World, Uppsala, Annals.
- Simonson, B. M., Chan, M. A., & Archer, A. W. (2003). Origin and evolution of large Precambrian iron formations. *Special Papers- Geological Society of America*, 231-244.
- Taylor, S. R., & McClennan, S. M. (1985). *The Continental Crust; its composition and evolution: Blackwell Science Publishers*.
- Toplis, M. J., & Carroll, M. R. (1995). An experimental study of the influence of oxygen fugacity on Fe-Ti oxide stability, phase relations, and mineral—melt equilibria in ferro-basaltic systems. *Journal of Petrology*, 36(5), 1137-1170.
- Webb, A. D., Dickens, G. R., & Oliver, N. H. (2003). From banded iron-formation to iron ore: geochemical and mineralogical constraints from across the Hamersley Province, Western Australia. *Chemical Geology*, 197(1-4), 215-251.
- Wonder, J. D., Spry, P. G., & Windom, K. E. (1988). Geochemistry and origin of manganese-rich rocks related to iron-formation and sulfide deposits, western Georgia. *Economic Geology*, 83(5), 1070-1081.
- Van Baalen, M. R. (1993). Titanium mobility in metamorphic systems: a review. *Chemical Geology*, 110(1-3), 233-249.
- Zapparoli, A. D. C. (2001). Os Depósitos de Cromita da Borda Leste da Serra do Espinhaço Meridional, Minas Gerais: Petrologia, Quimismo e Implicações Genéticas. *Diss. Mestrado (M. Sc.)*, UNESP, Rio Claro.

# ANEXO I

## Laser ablation ICP-MS mineral chemistry and petrographic studies of itabirite from Serra do Sapo, MG

Marco Aurélio Maia Teodoro<sup>1\*</sup>, Rosaline Cristina Figueiredo e Silva<sup>1</sup>, Carlos Alberto Rosière<sup>1</sup>, Ruy Azevedo Cota Vasconcelos<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.

<sup>2</sup> Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.

### Abstract

Optical characteristics and morphological features in petrographic analyses of metamorphic banded iron formations from the Serra do Sapo Deposit allowed identification of assemblages of different iron-bearing mineral species: magnetite/kenomagnetite, martite, tabular hematite, specular hematite and goethite. Textural feature relationships verified through petrographic analyses showed the following evolution: magnetite → kenomagnetite → martite → tabular hematite → specular hematite. LA-ICP-MS analyses of trace elements from the different mineral phases indicating a progressive enrichment of LREE enrichment during the oxidation of magnetite to martite and progressive depletion of both light and heavy REE for the martite → tabular hematite transition. Specular hematite crystals display distinct trace elements in its composition such as Ti, Al and very low contents of REE-Y. The microchemistry of the different species indicates a mineral evolution controlled by fluid/rock ratio under hydrothermal conditions.

KEYWORDS: itabirite; Fe-bearing minerals; petrography; LA-ICP-MS analysis

### Introduction

The Conceição do Mato Dentro region has gained prominence in the Brazilian mineral industry due to the presence of expressive Fe deposits. One of these, named the Serra do Sapo deposit (Figure 1), contains itabirites that correspond to metamorphosed banded iron formations (BIFs) (Eschwege 1822), and are classified according to the weathering grade as hard, semi-friable, and friable itabirite which may contain quartz-and-specular-hematite veins. The mineral resources are estimated at 250,5 Mt (32% wt) of Friable Itabirite and Hematite, and 1.143,2 Mt (30,9% wt) of Itabirite. The deposit has been mined by Anglo American since 2014.

The studied BIFs were classified by Rolim *et al.* (2016) as Lake Superior type (Gross 1980), deposited in a continental margin. The Serra do Sapo ore and protore mineralogy consists of quartz, magnetite, kenomagnetite, martite, hematite, goethite and white mica (Pires e Souza *et al.* 2014).

The Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) technique, widely used in recent years, allows identification and quantification of trace elements by means of in situ analyses in the phases of interest (Nadoll *et al.* 2014). Applying this technique to BIFs minerals, such as magnetite, hematite and goethite, permits to elucidate the possible



mineralization processes, which enables to determine different mineral generations based on geochemical signatures (Huang *et al.* 2015). Thus, LA-ICP-MS makes it possible to relate petrography data, such as fabric and mineral associations, to the mineral chemistry analyses, allowing the identification of the paragenetic sequence and to make genetic considerations.

This paper focuses on in-situ chemical analyses of iron oxide minerals present in itabirite, as well as in quartz-and-specular-hematite veins from the Serra do Sapo deposit. It aims at petrographic characterization, that is determining structural and fabric relationships, while correlating these to observed mineralogy. In addition, mineral chemistry analyses by LA-ICP-MS aim to determine chemical composition in iron oxide phases, thereby indicating the composition of mineralizing fluids and pointing out the paragenetic sequence of the minerals.

## Geological Context

The Serra do Sapo iron ore deposit is hosted by the homonymous iron formations of the Serra da Serpentina Group (1.99 Ga) that together with the Serra de São José Group comprise one of the supracrustal associations of the western Aracuai Orogen at the southern Serra do Espinhaço fold and thrust belt. This belt stretches 700km in the N-S direction along the eastern border of the São Francisco Craton (Alkmim *et al.* 2006; Knauer 2007; Rolim *et al.* 2016).

The Espinhaço Supergroup is the main regional stratigraphic sequence and is associated with Paleo- and Mesoproterozoic ages. It is divided from the base to the top by stratigraphic units known as Conselheiro Mata Group, Galho do Miguel Formation and Guinda Group, which are formed of metasiliciclastic rocks, such as metaconglomerates, quartzites, phyllites and schists, as well as the occurrences of carbonate rocks (Fogaça 1997; Knauer 2007).

The regional outcropping rocks in Southern Serra do Espinhaço (Figure 1) can be classified as part of archaeans Jacém meta-granite, Gouveia Complex and Guanhões Complex, as well as belonging to the Paleoproterozoic Serra do São José Group, Conceição do Mato Dentro meta-igneous suite (1.72 Ga) (Knauer 1990, Knauer and Grossi-Sad 1995), Serra da Serpentina Group, Alvorada de Minas meta-ultramafic suite (2.05 – 2.2 Ga) and Rio Mata Cavalo metavolcano-sedimentary sequence (2.2 Ga), and the neoproterozoic unit Pedro Lessa metabasic suite which consists of basalt and gabbro as dikes and sills cutting all units (Rolim 2016).

Based on stratigraphic and geochronological studies, Rolim *et al.* (2016) defined that the Itapanhoacanga (1.666 Ga) and Lapão formations from Serra de São José Group are chronocorrelated to São João da Chapada and Bandeirinha formations, and these are part of Guinda and Conselheiro Mata groups, respectively. Besides, the Serra da Serpentina Group corresponds to the upper unit of the Costa Sena Group (Rolim *et al.* 2016).

### *Serra do Sapo Deposit*

*Stratigraphic setting:* The Serra do Sapo deposit is located at the upper unit of the Serra da Serpentina Group (Rolim *et al.* 2016), named Serra do Sapo. This group outcrops in the equally

homonymous ridge which is 15 km long. Previously subdivided into three formations (Dossin 1985; Grossi-Sad & Magalhães 1989; Almeida-Abreu *et al.* 1989), the Serra da Serpentina Group was redefined by Rolim *et al.* (2016) in its two lower units: Meloso Formation (bottom) and Serra do Sapo Formation (top). Figure 2 shows the stratigraphic column of Rolim *et al.* (2016).

The Meloso Formation (Rolim *et al.* 2016) is deposited on the Archean granite-gneiss basement complexes and suites and is composed of quartzite, quartz-chlorite-sericite schist, phyllite (gray and black graphitic) and a manganese rock. The Serra do Sapo Formation is characterized by the presence of banded iron formations, covered by metadolomite lenses. The upper Serra do Sapo Formation contact is erosive. The Serra da Serpentina Group deposition has been classified as an intracratonic basin environment constituted by a large amount of iron formations and less clastic sediments, in addition to continental basement crust.

The upper Serra de São José Group (Almeida-Abreu *et al.* 1989; Rolim *et al.* 2016) consists of the Lapão, Itapanhoacanga, Jacém and Canjica formations from bottom to top. The Lapão Formation is composed of polymitic metaconglomerate with different types of clasts such as quartz, micaceous quartzites, banded iron formation, and coarse- to medium-grained quartzites. The Itapanhoacanga Formation is characterized by quartzites which are dominantly impure and sericitic, white, and medium- to coarse-grained. Its deposition occurred in the proximal region which laterally modifies to fine-grained quartzites and turbiditic metapelites deposited in a more distal setting classified as Jacém Formation. The Canjica Formation is the upper unit of Serra de São José Group; it is composed of banded iron formations, and represents the apex of sea transgression on the basin.

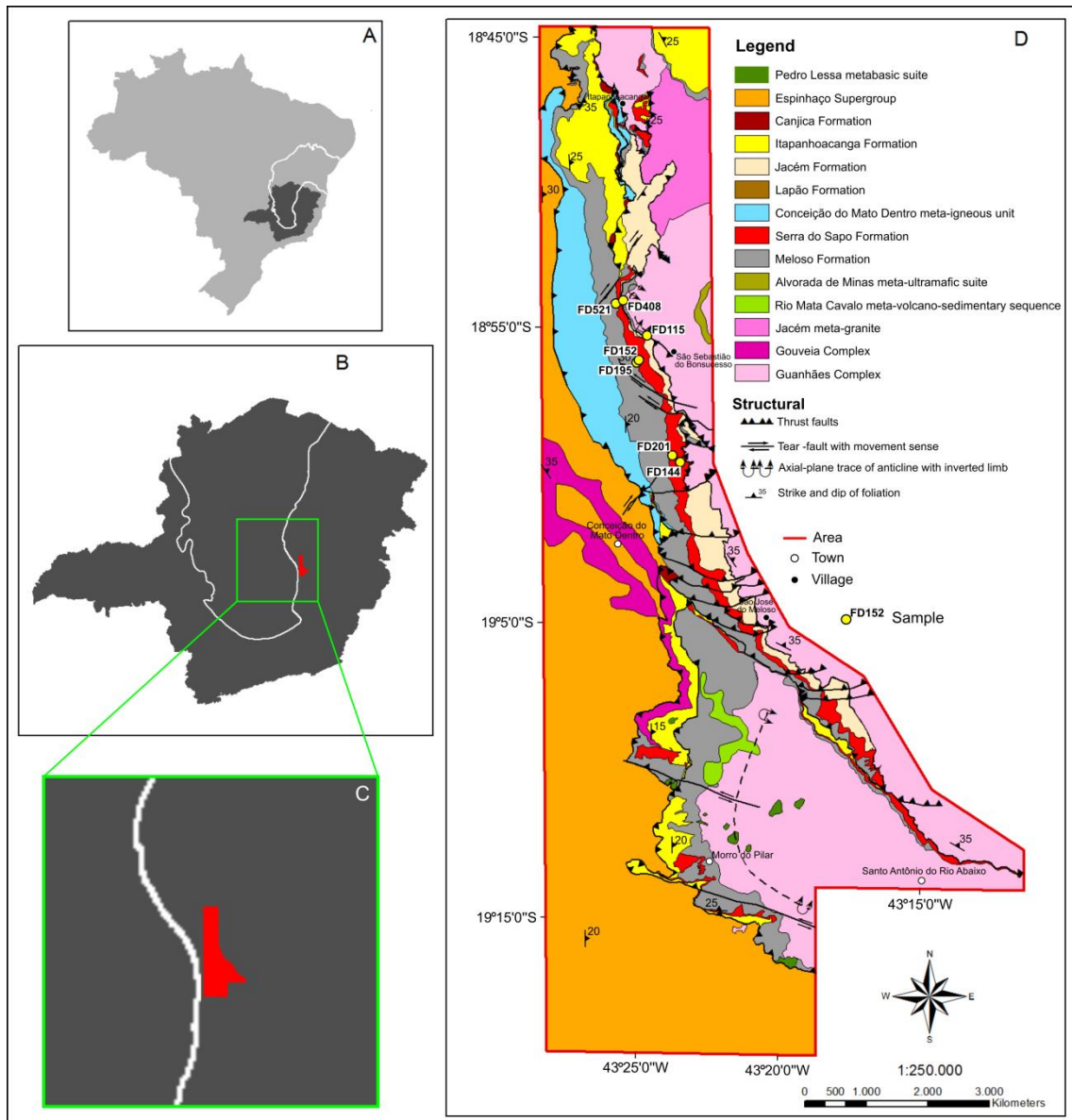


Figure 1 – Geological map of the Serra do Sapo deposit region showing the lithostratigraphic units and the geographic location targeted in this study. Modified after Rolim *et al.* (2016) including sampled drill cores location.

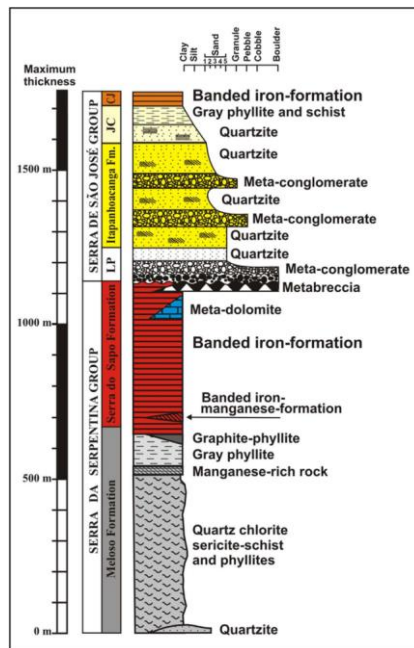


Figure 2 – Stratigraphic column of the Serra de São José and Serra da Serpentina groups. LP = Lapao Formation; JA = Jacem Formation; CA = Canjica Formation. (Rolim *et al.* 2016).

**BIFs of the Serra do Sapo Formation:** The Serra do Sapo BIFs are 80 m thick on average, and may reach up to 350 m thick. Banded iron formations are light to dark gray, and are defined by millimetric to centimetric quartz bands alternated with Fe-bearing oxide rich bands (Figure 3A). Average Fe content is 30 to 35%, but hematite-rich bodies (Figure 3B) may contain 60% Fe. Figure 3 shows the representative samples of the Serra do Sapo deposit: banded itabirite, hematite-rich ore and itabirite with veins of quartz and hematite.

Locally, other lithologies are observed such as BIFs with Mn-rich lenses, sericitic white quartzite, ferruginous gray quartzite, hematite-sericite quartz schist/phyllite with gray color, as well as portions composed of metabreccia. The top of the formation consists of reddish to pinkish metadolomite. The lower contact with the Meloso Formation is gradational, evidenced by the decrease in Fe mineral content, while the upper contact with the Serra de São José Group is abrupt and marks an important erosive discordance (Rolim *et al.* 2016; Rolim 2016).

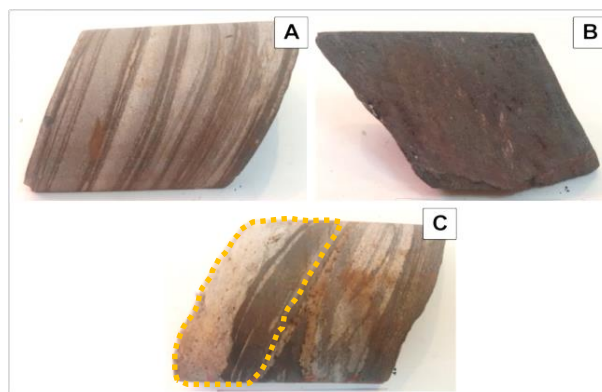


Figure 3 – Drill-hole samples from Serra do Sapo deposit: A) Banded itabirite; B) Hematitic ore; and C) Itabirite crosscut by quartz-and-hematite veins (highlighted).

## Materials and Methods

A total of 65 samples from seven drill holes of Serra do Sapó deposit were selected representing all of the itabirite characteristics. From these, 37 thin polished sections were made, 17 of which were selected for petrographic and mineral chemistry studies (Table 1). Figure 4 shows a representative logging description of a drill hole displaying the itabirite weathering evolution according to depth.

Table 1 – Classification of analyzed samples according to weathering degree or texture as described by Pires and Souza (2014). IT - Itabirite; SFIT – Semi-friable itabirite; FIT – Friable itabirite; and QSHV – Quartz-and-specular-hematite vein.

<b>Sample</b>	115-1	115-2	115-3(7)	115-7	144-7	144-8	152-1	152-4	
<b>Classification</b>	SFIT	SFIT	FIT	IT	FIT	QSHV	IT	QSHV	
<b>Sample</b>	195-3	201-1	201-3	201-4	201-6	201-8	201-9	408-3	521-3b
<b>Classification</b>	SFIT	IT	IT	IT	QSHV	IT	IT	FIT	FIT

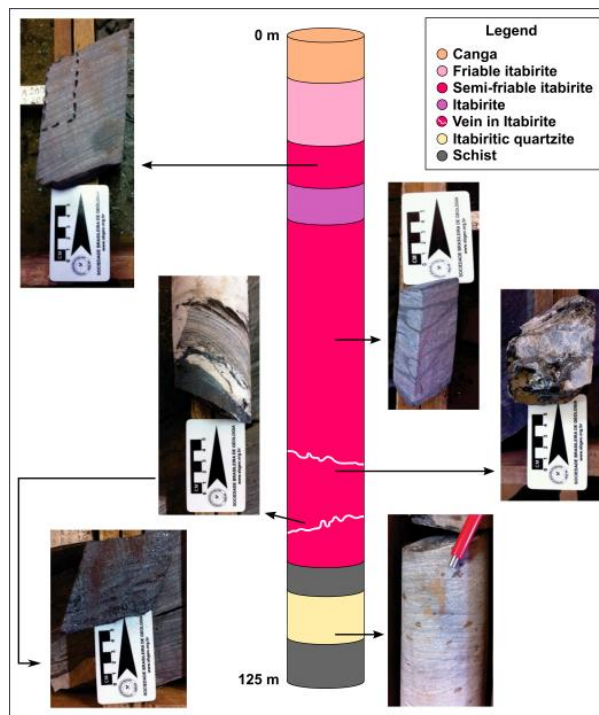


Figure 4 – Schematic logging of sampled drill hole 201, and macroscopic photographs, including weathering profile. Modified after Pires e Souza (2014).

Petrographic thin polished sections were described in the Laboratory of Metallogenesis/CPMTC using a Leica petrographic optical microscope model DM2500P, with transmitted and reflected light, 10x magnification eyepiece and 2.5x, 5x, 10x, 20x and 50x objective lenses. Photomicrographs were obtained by using a LEICA camera, model DFC295 and LAS software, also developed by LEICA. Mineral phase classification took into account specific optical characteristics, mineral associations and morphologies.

In situ LA-ICP-MS microanalysis was performed at the Chemistry and ICP Laboratory in the NAP GeoAnalítica Geosciences Institute of University of São Paulo (USP). Equipment included a New

Wave Laser Ablation system, UP-213 A/F model with supercell and a quadrupole ICP-MS spectrometer, ELAN 6100 DRC, Perkin Elmer / Sciex™. Analytical conditions for the tests included 10-20 Hz laser pulse frequencies and laser energy for mineral ablation ranging from 20 to 30 J/cm<sup>2</sup>. He (1.1 l/min) gas was used as ablation carrier. Analyses were performed on polished thin sections, and selected spots were preferably performed in line to obtain a more representative count and to eliminate any possibility of blade glass interference (Figure 5). Laser diameter ranged from 25 to 65 µm depending on mineral type and size. Analyses were carried out on varieties of Fe-bearing oxides.

Forty six elements were analyzed by LA-ICP-MS using the following isotopes: Li<sup>7</sup>, Na<sup>23</sup>, Mg<sup>26</sup>, Al<sup>27</sup>, Si<sup>29</sup>, P<sup>31</sup>, Ti<sup>49</sup>, V<sup>51</sup>, Cr<sup>53</sup>, Mn<sup>55</sup>, Fe<sup>57</sup>, Co<sup>59</sup>, Ni<sup>60</sup>, Cu<sup>63</sup>, Zn<sup>66</sup>, Ga<sup>71</sup>, As<sup>75</sup>, Sr<sup>88</sup>, Y<sup>89</sup>, Zr<sup>90</sup>, Nb<sup>93</sup>, Mo<sup>95</sup>, Pd<sup>105</sup>, Sb<sup>121</sup>, Cs<sup>133</sup>, Ba<sup>137</sup>, La<sup>139</sup>, Ce<sup>140</sup>, Pr<sup>141</sup>, Nd<sup>144</sup>, Sm<sup>147</sup>, Eu<sup>153</sup>, Gd<sup>156</sup>, Tb<sup>159</sup>, Dy<sup>161</sup>, Ho<sup>165</sup>, Er<sup>166</sup>, Tm<sup>169</sup>, Yb<sup>173</sup>, Lu<sup>175</sup>, Pt<sup>195</sup>, Au<sup>197</sup>, Pb<sup>208</sup>, Bi<sup>209</sup>, Th<sup>232</sup>, and U<sup>239</sup>. Dwell times were 8.3, 16.7 and 25 ms, depending on the element analyzed. The NIST-610 standard was selected as the external calibration standard and the BHVO-2G standard, which has a higher FeO content (~ 11.3%) than the previous one, was used to control the quality of analyses. Results below detection limit have been discarded.

During the LA-ICP-MS analysis, minerals are ablated up to 10 µm in depth. Therefore, minerals of interest which are less than 10 µm, such as oxides that cover gangue minerals, and/or present as microinclusions can be ablated with undesirable phases causing signal interference. Thus, for analyses which revealed a sudden drop in the Fe signal, an increase of another element such as Si, and/or several signal variations, these intervals were disregarded and only intervals with pure signal were taken into account (Figure 6).

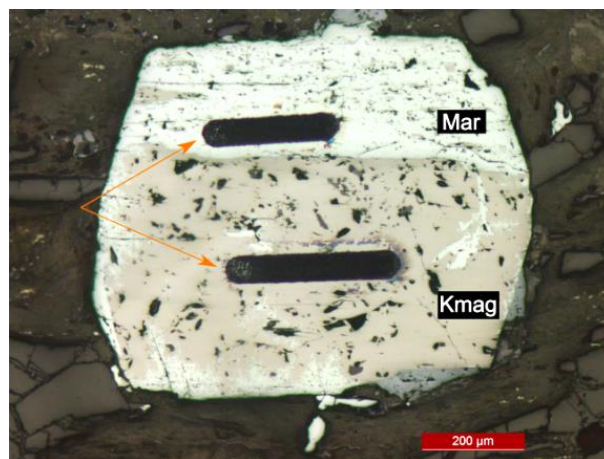


Figure 5 – Photomicrography showing the laser spot line in martite crystal with relics of kenomagnetite used for LA-ICP-MS analysis . Under reflected light and parallel nicols.

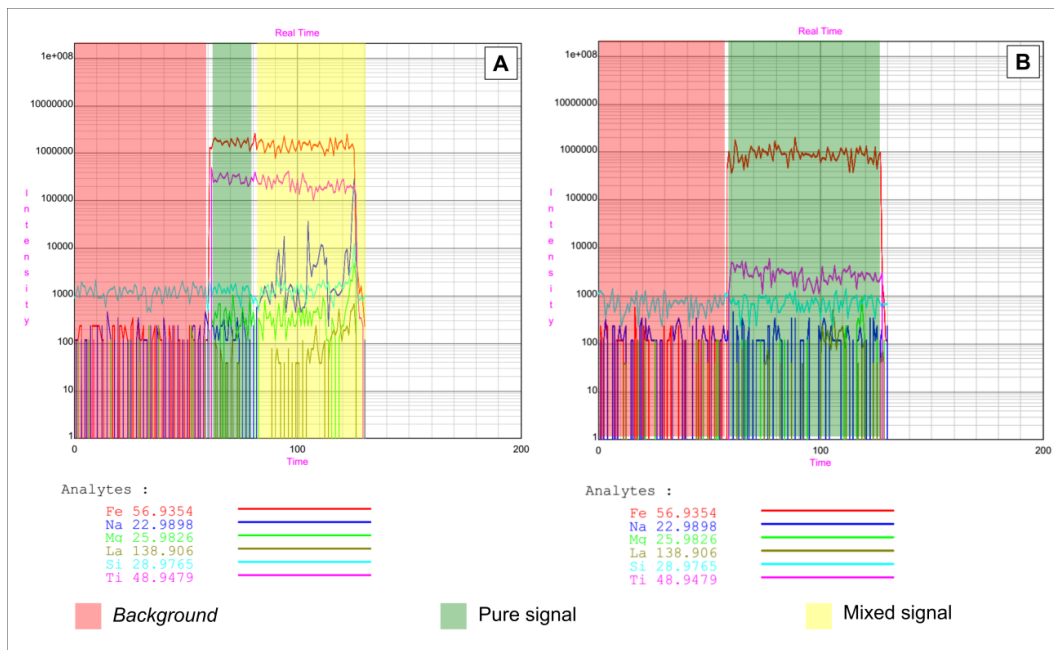


Figure 6 – LA-ICP-MS spectra presenting different responses according to the chemical composition of the ablated mineral phase: A) Signal starts constant and there is an increase in other elements, suggesting the presence of a microinclusion; B) Signal is constant throughout the analysis, with no interference.

## Results

### *Petrography*

The Fe-bearing oxide mineral phases are kenomagnetite, martite, tabular hematite and specular hematite, which are presented in Figure 7A-E. The criteria used to distinguish hematite varieties are:

- tabular hematite - crystals with length greater than width, associated with rock bands and/or martite crystals;
- specular hematite – crystals with length greater than width, associated with rock veins and veinlets.

According to petrography, the oxide formation sequence is the following (magnetite is only observed as relics in martite crystals):

Magnetite → Kenomagnetite → Martite → Tabular hematite → Specular hematite

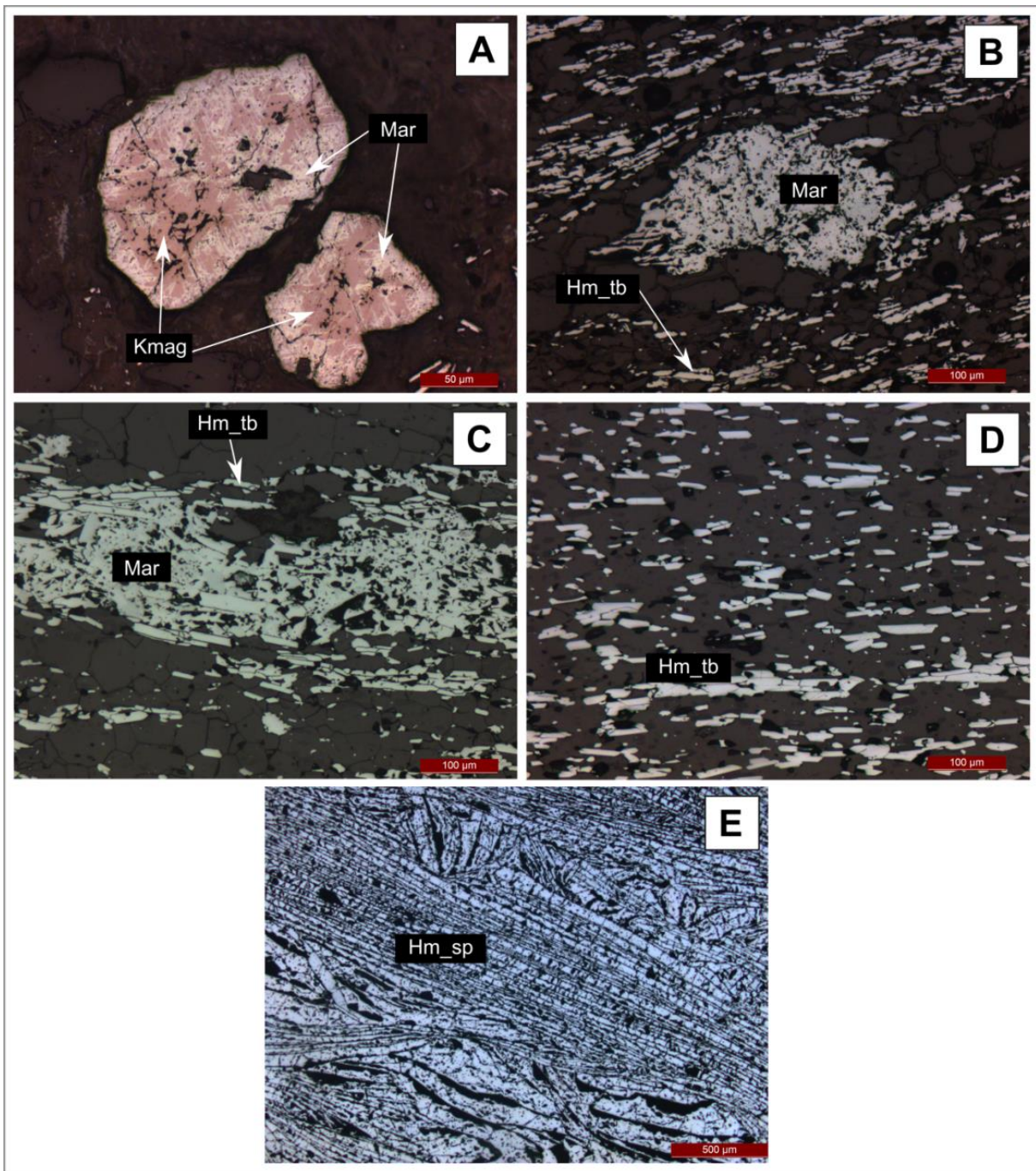


Figure 7 – Photomicrography of iron mineral phases obtained under reflected light and parallel nicols: A) Anhedra magnetite crystals partly martitized, forming martite (Mar) and kenomagnetite relicts (Kmag) (Sample 115-1); B) Anhedra martite (Mar) crystal surrounded by foliation defined by tabular hematite crystals (Hm\_tb) (Sample 408-3); C) Anhedra martite (Mar) crystal associated with tabular hematite (Hm\_tb) (Sample 144-7); D) Tabular hematite crystals (Hm\_tb) defining rock foliation (Sample 201-9); E) Specular hematite crystals (Hm\_sp) with greater length than that in the tabular hematite phase (Sample 152-4).

*Itabirite*: Compositional banding is the main structure observed (Figure 8A), which is defined by the presence of quartz rich bands (lighter) and Fe mineral rich bands (darker). This primary structure occurs mostly as well defined or distinct bands and its thickness range from a few millimeters to 1.0 cm. Foliation is another important structure, which is commonly observed, and is mainly defined by its tabular hematite orientation and stretched granular minerals, such as quartz



and martite. This structure may be penetrative, especially associated to the tabular hematite, or distinct, and may be discontinued laterally. Veinlets and veins can be locally observed, usually with coarser-grained than that in quartz bands, and with specular hematite crystals quite parallel to vein walls. These structures can crosscut compositional bands and foliation or use them as preferred plans.

Quartz crystals associated with rock bands are fine-grained, ranging from 100 x 80  $\mu\text{m}$  to 650 x 500  $\mu\text{m}$ , while those related to martite or specular hematite in veins may reach up to 2000 x 1800  $\mu\text{m}$ . Quartz crystals are granular, mostly with polygonal contact and rarely stretched. Martite may occur as subhedral crystals or anhedral aggregates and may be stretched by foliation. Kenomagnetite relics may occur (Figure 8B). Tabular hematite crystals have an average size of 100  $\mu\text{m}$  and may be observed in association with martite or as a foliation defining in rock bands (Figure 8C and D). The tabular type, which is commonly related to itabirite banding, apparently, does not present any textural relationship with martite crystals. Specular hematite is coarser-grained than that in tabular hematite and is associated with the coarser quartz crystals in veins and veinlets. Goethite is rarely observed, with proportional increase according to weathering profile and associated with martite crystals. Muscovite crystals are locally observed (Figure 8E).

*Quartz-and-specular-hematite veins:* veins show different structural characteristics from the itabirites, considering that it does not have compositional banding. Foliation is associated with tabular hematite crystals, but may be laterally discontinued. Specular hematite, which comprises the main Fe-bearing oxide phase, occurs as elongated crystals, mainly arranged parallel to vein walls. Quartz crystals are finer-grained than associated tabular hematite and coarser-grained when associated with specular type. The specular hematite is characterized by very elongated crystals, reaches up to 3000 x 350  $\mu\text{m}$  and may present fan fabric (Figure 8F) and crenulated structure.

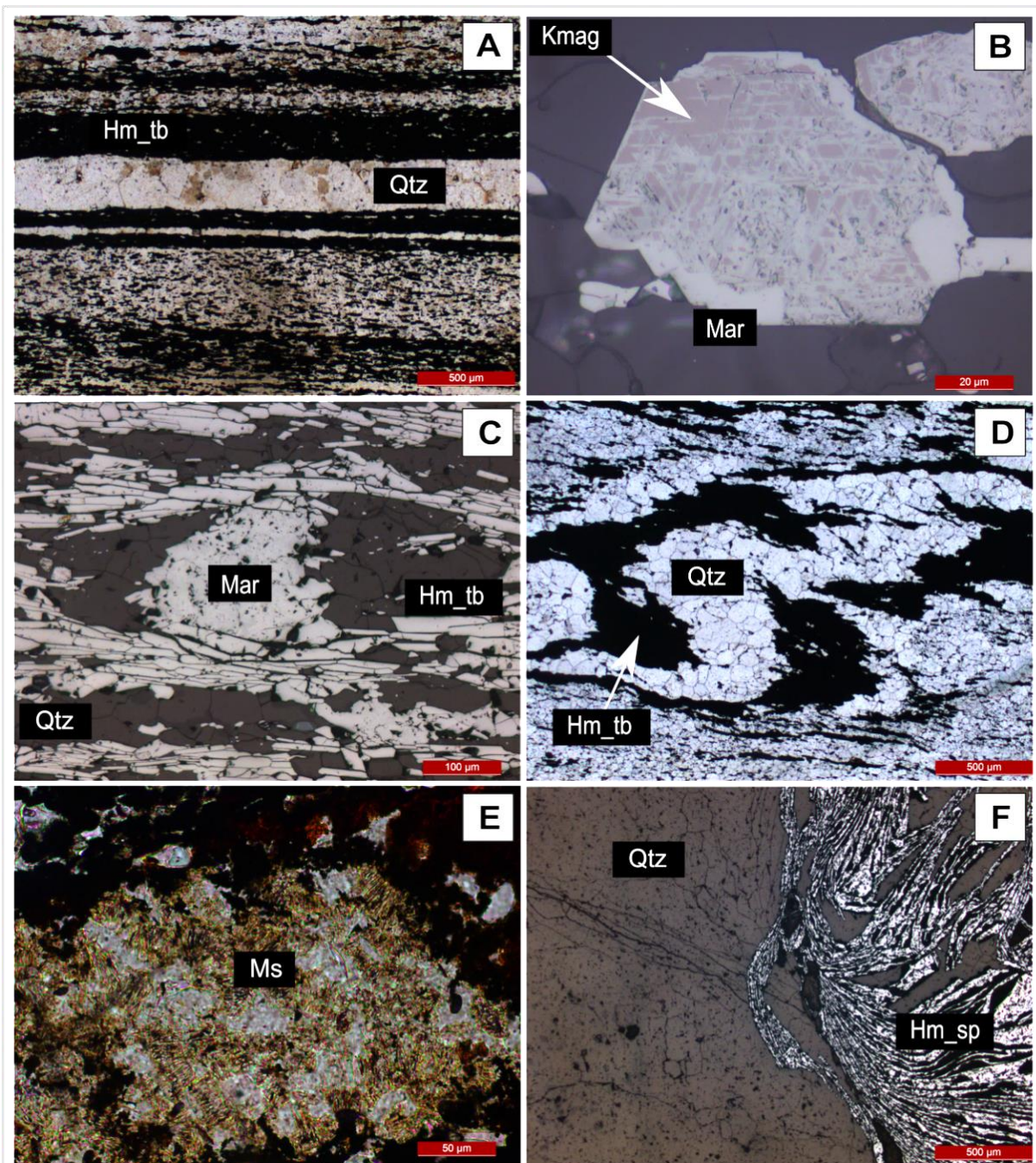


Figure 8 – Photomicrographs showing: A) Compositional banding structure formed by quartz and Fe bearing oxides, such as tabular hematite, typically observed in itabirite samples from the Serra do Sapó deposit. Transmitted light and parallel nicols (Sample 201-9); B) Martite subhedral porphyroblast with kenomagnetite relicts of itabirite. Reflected light and parallel nicols (Sample 144-7); C) Martite subhedral porphyroblast surrounded by foliation and in recrystallization process to tabular hematite. Reflected light and parallel nicols (Sample 144-7); D) Banding and foliation, which are preexisting structures in the sample, crosscut by quartz microvein. Transmitted light and parallel nicols (Sample 195-3); E) Portion formed of white mica/muscovite crystals. Transmitted light and parallel nicols (Sample 521-3b); F) Elongated specular hematite crystals presenting fan fabric in quartz-and-specular-hematite-vein sample. Reflected light and parallel nicols (Sample 144-8).

### *In situ LA-ICP-MS*

Laser Ablation ICP-MS analyses were performed in order to quantify trace elements in Fe-bearing oxide types. Thus, the results below are shown according to macro- and microscopic

sample description for the following mineral phases: kenomagnetite (Kmag), martite (Mar), tabular hematite (Hm\_tb) and specular hematite (Hm\_sp). It should be emphasized that only the elements characterized as "spinel elements" have been presented (Nadoll *et al.* 2012), along with Si, because the sample is also composed of quartz. Figure 9 shows a diagram with all trace elements, except REE-Y.

For kenomagnetite, the contents are Mg (12 – 280 ppm), Al (54 – 516 ppm), Si (226 – 5295 ppm), Ti (7 – 74 ppm), V (69 – 346 ppm), Cr (26 – 700 ppm), Mn (67 – 583 ppm), Co (5 – 53 ppm), Ni (65 – 275 ppm), Zn (25 – 1038 ppm), and Ga (3 – 14 ppm). Martite presents results of Mg (5 – 128 ppm), Al (236 – 785 ppm), Si (243 – 9684 ppm), Ti (3 – 240 ppm), V (16 – 490 ppm), Cr (17 – 173 ppm), Mn (26 – 651 ppm), Co (0.05 – 79 ppm), Ni (0.25 – 248 ppm), Zn (2 – 728 ppm), and Ga (0 – 12 ppm). The values obtained for the tabular hematite are Mg (4 – 2206 ppm), Al (187 – 7031 ppm), Si (144 – 8401 ppm), Ti (2 – 37617 ppm), V (13 – 576 ppm), Cr (15 – 791 ppm), Mn (18 – 4911 ppm), Co (0.06 – 12 ppm), Ni (0.12 – 108 ppm), Zn (1 – 37 ppm), and Ga (0.33 – 7 ppm). For specular hematite, the results are Mg (2 – 92 ppm), Al (151 – 706 ppm), Si (67 – 1956 ppm), Ti (4 – 21715 ppm), V (41 – 985 ppm), Cr (10 – 247 ppm), Mn (14 – 463 ppm), Co (0.03 – 24 ppm), Ni (0.16 – 101 ppm), Zn (1 – 21 ppm), and Ga (1 – 5 ppm).

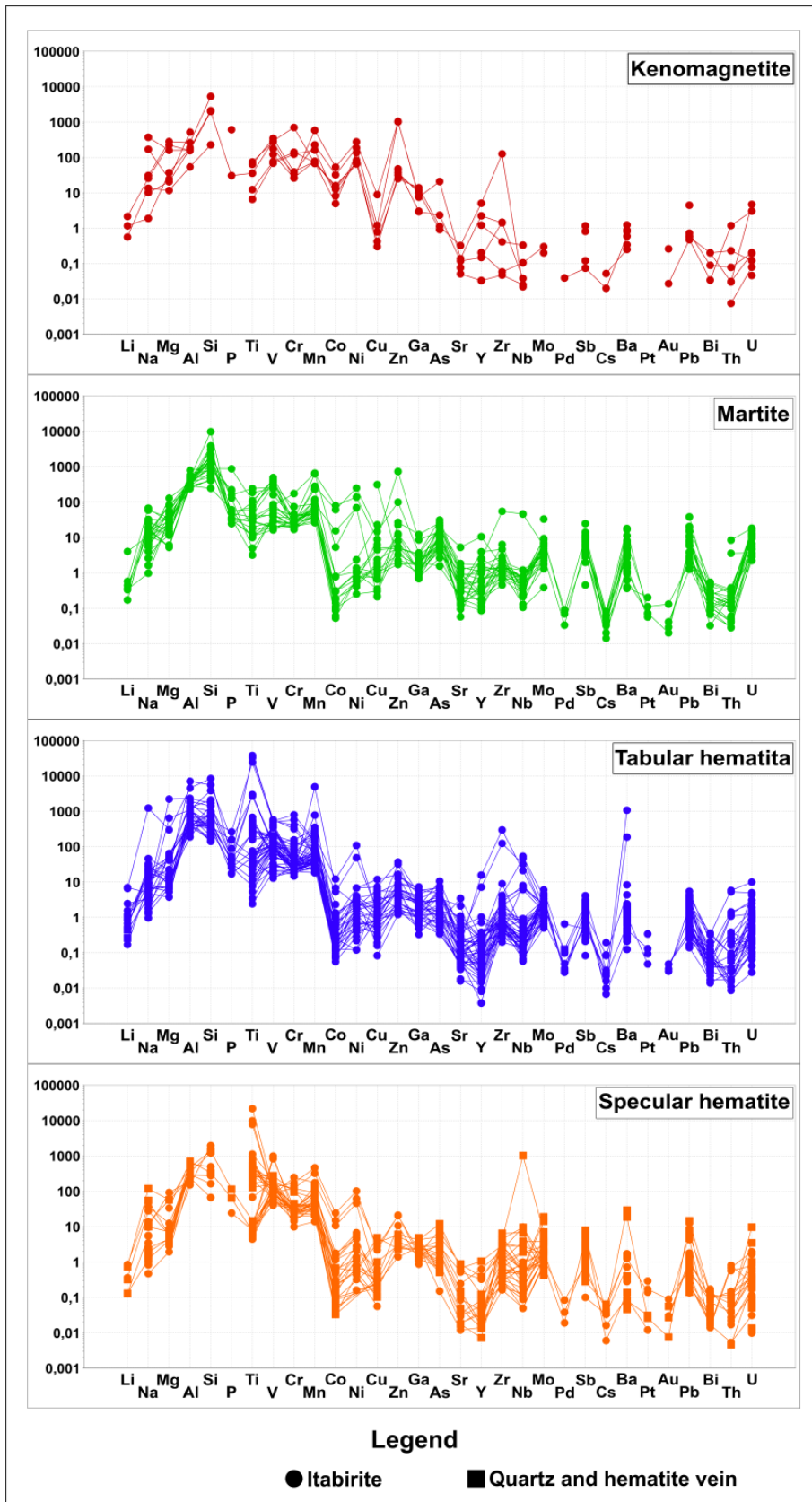


Figure 9 – Spider diagrams showing trace elements obtained for analyzed minerals: itabirite and quartz-hematite vein samples. Trace elements ordered according to their atomic mass. Intensities are given in ppm, except Au, which that is given in ppb.

*Characteristics of trace elements and evolution of their mineral phases:* Elements which present results above 1000 ppm in at least one of the analyses are Mg, Al, Si, Ti, Mn and Zn. Taking into account the mineral associations indicated by petrography, phases were observed to present enrichment or depletion of some elements in relation to their earliest to latest minerals (Figure 18).

The box plot diagram (Figure 10) display elements classified as "spinel elements", in addition to elements Zr and Nb, which show compatibility with magnetite, and Si because the samples are quartz-rich. Elements Mg, Si and Mn present depletion from kenomagnetite to specular-hematite phases, while Ti and Nb are enriched. Aluminum shows enrichment from kenomagnetite to tabular hematite phases and subsequent depletion.

Chromium, Co, Ni, Zn and Ga exhibit strong depletion from the kenomagnetite to martite phases, which can reach up to 100 times, and among the other phases, values show discrete variations. Results obtained for Zr in kenomagnetite vary making it difficult to visualize the variation from this phase to martite. From latter to specular hematite, results have revealed discrete depletion, which has also been observed in all oxide phases for element V.

Figure 11 shows mass balance for different elements. Calculation was based on the mean value obtained for an element in each studied oxide phase, then normalized by the mean value resulted from kenomagnetite analyses, as shown in the diagram below. Thus, it is possible to determine the elements which have been enriched or depleted in the minerals and to which proportion it has occurred.

$$\frac{\text{Average of results for element X obtained in phase Y analyses}}{\text{Average of results for element X obtained in Kenomagnetite phase analyses}}$$

As shown in Figure 11, phases present enrichment of elements Al, Ti, and Nb, which may increase up to 400 times, as is the case with Nb in specular hematite. Element Ti is enriched in martite less than two times, and in tabular and specular hematites, it reaches values close to 90- and 50-times, respectively. Aluminum, on the other hand, shows more discrete values, ranging from 1.8 to 3.6 times as much. Elements Mg, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Ga, and Zr present depletion for martite and hematite types when related to the kenomagnetite average results. Zinc shows depletion over 100-times. Cobalt and Ni show depletion values in the order of at least 3 times as much. Vanadium presents the most discrete depletion when compared to the other elements. Silicon exhibits enrichment to martite, and depletion to hematite types.

Aluminium and Ti contents are smaller in kenomagnetite when compared to other oxides, and increases progressively in martite and tabular hematite (Figure 12A). Specular hematite presents initial Al content similar to that in the tabular hematite but on the other hand a decrease when there is an increment in Ti content. Figure 12B shows Si depletion from kenomagnetite to martite. An inversely proportional relationship between the Si and Ti values for martite and a directly

proportional relationship for the tabular hematite has also been observed. Aluminium x Si associations similar to that presented between Ti x Si have been identified (Figure 12C). Specular hematite presents less variation, especially to Al. Trends of the three last elements are easily verified in the Ti-Al-Si ternary diagram (Figure 13). Kenomagnetite is relatively richer in Si while martite presents Al enrichment. Tabular hematite shows progressive Ti content enrichment, and specular hematite displays higher content of Al and/or Si relative to Ti.

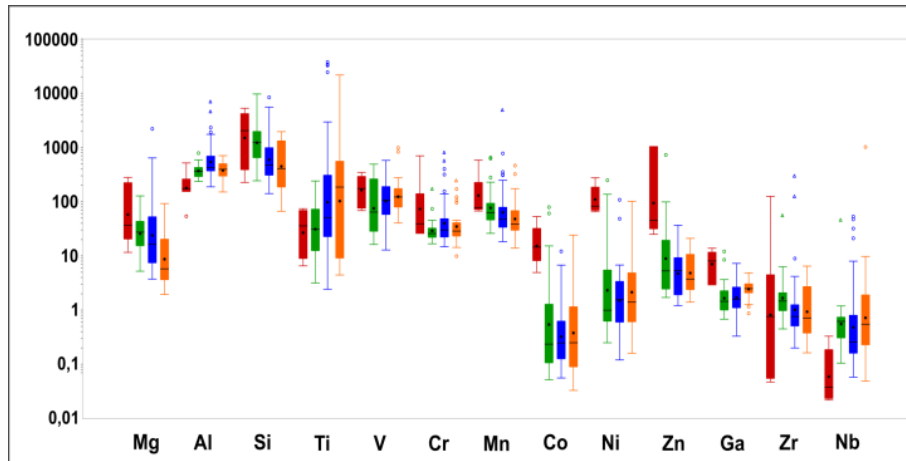


Figure 10 – Box plot diagram of trace elements distribution and evolution selected according to spinel elements (Nadoll *et al.* 2012), some of the elements presenting greater compatibility with magnetite (Dare *et al.* 2015) and Si. Intensities are given in ppm. Legend: kenomagnetite - red; martite - green; tabular hematite - blue; and specular hematite – orange.

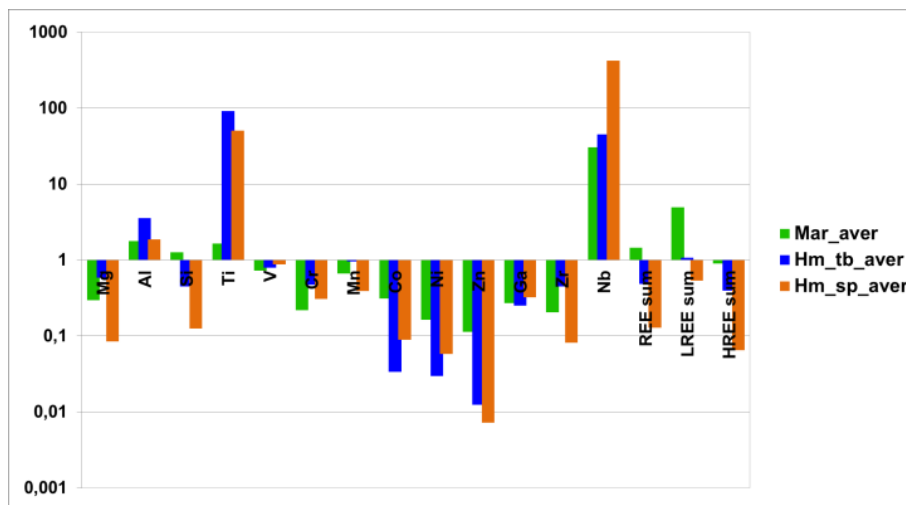


Figure 11 - Mass balance calculation of LA-ICP-MS results for the average obtained from analyzed phases normalized by the average of the kenomagnetite spots. Intensities are given in ppm.

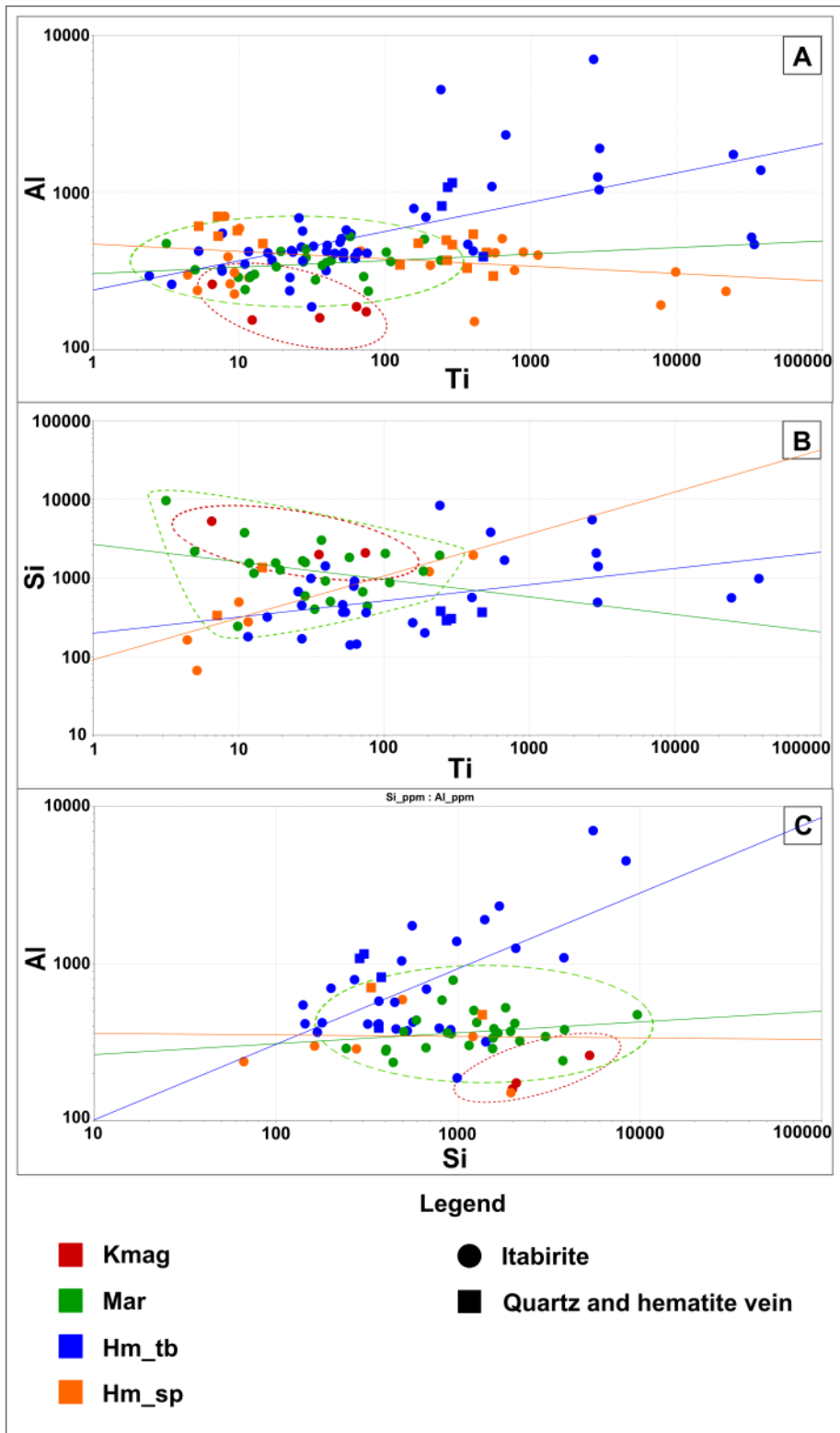


Figure 12 – Binary diagrams representing trends of elements for the analyzed samples, where: A) Ti versus Al; B) Si versus Ti; C) Si versus Al. Intensities are given in ppm.

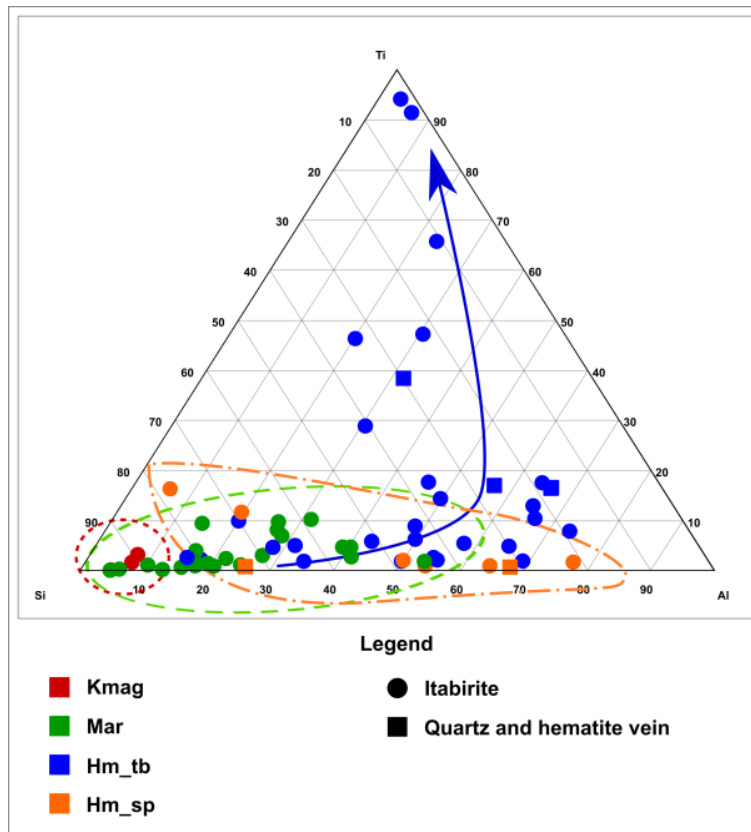


Figure 13 – Ternary diagram of Si, Ti and Al relative concentration representing trends of elements for the analyzed samples according to mineral paragenetic sequence.

*Rare Earth Elements*: REE-Y values, which includes element Y, when normalized by the average value obtained for the crystal analyses of kenomagnetite (Kmag\_aver) demonstrate an indistinct depletion from martite to tabular hematite, and followed by specular hematite (Figure 14). Values above 1 indicate that the analyzed mineral has higher element content when compared to Kmag\_aver, while values below 1 are the opposite. Thus, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb and Dy present most of martite results to be above Kmag\_aver. Previously mentioned decrease values reach ratios below 1 mainly for Ce and Dy. Elements Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu are commonly found in higher quantities in kenomagnetite.

Post-Archean Australian Shale (PAAS)-normalized REE-Y signatures (McLenann 1989) of Fe-bearing oxides reveal enrichment in heavy REE (HREE<sub>PAAS</sub>) relative to light REE (LREE<sub>PAAS</sub>) (Figure 15). Enriched LREE content in the kenomagnetite → martite transition has been observed as well as a subsequent depletion in the martite → tabular hematite transition. Two analyses have revealed higher HREE content in the tabular hematite. Specular hematite analyses show the lowest values for REE-Y. LA-ICP-MS results compare to whole rock (WR) geochemistry by Pires and Souza *et al.* (2014) reveal that kenomagnetite, commonly shows values below that present in itabirite WR geochemistry from La to Tb elements, and coincident between the elements Dy and Lu (Figure 15). For martite, LA-ICP-MS values are quite similar to those from WR itabirite analyses, with some slightly lower values for LREE. The contents determined for tabular hematite



are usually similar to those of kenomagnetite. Specular hematite, on the other hand, generally presents values below those in itabirite WR geochemistry. Analyses of quartz-hematite vein produce values commonly higher than those elicited by LA-ICP-MS. Only one data for tabular hematite presents a similar result when compared to veins, for Yb and Lu (Figure 15).

Total REE-Y content for kenomagnetite minerals varies between 0.04 and 8.74 ppm, while the maximum ratio  $(La/Yb)_{PAAS}$  is 0.015. For martite, REE-Y sum values fall within 0.31 and 22.79 ppm and the calculated ratio  $(La/Yb)_{PAAS}$  alternates between 0.021 and 0.256. For hematite types, results of  $REE-Y_{total}$  fall between 0.01 and 26.42 ppm for the tabular and between 0.02 to 3.04 ppm for specular hematite. The maximum values of  $(La/Yb)_{PAAS}$  are 0.515 and 0.133 for the tabular and specular hematites, respectively. Europium presents positive anomaly in all analyses. Cerium anomaly can be presented graphically as positive or negative, with values ranging from 0.07 to 7.4. Anomaly in both Y and Ce may alternate between positive and negative (Figure 15).

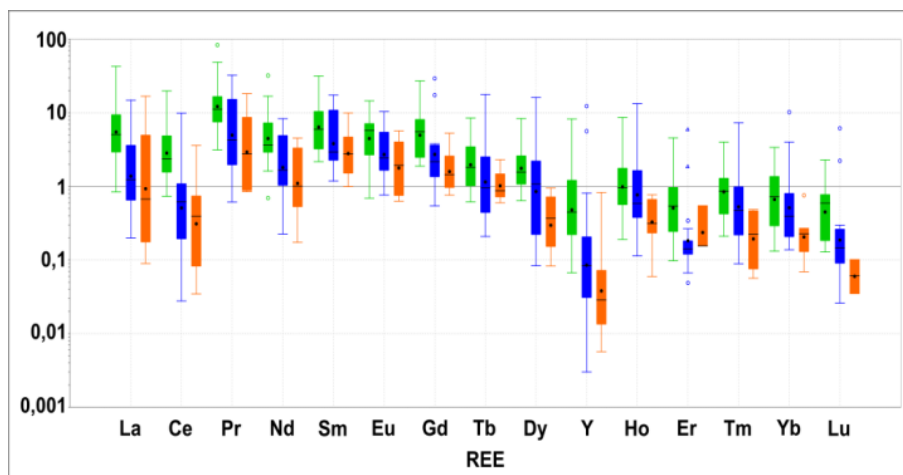


Figure 14 – Box plot diagram of REE-Y normalized by the average value obtained for kenomagnetite crystals by means of LA-ICP-MS analysis.

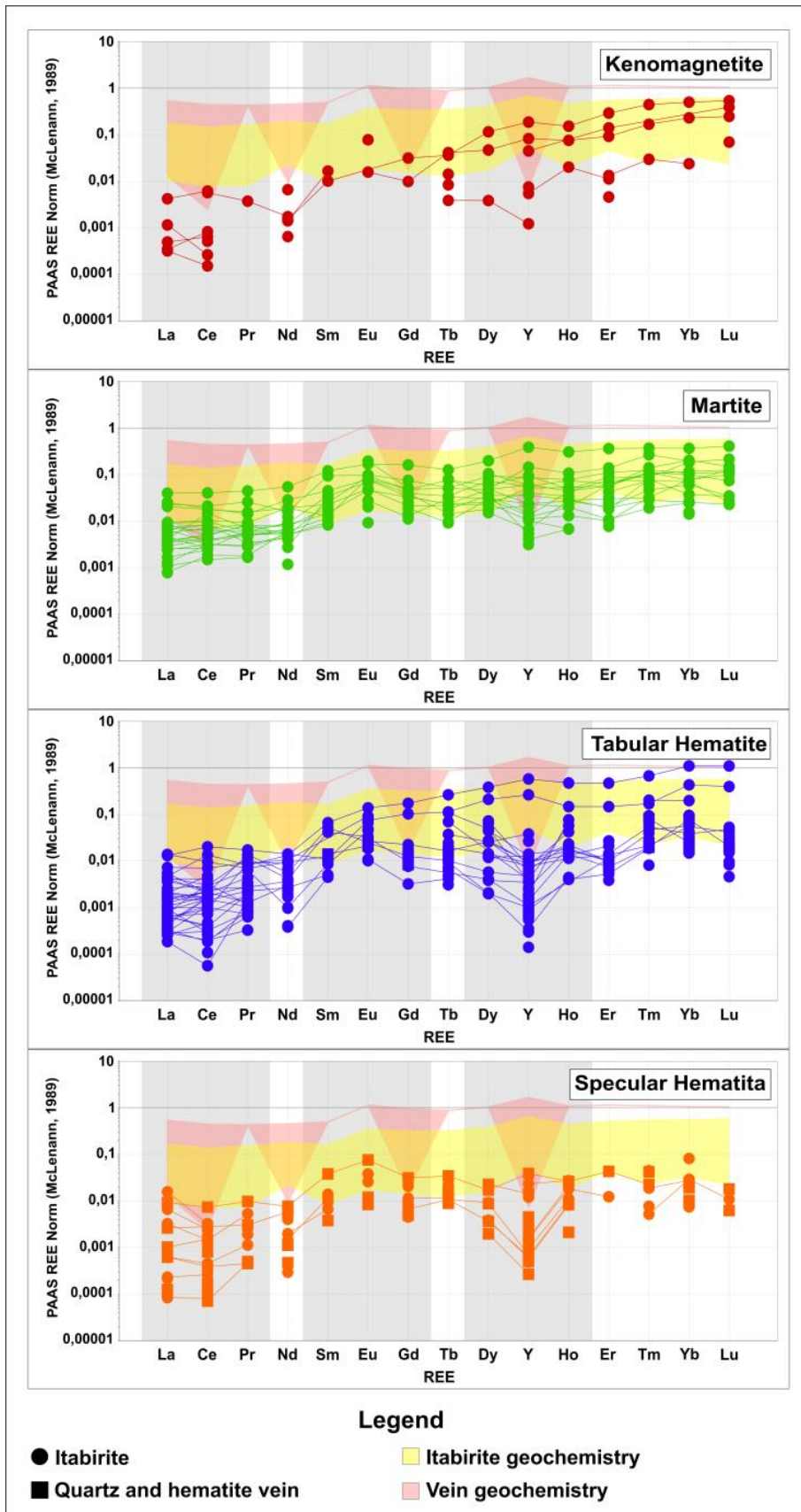


Figure 15 – REE-Y spider diagram normalized by PAAS (McLenann 1989). Geochemistry analyses were made by Pires e Souza *et al.* (2014). Anomalies are highlighted in gray. Intensities are given in ppm.

The Ce anomaly diagram (Figure 16) compares the present *in situ* LA-ICP-MS data with that WR geochemistry of literature obtained for itabirites. Anomaly results for the BIFs samples are close to 1. A large number of values for martite and tabular hematite fall within positive Ce anomaly and negative Ce anomaly fields. Kenomagnetite shows results close to itabirites. Specular hematite analyses present two results in the negative Ce anomaly field, and one in the positive Ce anomaly field. Few values can be found in the positive La anomaly field.

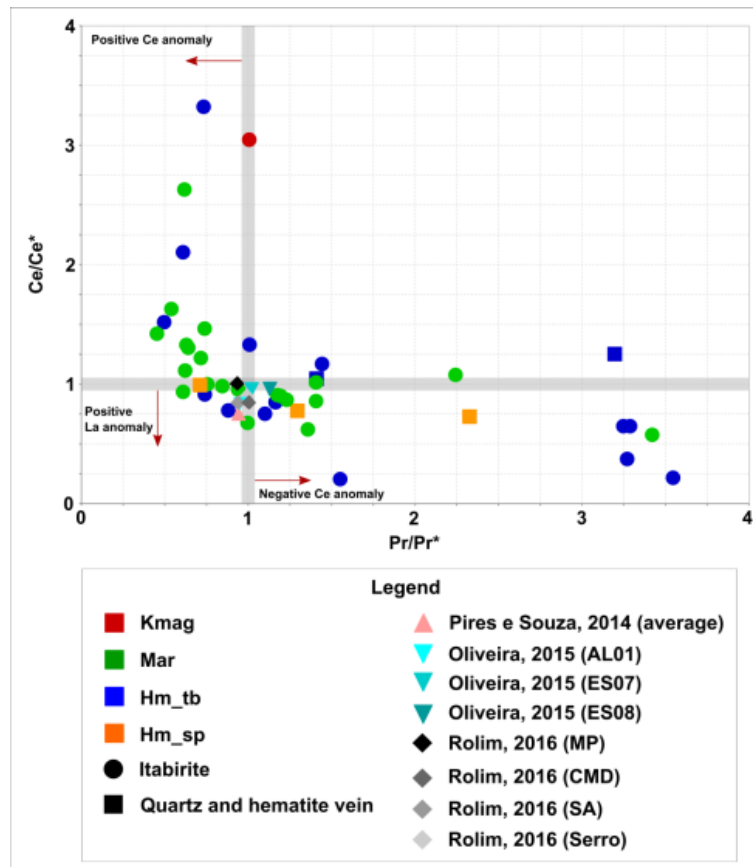


Figure 16 – Cerium anomaly diagram defined by Bau & Dulski (1996). Legend: AL01 and ES07 samples – Quartz itabirite; ES08 sample – Dolomitic itabirite; MP – Morro do Pilar BIF; CMD – Conceição do Mato Dentro BIF; SA – Santo Antônio BIF; Serro – Serro BIF.

Figure 17 shows diagrams of Y/Ho ratio versus the sum of REE-Y (A), Y (B) and Ho (C). It shows that only two analyses yielded values coincident with the Modern seawater composition, that is  $44 < Y/Ho < 74$  (Bau 1996). Most of the results show composition close to that of chondrite, in the "CHARAC" field ( $24 < x < 34$ ), or below. Decrease in the Y/Ho ratio follows, in general, the paragenetic sequence presented by petrography. Diagram (Y/Ho x Sum of REE) shows that the reduction in such ratio accompanies the decrease of REE-Y sum. Diagrams (Y/Ho x Y) and (Y/Ho x Ho) indicate that Y and Ho values decrease along with depletion of the Y/Ho ratio, while Y values decrease in larger proportions than Ho.

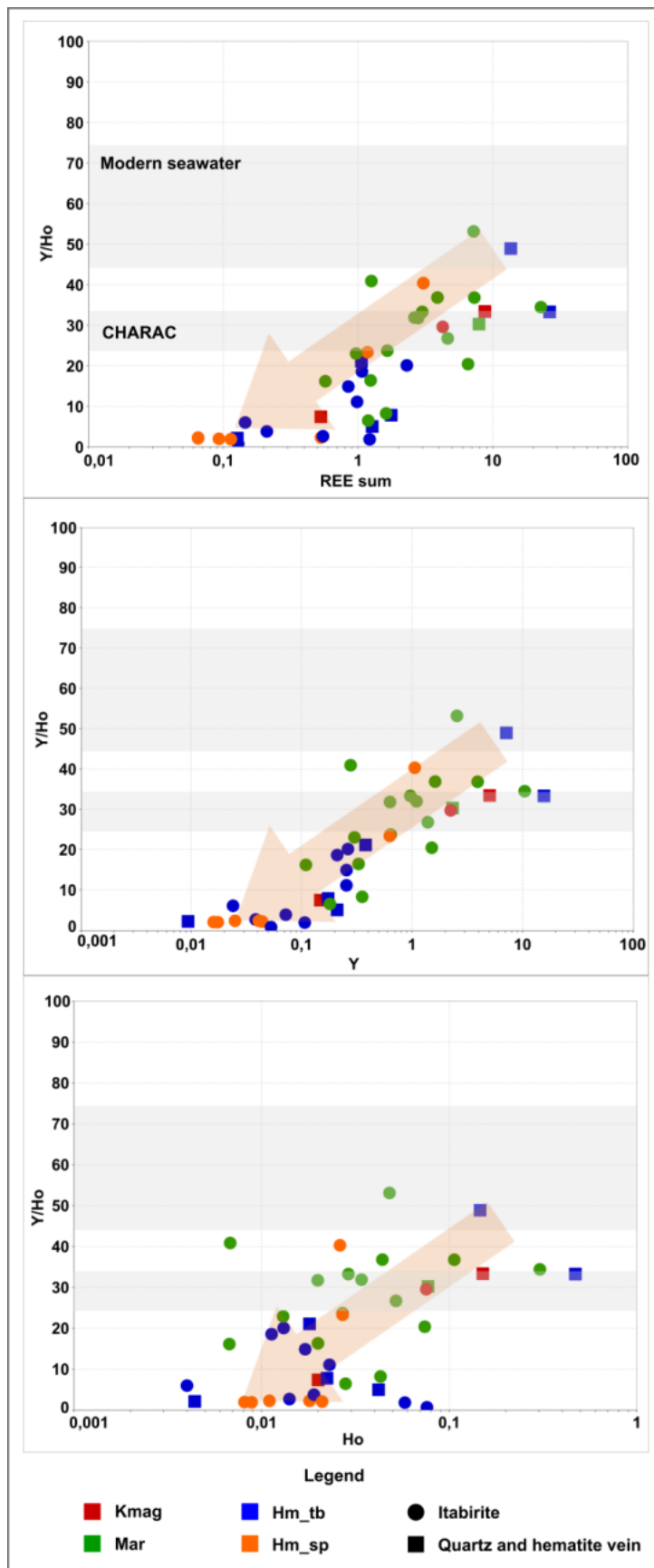


Figure 17 – Binary diagrams of Y/Ho for Fe-bearing oxides defined by Bau (1996), where: A) Y/Ho versus Sum of REE; B) Y/Ho versus Y; and C) Y/Ho versus Ho. Intensities are given in ppm.

## Discussions

### *Paragenetic sequence*

Based on petrographic analyses, it was possible to determine the mineral paragenetic sequence (Figure 18). According to the characteristics revealed in the analyses, the oldest Fe mineral phase corresponds to magnetite, which is martitized, preserving typical crystallographic features or being anhedral (Figure 7A-C). Another common feature, which has been also observed in Quadrilátero Ferrífero district iron deposits (Rosière 1981; Rosière and Chemale 1991; Hensler *et al.* 2015), is the presence of kenomagnetite relics indicating that the magnetite oxidation process is not complete (Figure 8B).

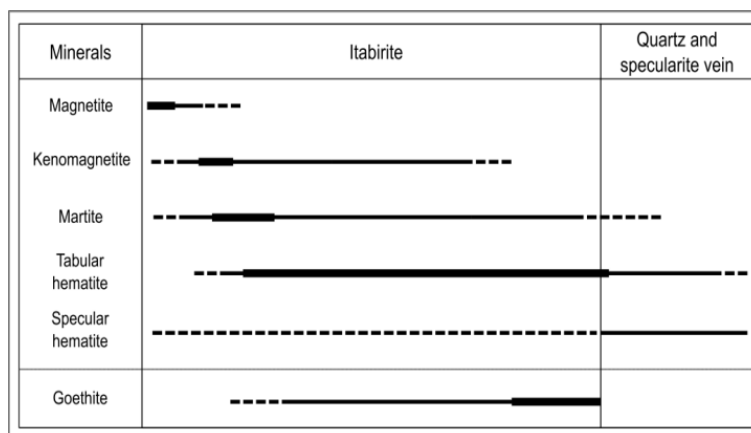


Figure 18 – Mineral paragenetic sequence of distinct generations of Fe-bearing oxide/hydroxide in samples of Itabirite and quartz-and-specular-hematite veins.

Tabular hematite occurs in two forms: (i) associated with martite (Figure 7B and C) and; (ii) associated with compositional banding (Figure 7D). In (i), tabular hematite is formed from martite/kenomagnetite, or by circumventing the latter, which indicates martite recrystallization into tabular hematite. Crystals of (i) are oriented, define foliation, and are commonly parallel to banding (Figure 7C and Figure 8C). For (ii), crystals are disseminated in quartz bands or forming tabular-hematite-rich bands, in which martite crystals are absent. Minerals are also oriented, similar to (i). The differences between (i) and (ii) indicate the existence of two distinct generations of tabular hematite. The specular hematite is associated with quartz-and-specular-hematite veins and veinlets, which crosscut banding and foliation (Figure 8F). This characteristic indicates that specular-hematite crystallization is late than other phases.

### *In situ LA-ICP-MS*

The sequence of Fe-bearing oxides was also verified through LA-ICP-MS analyses, due to the progressive enrichment or depletion of some elements. Thus, the following items present

characteristics that indicate possible processes responsible for the genesis of distinct mineral phases.

*Kenomagnetite*: Figure 19 shows the (Ti+V) vs (Ni/Cr+Mn) correlation, which indicates their correlation with different geological settings (Nadoll *et al.* 2014 and Huang *et al.* 2015), where only two kenomagnetite data fall in the typical BIF ratio field. Other three spots outside the BIF field suggest hydrothermal alteration influence, resulting in fractionation of these elements. Compared with LA-ICP-MS analyses performed on magnetites from different environments, the average kenomagnetite results point to similar or coincident patterns for certain elements (Figure 20). Figure 21 shows the comparison of LA-ICP-MS data with magnetite from two different BIFs (Quadrilátero Ferrífero, Brazil and Labrador, Canada). In general, the elements Ti, Al and Mn are quite similar; while Mg yields lower results in the kenomagnetite, and V, Cr, Co, Ni, Zn and Ga yield higher values.

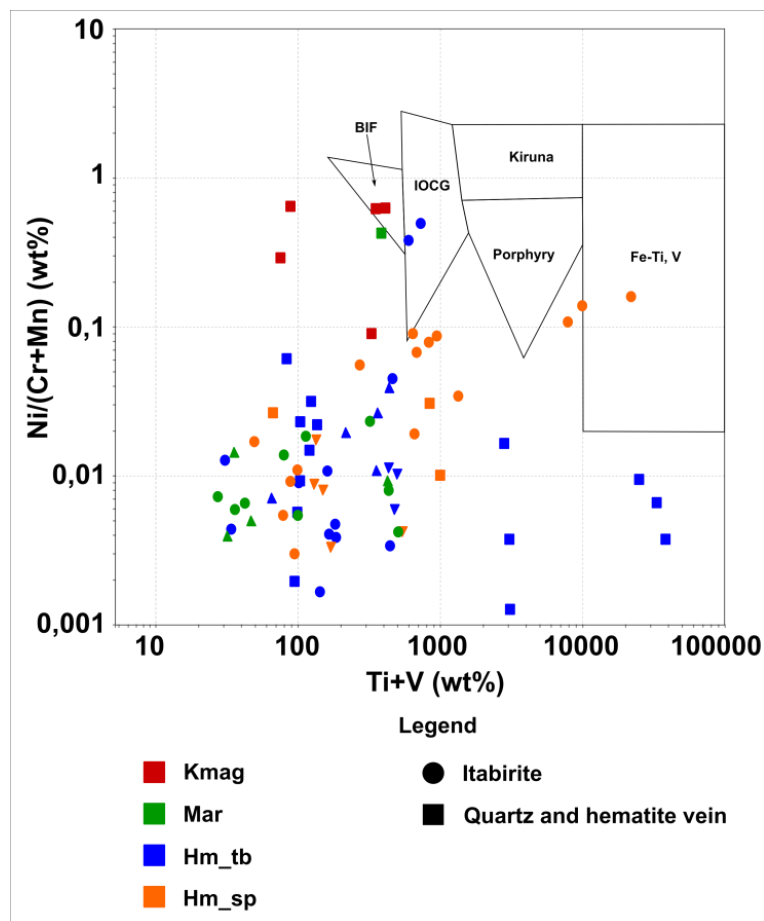


Figure 19 – Binary diagram of (Ti+V) vs (Ni/Cr+Mn) indicating correlation of the analyses with different geological contexts based on Nadoll *et al.* 2014 and Huang *et al.* 2015).

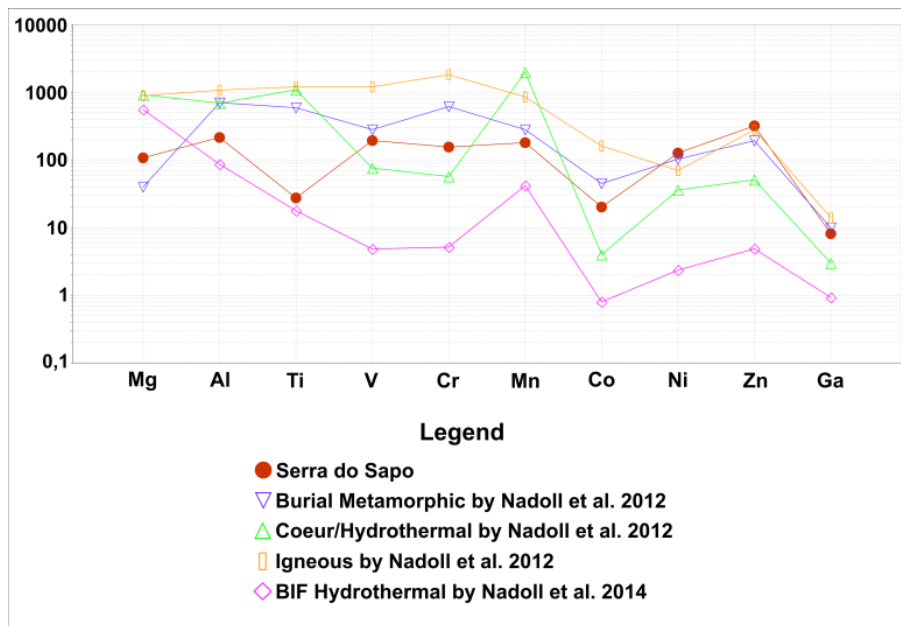


Figure 20 – Spider diagram of kenomagnetite results from the Serra do Sapo deposit compared with magnetite analyses from different geological contexts.

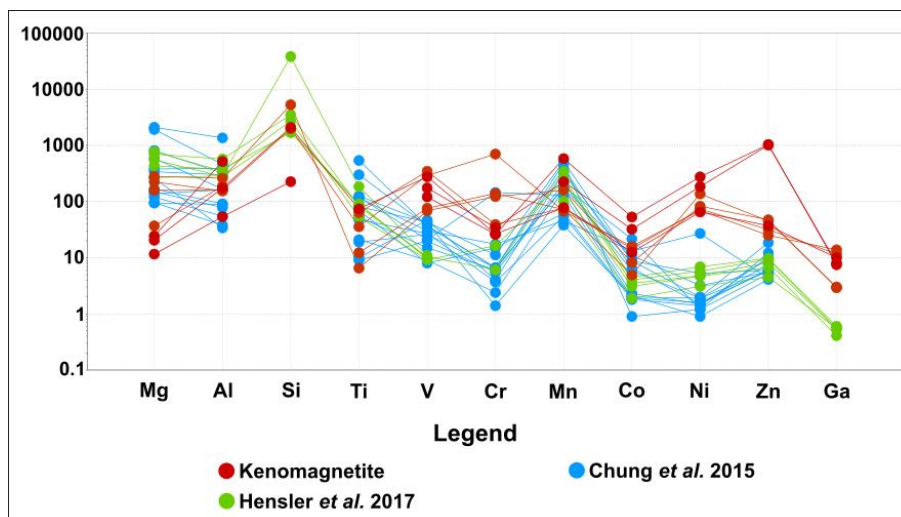


Figure 21 – Spider diagram of kenomagnetite results from the Serra do Sapo deposit compared with magnetite values from other works.

**Martite:** The oxidation process of magnetite to martite generates defective crystals with vacant sites, previously formed by  $Fe^{2+}$  (Kullerud *et al.* 1969), which can be filled by similar charge elements such as Mn, Mg, Ti, Cr, and V (Oliveira *et al.* 2015). LA-ICP-MS results show that the Mn, Mg, Cr and V contents in martite reveal depletion when compared with kenomagnetite, while only Ti exhibits enrichment.

In accordance with Dare *et al.* (2015), elements Cr, Ni, V, Co, Zn, Ti, Mg, Mn, Ga, and Sn are the most compatible with magnetite in decreasing order, which means they may substitute  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions in the magnetite crystal structure. Elements such as Ti, Al, Zr, and Nb are immobile during hydrothermal processes, while elements Ni, V, Co, Zn, Mn, and Sn show high mobility (van Baalen 1993; Nadoll *et al.* 2014; and Dare *et al.* 2014, 2015).

Therefore, depletion of Mn, Mg, Cr and V contents in martite analyses, when compared with kenomagnetite, suggests an association to their high mobility in hydrothermal processes. Cobalt and Zn, which are also mobile, deplete their content (Figure 11). According to Lima (2009), who studied Fe-bearing oxide fluid inclusions in the Serra do Sapó deposit, inclusions in granular hematite crystals/martite present high Mg, Mn, and Zn content, evidencing their mobility. Titanium, due to its low mobility, shows enrichment in martite. Content increase for immobile elements is corroborated by Al and Nb.

For REE-Y, enrichment of elements between La and Dy in the kenomagnetite → martite transition has been observed, as shown in Figure 15. As for LREE and HREE average values (Figure 11), the first shows 5-times enrichment, and slight depletion for the heavy ones. According to Ling and Liu (2002), REE-Y presents high mobility under hydrothermal conditions. Therefore, alteration fluid is likely to have had high LREE content, incorporating them to martite, whereas HREE presents a low proportion in the fluid, and due to mobility, becomes retained by the latter. This phenomenon, not observed in other mineral phases, may have been facilitated by the vacant crystalline sites present in martite.

*Tabular hematite:* Figure 11 displays mass balance calculation and shows content increase for Ti, Al, Zr and Nb during the martite to tabular hematite transition, indicating immobility of the former and consequent relative enrichment. According to van Baalen (1993), Nadoll *et al.* (2014) and Dare *et al.* (2014, 2015), these elements present hydrothermal-process immobility. However, Ni, Co and Zn, which exhibit mobile behavior (Dare *et al.* 2014, 2015), after a high content decrease in the kenomagnetite → martite transition, are practically constant (Figure 10).

Nonetheless, when observed relative to mass balance calculation (Figure 11), depletion of tabular hematite in relation to martite can be noticed. Manganese and V, differently from the other mobile elements, show low enrichment when considering the average of the phases. For Mn, this difference may be explained by the presence of outliers with high values (Figure 10), making the average results higher. The medians of this element show depletion in the values elicited between martite and tabular hematite. The discrepancy in Mn results by LA-ICP-MS may be related to fluid oxidation modification (Hensler *et al.* 2017 and Oliveira *et al.* 2015). Thus, most of the mobile elements confirm the existence of hydrothermal fluids during martite-to-tabular-hematite recrystallization, also observed in petrographic studies (see Figure 7B and Figure 7C).

The REE-Y average values show depletion for the tabular hematite phase in relation to martite, while being higher for LREE (Figure 11 and Figure 14). As regards kenomagnetite, there is low LREE enrichment and HREE depletion, though higher than those observed from kenomagnetite to martite. Thus, all of the REE-Y are likely to display mobile behavior, as shown by Ling and Liu (2002). LREE depletion, which was initially incorporated in large quantities by martite, higher than HREE depletion, apparently strengthens the correlation between the mineral crystalline structure



and incorporated element content. Furthermore, LREE enrichment of tabular hematite regarding kenomagnetite, although low, ratifies tabular-hematite and martite association and, consequently, possible evolution among the kenomagnetite, martite, and tabular hematite phases. Some tabular hematite analyses reveal behavior and content similar to martite and, others, to specular hematite, as shown in Figure 15. This indicates the likelihood of two distinct generations, one associated to tabular hematite precipitation from martite and another with similar precipitation to the quartz-and-specular-hematite veins, possibly not associated with martite.

*Specular hematite:* There is depletion in Ti, Al, and Zr average values and Nb enrichment in specular hematite in relation to tabular type. Comparing the values of specular hematite with kenomagnetite, there is enrichment of Ti, Al and Nb and depletion of Zr (Figure 11). The mass balance diagram shows Ni, V and Co enrichment and Zn and Mn depletion in relation to tabular hematite. However, when compared to kenomagnetite, all of these specular hematite elements have been depleted, corroborating their mobile behavior in hydrothermal contexts.

The REE-Y present depletion from tabular hematite to specular type, and from kenomagnetite and specular hematite, both with respect to light and heavy elements, demonstrating their mobile. HREE depletion is higher (> 10x) than LREE (2x), in relation to kenomagnetite. These characteristics, in addition to those verified by examining the other trace elements as well as via petrography, indicate hydrothermal correlation. In addition, the different behavior of enrichment and depletion in the transition martite → tabular hematite and from tabular hematite to specular hematite point out that the fluids responsible for specular type genesis feature different chemistry. Lower specular hematite REE-Y contents in relation to the other Fe mineral phases were also observed by Oliveira *et al.* (2015).

#### *Fe-bearing oxides versus Fluids*

Lima (2009) studied different Fe-bearing oxides from the Serra do Sapo deposit and performed LA-ICP-MS analyses in fluid inclusions (FI) to determine the fluid composition that is responsible for mineral genesis. Three types of hematite were classified: hematite I, which is granular, primary, unrelated to quartz and has a shape that may preserve the original crystal habit; hematite II, in tabular form; and hematite III, with later formation, specular hematite, and associated with quartz.

These results show that hematite I corresponds to the martite described in the present study. Fluid inclusion results show total homogenization temperature ( $T_{h \text{ total}}$ ) for liquid phase between 220 and 240°C. High K and Ca concentrations (> 20000 ppm) were determined, as well as Na, Mg, Mn, and Zn contents above 1000 ppm. Hematite II, possibly related to tabular hematite, could not be analyzed because it was not transparent under infrared light. Hematite III, which is associated to the specular hematite phase, revealed ( $T_{h \text{ total}}$ ) varying from 240 to 260°C. In addition, contents above 10000 ppm for K, Ca and Na and above 1000 ppm for Mg, Mn, and Zn were detected. Thus,

analyses indicated salinity values of 16-18 NaCl eq. % for hematite I and 10-12 for hematite III and higher ( $T_{h \text{ total}}$ ) for the specular hematite.

**Titanium:** Figure 12 diagrams indicate a directly proportional relationship between Ti and the other lithophile elements, Al and Si. Compared with other similar affinity elements, all of them, in general, are noted to have direct correlation with Ti. The comparative diagrams of elements Li, and V show more widespread results, although linear regression indicates direct correlation (Figure 22). Chromium, Zr, and Nb results are very close to the regression line, with specific scattered analyses, reinforcing such direct relationship. The Sb and Mo versus Ti diagrams, siderophile and chalcophile elements, respectively, show an inversely proportional relationship (Figure 23).

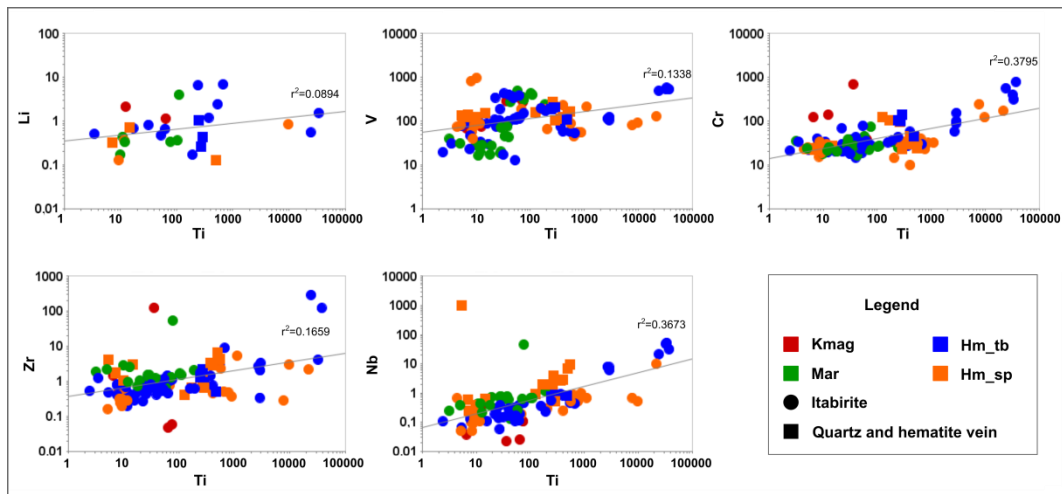


Figure 22 – Spider diagrams indicating the directly proportional correlation of Ti with other elements.

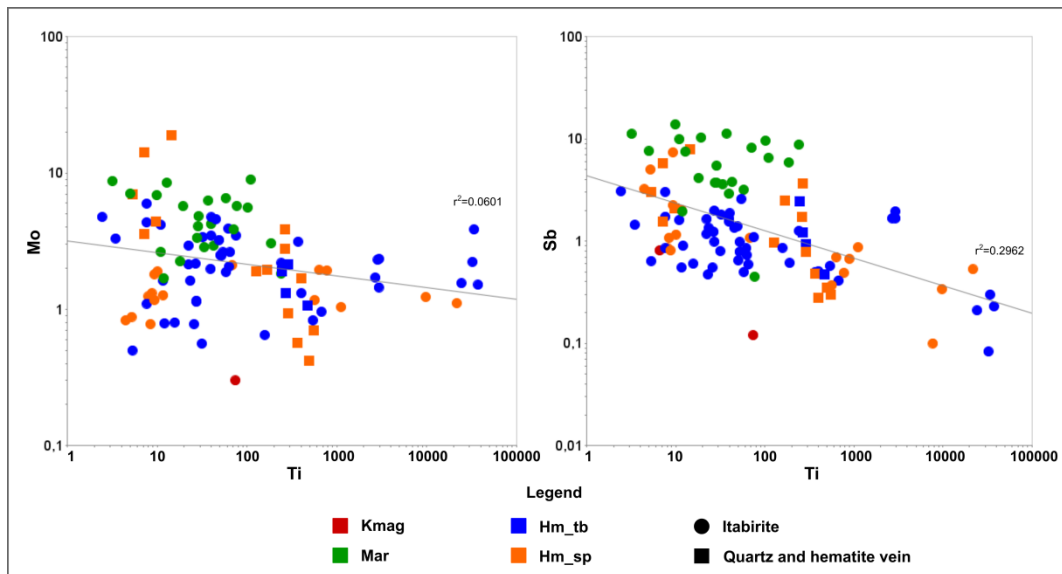


Figure 23 – Spider diagrams indicating the inversely proportional correlation of Ti with other elements.

Laser ablation ICP-MS analyses reveal high Ti levels, especially for tabular hematite (37617 ppm) and specular hematite (21715 ppm). By comparing these results with values obtained by Nadoll *et al.* (2012, 2014), Chung *et al.* (2015), Dare *et al.* (2015), Huang *et al.* (2015), Oliveira *et al.* (2015) and Hensler *et al.* (2015), it was found that, as a rule, contents above 1000 ppm are related to environments of magmatic influence (Figure 24). According to Nadoll *et al.* (2014) elements such as Ti and Al are considered immobile at submagmatic temperatures. Their incorporation in magnetite is controlled by temperature (Nielsen *et al.* 1994; Toplis and Carroll 1995) and most likely to occur under high-temperature igneous conditions. Elements such as V, Mn, and Ga are also temperature controlled (Nadoll *et al.* 2014). Lima (2009) verified temperatures between 220 and 240°C for granular hematite/martite, and between 240 and 260°C for specular hematite in fluid inclusion studies as previously shown. Thus, higher temperature fluid was found to be associated with minerals with higher Ti content. Moreover, elements Li and Sb, which indicate pegmatite-source magma, were detected in specular hematite inclusion analyses.

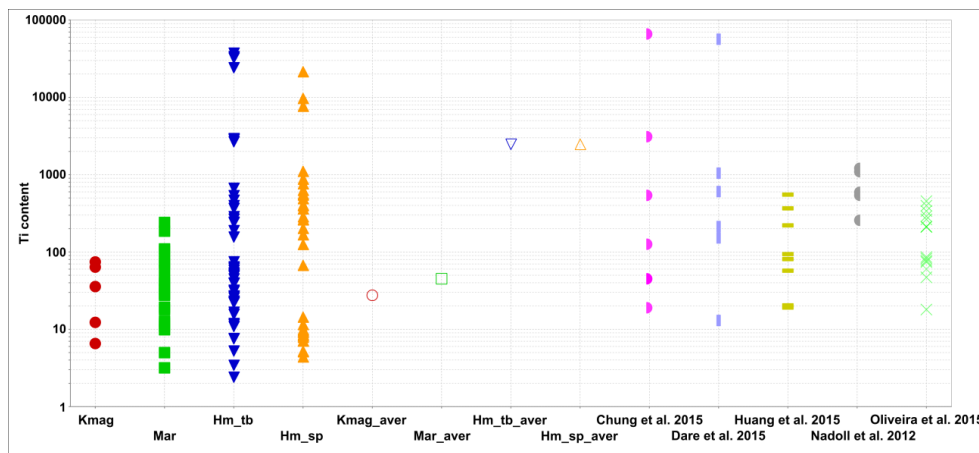


Figure 24 – Titanium distribution diagram of analyzed mineral from Serra do Sapo deposit and its averages compared with Fe-bearing oxide results by Chung *et al.* (2015), Dare *et al.* (2015), Huang *et al.* (2015), Nadoll *et al.* (2012) and Oliveira *et al.* (2015).

### *REE-Y – anomalies and ratios*

The elements REE-Y are extremely important for geochemical studies and may be used to evidence several genetic characteristics, as observed by Lottermoser (1992). Its application in mineral chemistry studies by LA-ICP-MS in hydrothermal minerals, its behavior and anomalies may indicate fluid origin and oxidation conditions (Nadoll *et al.* 2014; Hensler *et al.* 2017; Oliveira *et al.* 2015; Dare *et al.* 2014; 2015). The most used REE-Y anomalies and ratios in LA-ICP-MS Fe-bearing oxide studies are Ce, Eu, and Y anomalies in addition to  $(La/Yb)_{PAAS}$  and Y/Ho ratios.

The  $(La/Yb)_{PAAS}$  ratio results present values lower than 1 [ $(La/Yb)_{PAAS} < 1$ ], qualifying the phases as being richer in HREE than in LREE. This characteristic is common in LA-ICP-MS Fe-bearing oxide analyses from BIFs as well as in geochemical studies (Pires e Souza *et al.* 2014; Oliveira *et al.*

*al.* 2015; Hensler *et al.* 2017). The presence of  $HREE_{PAAS} > LREE_{PAAS}$  and positive Eu anomaly are interpreted as primary composition BIFs, without significant REE-Y fractionation (Aliberto 2016).

Cerium anomaly in analyses of hydrothermal mineral phases may indicate, along with Mn, the oxidation conditions in the fluid responsible for some specific mineral formation (Oliveira *et al.* 2015; Hensler *et al.* 2017). In seawater oxidizing environments, Mn precipitates as oxyhydroxides absorbing Ce. When they are in reducing environments, some of the precipitated minerals are solubilized and provide release of Ce. Figure 25 depicts the direct relationship between Ce and Mn associated with a change in the degree of fluid oxidation.

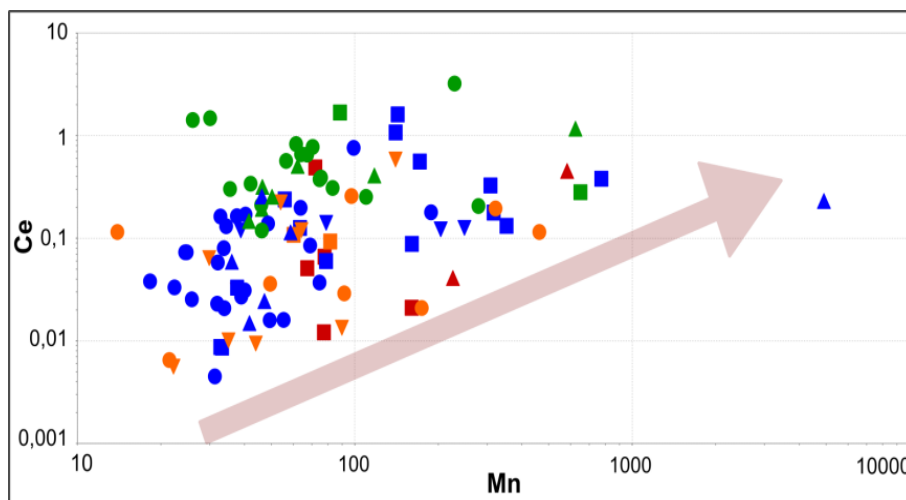


Figure 25 – Binary diagram indicating the direct relationship between Ce and Mn content.

The positive Eu anomaly, observed in all analyses, indicates its non-fractionation of during alteration. This characteristic has been observed in several mineral chemistry analyses in Fe-bearing oxides from BIFs when normalized by PAAS.

Yttrium, as well as Ce, presents positive and negative anomalies, indicating element fractionation and the mobility difference during crystallization in analyzed phases (Figure 17). Comparing the Y/Ho ratio with REE-Y sum, a progressive decrease in values is observed, in general, according to the mineral paragenetic sequence established by petrography. When associated to elements Y and Ho, the resulting ratio shows a more direct relationship with Y.

## Conclusions

The petrography studies and LA-ICP-MS analyses performed on the itabirite and quartz-and-specular-hematite veins provided a better understanding of iron oxides, aiding the definition of the mineral paragenetic sequence and its characteristics. The results obtained allowed to propose a model for the genesis of Fe-bearing oxide phases. Figure 26 shows the behavior of the mineral transitions and the possible fluid characteristics.

In this way, some important points can be highlighted:

- The mineral paragenetic sequence indicated by textural and morphological characteristics is magnetite → kenomagnetite → martite → tabular hematite → specular hematite. Tabular hematite may be related to martite crystals or to compositional bands, indicating two different generations. Specular hematite is late and mainly associated with quartz veins. These results are corroborated by LA-ICP-MS analyses;
- The main trace elements identified are Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn and Zn. Titanium enriches according to the mineral paragenetic sequence and presents the highest contents. Aluminum also has its content increased, though more discretely;
- The Ti-Al-Si ternary diagram shows a relative increase in the content of Al and, later, of Ti according to the mineral paragenetic sequence, while tabular hematite presents relatively higher values for Ti;
- Titanium presents directly proportional relationships with Li, V, Cr, Zr and Nb, which are lithophile elements, and inversely proportional relationship with Sb and Mo, which are chalcophile and siderophile, respectively;
- Laser ablation ICP-MS studies show a direct relationship between Ti mobility and the temperature of the fluids responsible for genesis, which lower temperatures (submagmatic) provide lower mobility. Minerals featuring higher total homogenization temperature (Lima 2009) are associated with higher Ti content phases. Therefore, fluids presented higher Ti content, incorporating it to precipitated minerals;
- The  $(La/Yb)_{PAAS}$  ratio results ratify that mineral phases are richer in HREE than in LREE;
- Cerium anomalies indicate changes in the fluid redox conditions, corroborated by variation of Mn content. Positive Eu anomaly indicates element non-fractionation, while the determined Y anomalies show the opposite.

A combination of mineral chemistry, WR geochemistry (Pires and Souza *et al.* 2014) and FI studies (Lima 2009) suggests an evolution and interaction of hydrothermal fluids to form Fe-bearing oxides in the Serra do Sapo deposit. By martitization occurred a relative enrichment of Ti, Al, Nb, and LREE, among others, and a depletion of Cr, Mg, and HREE. Tabular hematite crystals are enriched in Al, Ti, and Nb and depleted in Co, Ni, Zn, and REE-Y, similar to specular hematite. The Ti, Al, Zr, Nb, Ni, V, Co, Zn, and Mn contents behavior among analyzed oxides, as well as REE-Y, in general, are compatible with hydrothermal process to form oxide phases. The direct proportional relationship of Ti with others lithophile elements indicates a correlation with a hydrothermal fluid with an igneous influence. This is supported by literature data (Nielsen *et al.* 1994; Toplis and Carroll 1995; Nadoll *et al.* 2014) which present that Ti show immobility at submagmatic temperatures and a lower content of this element in Fe-bearing oxides by LA-ICP-MS. Furthermore, FI studies obtained by Lima (2009) also indicate a correspondence of higher

total homogenization temperature of fluid with higher Ti mobility. Hence, the results suggest that the defined paragenetic sequence are influenced and formed by hydrothermal fluids with temperature above submagmatic temperature.

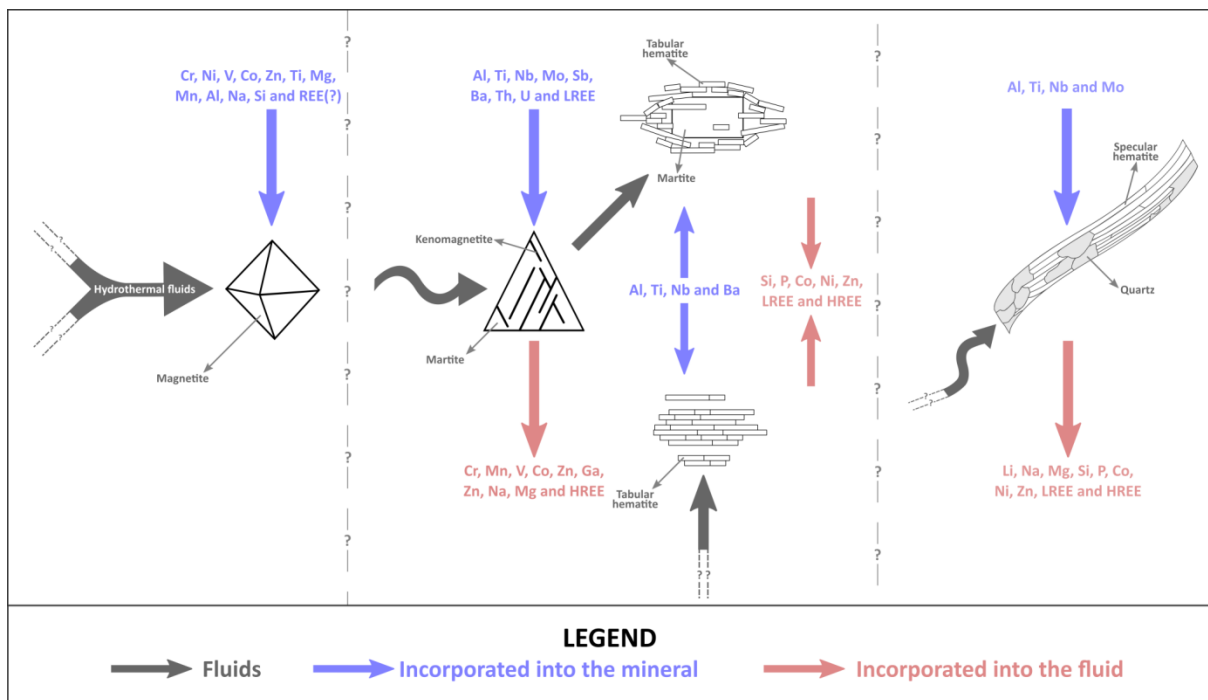


Figure 26 – Schematic illustration of Fe-bearing oxide evolution according to petrographic studies and LA-ICP-MS analyses indicating the suggested mineral paragenetic sequence and fluid relationship.

## Acknowledgments

The authors would like to thank Anglo American, especially geologists Geraldo Sarquis Dias and Fernando Prudêncio Morais, for providing us with the opportunity of studying in the Serra do Sapo deposit area as well as for logistical and financial support. We also appreciate Dr<sup>a</sup>. Sandra Andrade's support with LA-ICP-MS data acquisition and contributions by Dr<sup>a</sup>. Lucilia Aparecida Ramos de Oliveira and geologist Alex Rodrigues de Freitas.

## References

- Alibert, C. (2016). Rare earth elements in Hamersley BIF minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 184, 311-328.
- Alkmim, F. F., Marshak, S., Pedrosa-Soares, A. C., Peres, G. G., Cruz, S. C. P., & Whittington, A. (2006). Kinematic evolution of the Araçuaí-West Congo orogen in Brazil and Africa: Nutcracker tectonics during the Neoproterozoic assembly of Gondwana. *Precambrian research*, 149(1-2), 43-64.
- Almeida-Abreu, P. A., Knauer, L. G., Hartmann, M. B., Santos, G. D., Guimarães, M. L. V., Abreu, F. D., Schrank A. & Pflug, R. (1989). *Estratigrafia, faciologia e tectônica do Supergrupo*

- Espinhaço na região de Serro Conceição do Mato Dentro, Minas Gerais, Brasil. *Zentralblatt für Geologie und Palaöntologie*, Teil I, 1989, 857-873.
- Bau, M. (1996). Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123(3), 323-333.
- Bau, M., & Dulski, P. (1996). Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79(1-2), 37-55.
- Braga, F. C. S. (2012). A sequência portadora de formação ferrífera da Serra do Morro Escuro, Santa Maria de Itabira, Minas Gerais. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Belo Horizonte, 299p
- Dare, S. A., Barnes, S. J., Beaudoin, G., Méric, J., Boutroy, E., & Potvin-Doucet, C. (2014). Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators. *Mineralium Deposita*, 49(7), 785-796.
- Dare, S. A., Barnes, S. J., & Beaudoin, G. (2015). Did the massive magnetite “lava flows” of El Laco (Chile) form by magmatic or hydrothermal processes? New constraints from magnetite composition by LA-ICP-MS. *Mineralium Deposita*, 50(5), 607-617.
- Dossin T.M., (1985). Geologia e geoquímica das formações ferríferas da Serra da Serpentina, Conceição do Mato Dentro, Minas Gerais. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 140p.
- von Eschwege, W. L. (1822). *Geognostisches gemälde von brasilien und wahrscheinliches muttergestein der diamanten*. Gr. H. priv. Landes-Industrie-Compt..
- Fogaça A.C.C. (1997). *Geologia da Folha Diamantina*. In: Grossi-Sad J.H. Lobato L.M., Pedrosa-Soares A.C. & SoaresFilho B.S. (coordenadores e editores). *Projeto Espinhaço em CD-ROM (textos, mapas e anexos)*. Belo Horizonte, COMIG - Companhia Mineradora de Minas Gerais. p. 1575-1665
- Gross, G. A. (1980). A classification of iron formations based on depositional environments. *The Canadian Mineralogist*, 18(2), 215-222.
- Grossi Sad, J. H., & Vaz de Melo, M. T. (1969). Geologia do Distrito do Serro, Minas Gerais, Brasil. *Rel. DNPM/GEOSOL*, 2. Texto datilografado, Belo Horizonte, 270 p.
- Grossi-Sad J.H. & Magalhães J.M.M. (1989). Reconhecimento geológico do alto e médio vales do Rio Doce, Minas Gerais, Brasil. - *Rel. DOCEGEO/GEOSOL*, 154 pp. (inédito).
- Hensler, A. S., Hagemann, S. G., Rosière, C. A., Angerer, T., & Gilbert, S. (2015). Hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction associated with hypogene “hard” iron ore mineralisation in the Quadrilátero Ferrífero, Brazil: Implications from in-situ laser ablation ICP-MS iron oxide chemistry. *Ore Geology Reviews*, 69, 325-351.

- Hensler, A. S., Rosière, C. A., & Hagemann, S. G. (2017). Iron Oxide Mineralization at the Contact Zone Between Phyllite and Itabirite of the Pau Branco Deposit, Quadrilátero Ferrífero, Brazil— Implications for Fluid-Rock Interaction During Iron Ore Formation. *Economic Geology*, 112(4), 941-982.
- Huang, X. W., Zhou, M. F., Qiu, Y. Z., & Qi, L. (2015). In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, North China. *Ore Geology Reviews*, 65, 884-899.
- Klein, C. (2005). Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins. *American Mineralogist*, 90(10), 1473-1499.
- Knauer L. G. (1990). Evolução geológica do Pré-cambriano da porção centro-oeste da Serra do Espinhaço Meridional e metalogênese associada. Tese de Mestrado, Univ. Campinas, Campinas, S. Paulo, 298 p.
- Knauer, L. G. (2007). O Supergrupo Espinhaço em Minas Gerais: considerações sobre sua estratigrafia e seu arranjo estrutural. *Revista Geonomos*, 15(1): 81 – 90.
- Knauer L.G., & Grossi-Sad J. H. (1995). Geologia da Folha Serro, Minas Gerais. Belo Horizonte.
- Kullerud, G., Donnay, G., & Donnay, J. D. H. (1969). Omission solid solution in magnetite: Kenotetrahedral magnetite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 128(1-6), 1-17.
- Lima, T. A. F. de. (2009). Estudo de inclusões fluidas em hematitas e em quartzo associado das Formações Ferríferas da Serra do Sapo, Conceição do Mato Dentro, MG. Tese de Mestrado, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, Minas Gerais, 191p.
- Ling, Q. C., & Liu, C. Q. (2002). Behavior of the REEs and other trace elements during fluid-rock interaction related to ore-forming processes of the Yinshan transitional deposit in China. *Geochemical journal*, 36(5), 443-463.
- Lottermoser, B. G. (1992). Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geology Reviews*, 7(1), 25-41.
- McLennan, S. M. (1989). Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 21(1), 169-200.
- Nadoll, P., Mauk, J. L., Hayes, T. S., Koenig, A. E., & Box, S. E. (2012). Geochemistry of magnetite from hydrothermal ore deposits and host rocks of the Mesoproterozoic Belt Supergroup, United States. *Economic Geology*, 107(6), 1275-1292.
- Nadoll, P., Angerer, T., Mauk, J. L., French, D., & Walshe, J. (2014). The chemistry of hydrothermal magnetite: A review. *Ore Geology Reviews*, 61, 1-32.
- Oliveira, L. A. R. D., Rosière, C. A., Rios, F. J., Andrade, S., & Moraes, R. D. (2015). Chemical fingerprint of iron oxides related to iron enrichment of banded iron formation from the Cauê



- Formation-Esperança Deposit, Quadrilátero Ferrífero, Brazil: a laser ablation ICP-MS study. *Brazilian Journal of Geology*, 45(2), 193-216.
- Pedrosa-Soares, A. C., Noce, C. M., Wiedemann, C. M., & Pinto, C. P. (2001). The Araçuaí-West-Congo Orogen in Brazil: an overview of a confined orogen formed during Gondwanaland assembly. *Precambrian research*, 110(1-4), 307-323.
- Pires e Souza A. A., Figueiredo e Silva R. C., Rosière C. A., Dias G. S. & Morais, F. P. (2014). Estudos geoquímicos de itabiritos da Serra do Sapo, Espinhaço Meridional, Minas Gerais. *Revista Geonomos*, 22(2), 1-17.
- Pires e Souza A. de A. (2014). Caracterização mineralógica de itabiritos de Serra do Sapo, MG: aplicação da técnica Mineral Liberation Analyser – MLA. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Belo Horizonte, 121 p.
- Rolim, V. K., Rosière, C. A., Santos, J. O. S., & McNaughton, N. J. (2016). The Orosirian-Statherian banded iron formation-bearing sequences of the southern border of the Espinhaço Range, Southeast Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 65, 43-66.
- Rolim V.K. (2016). As formações ferríferas da região de Conceição do Mato Dentro – MG: posicionamento estratigráfico, evolução tectônica, geocronologia, características geoquímicas e gênese dos minérios. Tese de doutoramento. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 215p.
- Rosière, C. A. (1981). *Strukturelle und textuelle Untersuchungen in der Eisenerzlagerstätte'Pico de Itabira'bei Itabirito, Minas Gerais, Brasilien*. Geolog. Inst. d. Techn. Univ. Clausthal.
- Rosière, C. A., & Chemale Jr, F. (1991). Textural and structural aspects of iron ores from Iron Quadrangle, Brazil. *Sources and deposition of metals: Rotterdam, Balkema*, 485-488.
- Rosière, C. A., Sanglard, J., Sabadini Jr, R., Hensler, A. S., Hagemann, S., Santos, J. O. S., ... & Fletcher, I. (2013). Iron mineralization in the Quadrilátero Ferrífero: structural control, age and mineralchemical changes. In *12th SGA Biennial Meeting, Mineral Deposit Research for a High-Tech World, Uppsala, Annals*.
- Simonson, B. M., Chan, M. A., & Archer, A. W. (2003). Origin and evolution of large Precambrian iron formations. *Special Papers- Geological Society of America*, 231-244.
- Toplis, M. J., & Carroll, M. R. (1995). An experimental study of the influence of oxygen fugacity on Fe-Ti oxide stability, phase relations, and mineral—melt equilibria in ferro-basaltic systems. *Journal of Petrology*, 36(5), 1137-1170.
- Van Baalen, M. R. (1993). Titanium mobility in metamorphic systems: a review. *Chemical Geology*, 110(1-3), 233-249.

## ANEXO II

Amostra	115-1	115-1	115-1	115-1	115-1	115-1	115-1	115-2	115-2	115-2	115-2	115-2	115-2
Tipo de Itabirito/Veio	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF
Mineral	Hematita tabular	Hematita tabular	Kenomagnetita	Martita	Kenomagnetita	Hematita tabular	Hematita tabular	Kenomagnetita	Kenomagnetita	Kenomagnetita	Martita	Hematita tabular	Hematita tabular
Análise	Hm_tb1	Hm_tb2	Kmag1	Mar1	Kmag2	Hm_tb3	Hm_tb4	Kmag3	Kmag4	Kmag5	Mar2	Hm_tb5	Hm_tb6
Fe57	699035,94	699035,94	730672,50	699035,88	730672,44	699035,88	699035,88	722899,31	722899,31	722899,44	722899,38	672374,13	672374,13
Li7	ALD	ALD	2,14	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	1,16	ALD	0,34	ALD	ALD
Na23	45,62	8,38	25,60	58,78	30,58	21,92	21,55	370,18	1,89	10,07	0,97	21,43	1,45
Mg26	22,17	ALD	223,46	36,18	279,96	ALD	13,70	158,35	36,90	20,48	32,24	50,71	63,57
Al27	7030,75	1253,76	154,49	380,55	260,77	1907,02	1041,85	159,45	187,84	174,15	235,60	1386,31	518,97
Si29	5540,19	2081,21	ALD	3853,75	5294,75	1404,58	490,79	1994,39	ALD	2093,73	440,90	984,67	ALD
P31	159,16	ALD	ALD	ALD	ALD	52,13	38,71	30,57	ALD	ALD	ALD	47,23	ALD
Ti49	2689,96	2872,51	12,28	ALD	6,54	2956,35	2931,27	35,68	63,72	74,36	76,76	37617,36	32536,61
V51	114,99	104,86	76,01	78,32	68,58	124,42	117,37	291,94	346,24	276,46	307,29	530,90	542,56
Cr53	57,78	87,53	139,88	173,08	122,80	155,01	99,73	700,24	38,97	26,57	73,64	791,16	400,39
Mn55	352,33	53,62	72,05	650,77	160,35	316,58	171,53	67,38	77,38	77,77	88,41	142,73	63,44
Co59	0,15	ALD	4,93	5,28	8,18	0,08	0,10	15,96	14,47	12,53	15,29	0,46	1,34
Ni60	6,78	ALD	136,99	68,67	82,56	0,60	1,02	69,39	73,21	65,02	69,14	3,51	3,07
Cu63	7,25	ALD	ALD	ALD	0,78	0,77	1,36	0,42	0,30	ALD	0,21	4,84	0,89
Zn66	36,66	16,34	44,95	22,42	47,35	6,05	5,65	25,01	31,65	37,17	26,74	9,26	9,24
Ga71	4,56	4,43	3,01	ALD	2,92	3,27	2,50	13,83	11,67	9,98	12,03	5,86	7,25
As75	7,48	ALD	ALD	ALD	2,33	6,45	3,83	1,12	ALD	0,91	25,92	4,85	ALD
Sr88	0,13	ALD	ALD	0,16	0,12	0,09	0,22	0,32	0,05	ALD	0,06	0,29	0,04
Y89	0,35	0,20	1,21	0,40	0,15	0,13	0,17	5,04	0,03	0,20	2,33	7,14	0,06
Zr90	2,66	0,34	0,41	6,31	1,47	3,32	2,04	125,58	0,05	0,06	54,67	123,37	4,19
Nb93	7,97	7,67	0,33	0,22	0,04	6,66	6,09	0,02	0,03	0,11	45,68	31,87	47,19
Mo95	1,71	2,30	ALD	1,30	ALD	2,34	1,45	ALD	ALD	0,30	5,74	1,51	2,23
Pd105	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Sb121	1,68	ALD	ALD	ALD	0,81	1,68	1,96	ALD	ALD	0,12	0,45	0,23	0,08
Cs133	ALD	0,08	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,05	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Ba137	0,84	ALD	0,81	ALD	0,88	0,95	1,13	0,25	0,34	ALD	0,36	2,42	ALD
La139	0,02	ALD	0,16	ALD	0,04	0,06	0,28	0,02	0,01	0,01	0,88	0,50	0,08
Ce140	0,13	ALD	0,49	0,28	0,02	0,18	0,56	0,05	0,01	0,07	1,68	1,61	0,13
Pr141	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,08	ALD	ALD	ALD	0,23	0,15	ALD

Amostra	115-1	115-1	115-1	115-1	115-1	115-1	115-1	115-2	115-2	115-2	115-2	115-2	115-2
Tipo de Itabirito/Veio	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF
Mineral	Hematita tabular	Hematita tabular	Kenomagnetita	Martita	Kenomagnetita	Hematita tabular	Hematita tabular	Kenomagnetita	Kenomagnetita	Kenomagnetita	Martita	Hematita tabular	Hematita tabular
Análise	Hm_tb1	Hm_tb2	Kmag1	Mar1	Kmag2	Hm_tb3	Hm_tb4	Kmag3	Kmag4	Kmag5	Mar2	Hm_tb5	Hm_tb6
Nd144	ALD	ALD	ALD	0,42	0,22	ALD	0,30	0,05	0,02	0,05	0,54	0,48	ALD
Sm147	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,06	ALD	0,09	0,52	0,06	ALD
Eu153	ALD	ALD	0,08	ALD	ALD	0,03	0,03	ALD	ALD	ALD	0,11	0,08	ALD
Gd156	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,06	0,11	0,15	ALD	ALD	0,35	0,48	ALD
Tb159	ALD	ALD	ALD	0,06	0,01	0,01	0,01	0,03	ALD	0,01	0,04	0,09	0,02
Dy161	ALD	ALD	ALD	0,16	ALD	0,03	0,12	0,54	0,02	ALD	0,43	0,99	ALD
Ho165	ALD	ALD	ALD	ALD	0,02	ALD	0,02	0,15	ALD	ALD	0,08	0,15	ALD
Er166	0,04	ALD	0,40	0,12	0,03	0,04	0,03	0,18	ALD	0,01	0,05	0,07	ALD
Tm169	0,02	ALD	ALD	0,03	ALD	ALD	ALD	1,41	ALD	0,07	0,30	1,22	ALD
Yb173	0,11	0,27	ALD	ALD	ALD	ALD	0,05	0,23	ALD	ALD	0,05	0,17	ALD
Lu175	0,02	ALD	0,17	ALD	0,03	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Pt195	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,03	ALD	ALD	0,04	0,03	ALD
Au197	ALD	ALD	0,26	ALD	ALD	ALD	ALD	0,47	0,60	0,58	1,24	2,19	0,30
Pb208	0,55	ALD	ALD	2,47	0,72	0,69	1,65	0,03	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Bi209	0,06	ALD	0,20	ALD	0,09	0,04	0,12	1,18	0,01	ALD	3,56	5,26	0,38
Th232	1,22	0,09	0,23	8,36	0,078	1,08	1,42	3,04	0,08	0,05	3,67	4,98	0,20
U238	3,05	0,26	0,12	18,18	0,20	1,27	2,48	0,18	ALD	0,01	0,05	0,07	ALD
Y/Ho	-	-	-	-	7,40	-	7,80	33,38	-	-	30,26	48,90	-
Som,REE	1,76	0,47	2,52	1,48	0,53	0,52	1,76	8,74	0,11	0,55	7,90	13,61	0,31
Som,LREE	0,15	ALD	0,74	0,70	0,29	0,32	1,36	0,32	0,05	0,22	4,31	3,37	0,20
Som,HREE	0,54	0,47	1,78	0,77	0,24	0,20	0,41	8,41	0,07	0,33	3,59	10,25	0,11
Ce/Ce*	-	-	-	-	-	-	0,87	-	-	-	0,85	1,43	-
Eu/Eu*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,16	4,49	-
Y/Y*	-	-	-	-	-	-	2,64	1,39	-	-	1,02	1,47	-
(La/Sm) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	-	-	-	-	2,49	-	2,08	0,25	0,69	-
(La/Yb) <sub>PAAS</sub>	1,23	-	-	-	-	-	4,46	0,99	-	1,45	1,41	0,32	-
(Sm/Yb) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	-	-	-	-	0,40	-	0,70	5,72	0,46	-

Amostra	115-2	115-2	115-3(7)	115-3(7)	115-3(7)	115-3(7)	115-3(7)	115-3(7)	115-7	115-7	115-7	115-7	115-7
Tipo de Itabirito/Veio	ITSF	ITSF	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT
Mineral	Hematita tabular	Hematita tabular	Martita	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Martita	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Hematita tabular	Hematita tabular
Análise	Hm_tb7	Hm_tb8	Mar3	Hm_tb9	Hm_tb10	Hm_tb11	Mar4	Hm_sp1	Hm_sp2	Hm_sp3	Hm_sp4	Hm_tb12	Hm_tb13
Fe57	672374,13	672374,13	699035,63	699035,75	699035,75	699035,69	699035,69	699035,69	699035,75	699035,75	707353,00	699035,69	699035,75
Li7	0,55	1,56	ALD	0,68	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	6,96	2,46
Na23	16,87	ALD	8,84	9,06	ALD	3,04	7,73	13,38	ALD	ALD	5,61	4,90	3,44
Mg26	40,89	52,15	45,87	ALD	ALD	ALD	127,81	55,75	ALD	ALD	ALD	2205,73	640,91
Al27	1744,33	467,22	278,07	371,21	266,87	293,18	358,03	235,12	508,86	418,15	319,57	2324,76	1091,46
Si29	560,72	ALD	401,54	ALD	ALD	ALD	919,32	ALD	ALD	ALD	ALD	1689,49	3827,32
P31	262,13	ALD	ALD	ALD	ALD	34,00	24,36	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Ti49	24380,96	33938,08	33,36	16,79	ALD	12,00	39,52	21714,62	635,19	887,12	771,52	672,38	539,71
V51	496,80	576,39	45,97	30,20	31,72	33,39	43,09	129,05	44,70	55,02	56,81	53,46	57,32
Cr53	569,52	316,70	20,53	20,34	18,92	19,30	20,44	171,02	39,95	31,80	23,10	29,86	27,83
Mn55	140,31	58,75	30,08	38,16	24,45	33,70	26,05	462,71	31,92	45,28	49,52	188,32	99,03
Co59	0,93	2,32	0,05	ALD	ALD	ALD	ALD	24,22	1,15	1,55	1,26	12,11	5,30
Ni60	6,73	ALD	0,70	ALD	ALD	ALD	ALD	101,34	4,86	6,71	5,74	108,22	48,42
Cu63	11,80	ALD	0,79	1,48	ALD	0,26	0,74	2,19	ALD	ALD	0,17	1,25	1,51
Zn66	16,42	14,74	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	21,01	5,41	ALD	2,49	31,98	12,61
Ga71	5,78	5,95	1,14	0,95	1,02	0,49	1,00	1,48	2,69	3,51	2,48	1,91	1,75
As75	6,84	ALD	9,66	ALD	6,10	1,00	11,92	3,32	ALD	ALD	3,91	ALD	1,77
Sr88	0,16	ALD	0,09	0,19	0,28	ALD	0,34	0,24	ALD	ALD	ALD	0,09	0,10
Y89	15,64	ALD	1,51	ALD	ALD	0,05	2,55	0,63	ALD	ALD	0,03	0,26	0,26
Zr90	295,53	ALD	0,69	0,45	ALD	0,46	0,98	2,16	0,51	0,37	0,49	8,93	2,86
Nb93	21,11	53,05	0,62	ALD	ALD	0,17	0,60	9,77	0,84	0,99	0,52	0,43	0,47
Mo95	1,55	3,85	2,86	ALD	ALD	0,79	4,21	1,11	1,94	ALD	1,93	0,96	0,83
Pd105	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Sb121	0,21	0,30	3,60	ALD	0,24	0,90	2,90	0,53	0,70	0,67	0,49	0,41	0,57
Cs133	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,06	0,05	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Ba137	0,24	ALD	2,63	ALD	0,50	0,28	3,61	1,71	ALD	ALD	ALD	ALD	1,12
La139	0,18	ALD	0,97	ALD	ALD	0,04	0,79	0,12	ALD	ALD	0,02	0,05	0,53
Ce140	1,08	ALD	1,48	ALD	0,07	0,08	1,42	0,12	ALD	ALD	0,04	0,18	0,76
Pr141	0,07	ALD	0,13	ALD	0,08	0,01	0,14	ALD	0,02	ALD	0,01	ALD	0,06
Nd144	0,45	ALD	0,97	ALD	0,36	ALD2	0,65	0,05	ALD	ALD	ALD	0,23	0,32
Sm147	0,37	ALD	0,25	ALD	ALD	ALD	0,07	0,06	ALD	ALD	ALD	ALD	0,07
Eu153	0,15	ALD	0,09	0,05	0,10	ALD	0,09	ALD	ALD	0,04	ALD	ALD	ALD
Gd156	0,81	ALD	0,18	ALD	ALD	ALD	0,22	0,10	ALD	ALD	0,05	ALD	ALD

Amostra	115-2	115-2	115-3(7)	115-3(7)	115-3(7)	115-3(7)	115-3(7)	115-7	115-7	115-7	115-7	115-7	115-7
Tipo de Itabirito/Veio	ITSF	ITSF	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT
Mineral	Hematita tabular	Hematita tabular	Martita	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Martita	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Hematita tabular	Hematita tabular
Análise	Hm_tb7	Hm_tb8	Mar3	Hm_tb9	Hm_tb10	Hm_tb11	Mar4	Hm_sp1	Hm_sp2	Hm_sp3	Hm_sp4	Hm_tb12	Hm_tb13
Tb159	0,21	ALD	0,03	ALD	ALD	ALD	0,06	ALD	ALD	ALD	0,01	ALD	0,03
Dy161	1,80	0,30	0,34	ALD	ALD	ALD	0,27	ALD	ALD	ALD	ALD	0,13	0,12
Ho165	0,47	ALD	0,07	ALD	ALD	ALD	0,05	0,03	ALD	ALD	ALD	0,02	0,01
Er166	1,34	ALD	0,18	0,03	ALD	ALD	0,25	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,06
Tm169	0,27	0,04	0,05	ALD	ALD	ALD	0,04	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Yb173	3,11	ALD	0,28	ALD	ALD	ALD	0,52	0,07	ALD	ALD	0,06	0,12	0,08
Lu175	0,48	ALD	0,03	ALD	0,06	0,01	0,09	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Pt195	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,17	0,29	ALD	ALD	0,05
Au197	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,05	0,03	ALD	0,09	ALD	0,03	ALD	ALD
Pb208	1,79	ALD	3,80	0,46	0,52	0,32	3,75	4,28	0,60	ALD	1,18	0,76	2,16
Bi209	0,33	0,16	0,03	ALD	ALD	0,03	0,14	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD	0,03
Th232	5,78	ALD	0,23	ALD	0,06	ALD	0,11	0,69	0,04	ALD	0,10	0,17	0,34
U238	9,91	ALD	10,79	0,27	0,20	0,34	12,10	1,96	0,55	0,08	0,26	0,23	0,09
Y/Ho	33,28	-	20,41	-	-	-	53,13	23,33	-	-	-	11,09	20,08
Som,REE	26,42	0,34	6,55	0,08	0,61	0,18	7,21	1,18	0,02	0,04	0,22	0,98	2,30
Som,LREE	3,11	ALD	4,07	0,05	0,61	0,12	3,38	0,45	0,02	0,04	0,12	0,46	1,74
Som,HREE	23,31	0,34	2,49	0,03	ALD	0,06	3,83	0,73	ALD	ALD	0,10	0,53	0,56
Ce/Ce*	0,21	-	0,93	-	2,05	-	0,84	-	-	-	1,22	-	2,22
Eu/Eu*	0,33	-	1,87	-	-	-	2,77	-	-	-	-	-	-
Y/Y*	1,35	-	0,76	-	-	-	1,77	-	-	-	-	3,70	5,02
(La/Sm) <sub>PAAS</sub>	0,70	-	0,56	-	-	-	2,10	2,82	-	-	-	-	1,10
(La/Yb) <sub>PAAS</sub>	0,42	-	0,26	-	-	-	1,46	1,33	-	-	2,86	0,29	0,51
(Sm/Yb) <sub>PAAS</sub>	0,59	-	0,46	-	-	-	0,69	0,47	-	-	-	-	0,47

Amostra	115-7	115-7	115-7	115-7	115-7	115-7	115-7	115-7	115-7	144-7	144-7	144-7	144-7	144-7
Tipo de Itabirito/Veio	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	ITF	ITF	ITF	ITF	ITF
Mineral	Especularita	Especularita	Especularita	Hematita tabular	Hematita tabular	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Martita	Martita	Martita	Especularita	Kenomaghetita
Análise	Hm_sp5	Hm_sp6	Hm_sp7	Hm_tb14	Hm_tb15	Hm_sp8	Hm_sp9	Hm_sp10	Mar5	Mar6	Mar7	Hm_sp11	Kmag6	
Fe57	699035,69	699035,69	699035,75	699035,69	699035,75	699035,75	699035,75	699035,75	700357,00	700357,13	700357,13	707352,94	715126,00	
Li7	0,85	ALD	ALD	1,21	ALD	ALD	ALD	ALD	0,57	ALD	ALD	ALD	0,56	
Na23	36,63	ALD	ALD	ALD	2,34	0,83	3,47	9,63	66,62	5,47	6,59	1,01	13,37	
Mg26	12,41	3,22	ALD	16,53	21,25	ALD	ALD	92,17	27,11	36,80	20,98	ALD	11,60	
Al27	312,50	151,01	344,08	467,84	424,78	413,26	399,68	192,30	586,23	370,42	504,40	424,75	53,77	
Si29	ALD	1956,23	1208,67	ALD	566,21	ALD	ALD	ALD	818,18	1946,84	1223,52	ALD	226,20	
P31	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	223,19	156,47	ALD	ALD	ALD	
Ti49	9815,68	410,12	204,43	369,42	401,64	568,12	1117,71	7766,84	ALD	240,77	186,06	67,92	ALD	
V51	91,33	229,88	66,47	74,45	58,44	88,28	214,99	80,46	159,88	257,57	237,76	190,59	175,09	
Cr53	121,45	9,88	14,32	27,82	56,96	31,01	32,19	246,52	31,97	24,94	33,92	28,19	34,34	
Mn55	321,58	13,93	35,87	37,57	32,77	91,60	97,25	174,24	624,39	62,23	46,22	30,18	225,75	
Co59	14,95	0,25	0,50	0,54	0,60	1,15	1,78	10,66	79,15	0,06	ALD	ALD	32,10	
Ni60	61,52	2,15	2,79	ALD	4,04	2,35	4,45	45,49	136,92	ALD	0,75	ALD	185,03	
Cu63	2,73	ALD	ALD	0,68	0,71	0,63	0,33	0,35	8,67	2,35	4,46	0,15	1,20	
Zn66	20,27	ALD	ALD	6,46	ALD	ALD	ALD	10,65	728,49	5,10	5,00	ALD	1014,45	
Ga71	2,04	2,23	2,39	3,87	2,44	2,38	2,22	1,16	8,49	3,39	3,17	2,10	8,04	
As75	2,81	0,77	ALD	ALD	2,98	ALD	0,61	1,92	14,76	19,25	8,30	ALD	ALD	
Sr88	0,52	ALD	0,09	0,07	0,87	0,05	0,03	0,11	0,37	1,43	0,13	0,02	0,08	
Y89	0,33	ALD	0,04	0,11	0,25	0,03	0,06	0,02	3,91	1,09	0,30	0,03	ALD	
Zr90	2,99	0,46	ALD	1,44	0,76	2,36	5,35	0,28	4,62	1,45	2,05	0,76	ALD	
Nb93	0,52	0,25	0,30	0,92	0,83	0,52	0,68	0,69	0,11	1,17	1,19	0,19	ALD	
Mo95	1,23	ALD	ALD	3,14	1,31	1,17	1,04	ALD	0,38	1,83	3,06	2,11	ALD	
Pd105	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,03	ALD	ALD	
Sb121	0,34	ALD	ALD	0,50	0,51	0,37	0,87	0,10	6,09	8,77	5,90	1,08	0,07	
Cs133	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,03	ALD	0,04	ALD	0,02	0,02	
Ba137	1,26	ALD	ALD	0,25	8,31	ALD	ALD	0,72	4,57	4,71	0,62	0,10	0,59	
La139	0,25	ALD	ALD	0,21	0,16	ALD	0,60	0,01	0,16	0,26	0,06	0,01	ALD	
Ce140	0,20	0,12	ALD	0,16	0,16	0,03	0,26	0,02	1,17	0,51	0,19	ALD	0,04	
Pr141	ALD	0,05	ALD	0,12	0,04	ALD	ALD	ALD	0,06	0,05	ALD	ALD	ALD	
Nd144	0,14	ALD	0,19	0,19	ALD	ALD	ALD	ALD	0,27	0,31	0,09	ALD	ALD	
Sm147	ALD	ALD	ALD	0,29	0,06	ALD	ALD	ALD	0,08	ALD	0,18	ALD	ALD	
Eu153	ALD	0,03	ALD	0,03	ALD	ALD	ALD	ALD	0,05	0,08	ALD	ALD	ALD	
Gd156	0,03	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,15	0,16	0,06	ALD	ALD	

Amostra	115-7	115-7	115-7	115-7	115-7	115-7	115-7	115-7	115-7	144-7	144-7	144-7	144-7	144-7
Tipo de Itabirito/Veio	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	ITF	ITF	ITF	ITF	ITF
Mineral	Especularita	Especularita	Especularita	Hematita tabular	Hematita tabular	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Martita	Martita	Martita	Especularita	Kenomagnetita
Análise	Hm_sp5	Hm_sp6	Hm_sp7	Hm_tb14	Hm_tb15	Hm_sp8	Hm_sp9	Hm_sp10	Mar5	Mar6	Mar7	Hm_sp11	Kmag6	
Tb159	ALD	0,02	0,02	0,05	0,02	ALD	ALD	ALD	0,02	0,02	0,02	ALD	ALD	
Dy161	ALD	ALD	ALD	ALD	0,07	ALD	ALD	ALD	0,23	0,12	ALD	ALD	ALD	
Ho165	ALD	ALD	0,02	0,06	ALD	0,01	ALD	0,01	0,11	0,03	0,01	ALD	ALD	
Er166	ALD	0,04	0,04	ALD	0,04	ALD	ALD	ALD	0,40	ALD	0,03	ALD	ALD	
Tm169	0,02	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,11	0,02	0,01	ALD	ALD	
Yb173	ALD	ALD	0,23	ALD	ALD	ALD	ALD	0,02	0,55	ALD	ALD	0,08	ALD	
Lu175	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	
Pt195	0,14	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,07	0,01	ALD	
Au197	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	
Pb208	12,41	0,46	0,61	1,51	3,77	0,16	1,16	1,79	38,11	20,30	7,38	0,24	4,44	
Bi209	ALD	ALD	0,07	ALD	0,08	ALD	0,09	ALD	0,24	0,54	0,12	0,02	ALD	
Th232	0,57	ALD	0,04	0,10	0,37	0,02	0,15	0,02	0,38	0,34	0,23	0,01	0,03	
U238	0,78	0,39	0,31	0,18	1,59	0,12	0,68	0,18	12,35	10,16	3,41	0,03	0,19	
Y/Ho	-	-	2,28	1,84	-	2,27	-	1,98	36,89	32,06	23,08	-	-	
Som,REE	0,96	0,24	0,53	1,22	0,80	0,07	0,92	0,09	7,26	2,66	0,97	0,13	0,04	
Som,LREE	0,62	0,19	0,19	1,00	0,43	0,03	0,86	0,03	1,95	1,37	0,59	0,01	0,04	
Som,HREE	0,34	0,05	0,34	0,22	0,38	0,04	0,06	0,06	5,31	1,29	0,38	0,12	ALD	
Ce/Ce*	-	-	-	0,77	0,57	-	-	-	0,26	1,00	-	-	-	
Eu/Eu*	-	-	-	-	-	-	-	-	1,94	-	-	-	-	
Y/Y*	-	-	-	-	-	-	-	0,99	0,44	1,45	-	-	-	
(La/Sm) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	1,05	3,80	-	-	-	2,82	-	0,52	-	-	
(La/Yb) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	-	-	-	-	0,31	2,13	-	-	0,72	-	
(Sm/Yb) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	0,76	-	-	-	-	

Amostra	144-7	144-7	144-8	144-8	144-8	144-8	144-8	144-8	144-8	144-8	152-1	152-1	152-1	152-1
Tipo de Itabirito/Veio	ITF	ITF	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	IT	IT	IT	IT
Mineral	Kenomagnetita	Hematita tabular	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular
Análise	Kmag7	Hm_tb16	Hm_sp12	Hm_sp13	Hm_sp14	Hm_sp15	Hm_tb17	Hm_tb18	Hm_tb19	Hm_tb20	Hm_tb21	Hm_tb22	Hm_tb23	
Fe57	715126,00	707352,88	699035,69	699035,63	699035,63	699035,69	699035,63	699035,63	699035,63	699580,06	69958ALD	69958ALD	699579,94	
Li7	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	1,03	0,26	0,44	ALD	ALD	ALD	ALD	
Na23	168,56	28,05	12,57	1,86	ALD	2,21	19,69	6,91	3,65	6,56	11,43	1,78	7,23	
Mg26	24,38	ALD	ALD	4,68	3,23	ALD	9,60	7,55	ALD	6,87	22,59	ALD	5,41	
Al27	516,19	410,67	370,21	497,60	476,00	346,30	820,59	1081,03	1153,09	509,05	388,72	414,96	384,23	
Si29	ALD	363,47	ALD	ALD	ALD	ALD	379,28	288,17	304,84	ALD	789,47	144,49	456,92	
P31	606,41	25,60	ALD	ALD	ALD	ALD	47,38	28,66	ALD	17,89	ALD	ALD	16,92	
Ti49	ALD	75,28	266,22	263,31	168,97	126,60	245,02	268,65	289,04	50,19	61,95	64,83	51,92	
V51	121,18	150,29	214,73	275,42	191,82	161,86	185,94	205,23	205,37	114,78	111,74	119,82	108,50	
Cr53	26,02	28,45	33,44	95,39	105,44	121,49	106,07	101,82	138,45	21,96	24,38	26,18	18,97	
Mn55	582,60	36,03	29,86	64,20	22,02	89,85	204,05	248,47	78,83	49,34	63,75	74,60	48,66	
Co59	53,10	0,14	0,10	0,16	ALD	0,05	1,15	0,14	ALD	0,06	0,07	0,09	0,07	
Ni60	275,41	ALD	ALD	0,68	ALD	ALD	3,54	2,10	2,25	0,29	ALD	0,39	0,73	
Cu63	8,85	1,22	0,23	0,46	0,11	0,27	1,18	2,85	3,17	0,94	1,05	0,57	0,55	
Zn66	1038,42	ALD	ALD	ALD	ALD	3,71	6,06	5,35	4,11	1,86	2,60	ALD	ALD	
Ga71	7,50	2,17	2,80	3,30	2,76	2,12	3,82	2,83	2,96	0,89	1,40	1,52	1,12	
As75	20,81	ALD	2,66	ALD	ALD	0,51	1,19	2,85	0,70	0,47	6,31	ALD	2,44	
Sr88	0,14	0,10	0,15	0,04	ALD	0,02	0,07	0,09	0,14	0,07	0,20	0,05	0,08	
Y89	2,23	0,22	0,02	0,08	ALD	0,04	0,32	0,29	0,02	0,02	0,21	0,09	0,11	
Zr90	1,41	1,12	1,08	1,01	0,67	0,40	1,33	2,16	0,97	1,04	1,48	1,01	0,90	
Nb93	ALD	0,45	3,87	1,90	1,91	0,94	0,78	0,71	0,85	0,20	0,39	0,19	0,31	
Mo95	0,20	3,48	3,87	2,79	1,96	1,91	1,89	1,31	2,13	2,49	3,90	2,62	2,48	
Pd105	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,13	ALD	ALD	0,04	ALD	ALD	0,03	
Sb121	1,16	1,10	3,68	1,74	2,48	0,96	2,45	1,21	0,93	0,65	0,85	0,59	0,79	
Cs133	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,02	ALD	ALD	
Ba137	1,23	0,37	ALD	0,38	ALD	0,40	0,72	1,00	2,07	0,21	0,59	0,41	0,50	
La139	ALD	0,02	ALD	0,04	ALD	ALD	0,03	0,02	ALD	0,01	0,14	0,01	0,04	
Ce140	0,45	0,06	0,06	0,12	ALD	0,01	0,12	0,13	0,14	0,02	0,20	0,04	0,14	
Pr141	0,03	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,03	ALD	0,02	ALD	ALD	
Nd144	0,06	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,13	ALD	0,08	
Sm147	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,08	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	
Eu153	0,02	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	ALD	0,02	ALD	ALD	0,03	ALD	0,02	
Gd156	0,05	0,04	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,06	ALD	0,05	ALD	ALD	



Amostra	144-7	144-7	144-8	144-8	144-8	144-8	144-8	144-8	144-8	144-8	152-1	152-1	152-1	152-1
Tipo de Itabirito/Veio	ITF	ITF	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	IT	IT	IT	IT
Mineral	Kenomagnetita	Hematita tabular	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular
Análise	Kmag7	Hm_tb16	Hm_sp12	Hm_sp13	Hm_sp14	Hm_sp15	Hm_tb17	Hm_tb18	Hm_tb19	Hm_tb20	Hm_tb21	Hm_tb22	Hm_tb23	
Tb159	0,03	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	
Dy161	0,22	ALD	0,04	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,06	0,02	ALD	
Ho165	0,08	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	ALD	ALD	
Er166	0,26	0,03	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,04	ALD	ALD	
Tm169	0,07	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	ALD	0,03	0,01	0,01	0,01	ALD	
Yb173	0,65	0,04	ALD	0,05	0,03	ALD	ALD	ALD	0,07	ALD	0,16	ALD	ALD	
Lu175	0,11	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	0,02	ALD	ALD	
Pt195	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	
Au197	ALD	ALD	ALD	0,03	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,04	ALD	
Pb208	0,56	2,38	1,49	0,98	0,24	0,38	2,77	3,71	2,21	0,89	3,31	1,07	1,36	
Bi209	0,20	0,07	ALD	0,10	ALD	ALD	ALD	ALD	0,04	0,01	0,04	0,04	ALD	
Th232	0,03	ALD	0,13	0,12	ALD	ALD	0,24	0,06	0,08	0,03	0,04	ALD	0,04	
U238	4,70	0,61	0,38	0,35	0,23	0,34	1,21	0,88	0,46	0,13	1,91	0,23	1,03	
Y/Ho	29,73	-	-	-	ALD	-	-	-	-	-	18,58	-	-	
Som,REE	4,25	0,41	0,12	0,30	0,04	0,07	0,50	0,53	0,35	0,07	1,07	0,17	0,39	
Som,LREE	0,61	0,12	0,06	0,16	ALD	0,03	0,16	0,24	0,23	0,03	0,57	0,05	0,28	
Som,HREE	3,65	0,29	0,06	0,14	0,03	0,04	0,34	0,29	0,13	0,04	0,50	0,12	0,11	
Ce/Ce*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,65	0,78	-	-	
Eu/Eu*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Y/Y*	1,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,41	-	-	
(La/Sm) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	-	-	-	-	2,93	-	-	-	-	-	
(La/Yb) <sub>PAAS</sub>	-	4,34	-	0,68	0,98	-	-	-	-	-	0,66	-	-	
(Sm/Yb) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Amostra	152-1	152-4	152-4	152-4	152-4	152-4	152-4	152-4	195-3	195-3	195-3	195-3	195-3	195-3
Tipo de Itabirito/Veio	IT	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF
Mineral	Hematita tabular	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Hematita tabular	Especularita	Especularita	Hematita tabular	Especularita	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular
Análise	Hm_tb24	Hm_sp16	Hm_sp17	Hm_sp18	Hm_sp19	Hm_tb25	Hm_sp20	Hm_sp21	Hm_tb26	Hm_sp22	Hm_tb27	Hm_tb28	Hm_tb29	
Fe57	699579,94	699035,69	699035,75	699035,75	699035,75	699035,75	699035,81	691806,94	691806,88	691806,81	691806,88	691806,88	691806,75	
Li7	ALD	ALD	0,13	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	
Na23	2,58	ALD	1,20	ALD	54,82	3,93	1,57	1,46	ALD	ALD	ALD	4,54	13,20	
Mg26	ALD	ALD	4,10	ALD	5,73	53,84	ALD	ALD	ALD	33,26	ALD	ALD	ALD	
Al27	545,39	330,20	415,78	294,43	542,85	390,39	465,60	591,17	427,05	706,08	420,81	689,16	449,62	
Si29	140,89	ALD	ALD	ALD	ALD	367,17	ALD	495,45	ALD	ALD	179,28	671,81	ALD	
P31	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	24,21	ALD	ALD	ALD	
Ti49	58,39	365,44	495,35	551,76	402,14	471,29	288,81	10,05	22,84	7,99	11,61	25,70	26,69	
V51	123,63	116,08	135,25	168,13	122,03	109,94	103,38	984,70	100,39	831,27	91,78	94,32	84,02	
Cr53	41,62	29,16	43,60	23,77	45,14	45,87	23,29	22,31	20,15	33,19	22,58	24,65	25,30	
Mn55	55,38	39,11	35,44	43,96	37,52	38,82	29,65	81,53	36,38	60,18	33,21	78,75	49,31	
Co59	0,16	ALD	ALD	0,09	0,09	ALD	0,03	0,23	0,73	0,48	0,12	0,16	ALD	
Ni60	0,46	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	1,05	1,79	2,87	1,29	1,54	ALD	
Cu63	0,89	ALD	ALD	0,19	1,00	ALD	0,35	0,24	ALD	0,18	ALD	0,63	ALD	
Zn66	ALD	ALD	ALD	ALD	3,01	ALD	ALD	ALD	ALD	2,39	ALD	2,57	ALD	
Ga71	1,13	1,64	2,96	2,12	1,70	1,88	1,26	2,69	2,58	2,25	1,38	1,28	1,65	
As75	0,47	ALD	ALD	1,12	7,94	1,49	0,68	1,32	ALD	ALD	ALD	1,20	ALD	
Sr88	0,04	ALD	0,05	ALD	0,76	0,09	ALD	ALD	ALD	0,05	ALD	0,03	0,30	
Y89	ALD	0,03	0,01	ALD	0,12	0,04	0,05	ALD	ALD	ALD	ALD	0,16	0,14	
Zr90	0,91	3,36	6,46	4,41	2,84	0,51	0,65	0,63	0,50	0,51	0,20	0,44	0,73	
Nb93	0,18	2,66	6,75	9,54	2,86	0,81	0,51	0,41	ALD	0,10	0,13	0,14	ALD	
Mo95	1,88	0,57	0,42	0,70	1,69	1,07	0,93	1,89	ALD	1,24	1,62	0,78	2,16	
Pd105	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,65	0,08	ALD	0,05	ALD	
Sb121	0,50	0,48	0,35	0,30	0,28	0,47	0,78	1,16	0,47	0,85	0,55	0,55	1,23	
Cs133	ALD	ALD	ALD	ALD	0,06	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,03	ALD	ALD	
Ba137	0,31	ALD	0,05	0,14	1,51	1,36	0,08	ALD	ALD	0,28	ALD	0,28	ALD	
La139	ALD	ALD	ALD	ALD	0,02	0,07	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	
Ce140	0,02	ALD	ALD	0,01	0,03	0,12	ALD	0,09	ALD	0,11	0,01	0,06	ALD	
Pr141	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	
Nd144	ALD	0,04	ALD	0,04	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,06	ALD	
Sm147	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,05	ALD	ALD	ALD	
Eu153	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,07	
Gd156	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,04	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	

Amostra	152-1	152-4	152-4	152-4	152-4	152-4	152-4	152-4	195-3	195-3	195-3	195-3	195-3	195-3
Tipo de Itabirito/Veio	IT	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF
Mineral	Hematita tabular	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Hematita tabular	Especularita	Especularita	Hematita tabular	Especularita	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular
Análise	Hm_tb24	Hm_sp16	Hm_sp17	Hm_sp18	Hm_sp19	Hm_tb25	Hm_sp20	Hm_sp21	Hm_tb26	Hm_sp22	Hm_tb27	Hm_tb28	Hm_tb29	
Tb159	ALD	0,01	0,01	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	ALD	0,01	ALD	
Dy161	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,04	ALD	ALD	ALD	
Ho165	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	ALD	ALD	0,06	ALD	ALD	ALD	ALD	
Er166	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,02	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,02	0,08	
Tm169	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	ALD	ALD	0,08	ALD	ALD	ALD	ALD	
Yb173	ALD	ALD	0,07	ALD	ALD	0,22	ALD	ALD	0,56	ALD	ALD	ALD	ALD	
Lu175	0,01	ALD	ALD	ALD	0,01	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	
Pt195	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,03	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	
Au197	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	
Pb208	0,98	ALD	ALD	0,70	7,84	1,02	0,23	1,12	ALD	0,45	0,17	0,63	1,24	
Bi209	0,06	ALD	ALD	ALD	0,05	ALD	0,02	0,17	ALD	ALD	ALD	0,02	ALD	
Th232	0,03	ALD	ALD	ALD	ALD	0,07	ALD	0,03	ALD	0,04	ALD	ALD	ALD	
U238	0,08	ALD	0,08	0,06	1,01	1,05	0,19	1,65	ALD	0,39	ALD	0,08	0,14	
Y/Ho	-	-	-	-	-	2,71	-	-	ALD	-	-	-	-	
Som,REE	0,03	0,08	0,09	0,06	0,19	0,55	0,06	0,09	0,70	0,21	0,01	0,31	0,28	
Som,LREE	0,02	0,04	ALD	0,05	0,06	0,24	0,01	0,09	ALD	0,16	0,01	0,12	0,07	
Som,HREE	0,01	0,04	0,09	0,01	0,13	0,31	0,05	ALD	0,70	0,05	ALD	0,19	0,21	
Ce/Ce*	-	-	-	-	0,73	0,88	-	-	-	-	-	-	-	
Eu/Eu*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Y/Y*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(La/Sm) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(La/Yb) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	-	-	0,24	-	-	-	-	-	-	-	
(Sm/Yb) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Amostra	195-3	195-3	195-3	195-3	195-3	195-3	195-3	201-1	201-1	201-1	201-1	201-1	201-1
Tipo de Itabirito/Veio	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	IT	IT	IT	IT	IT	IT
Mineral	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Especularita	Hematita tabular	Martita	Hematita tabular	Hematita tabular	Martita	Hematita tabular	Martita
Análise	Hm_tb30	Hm_tb31	Hm_tb32	Hm_tb33	Hm_tb34	Hm_sp23	Hm_tb35	Mar8	Hm_tb36	Hm_tb37	Mar9	Hm_tb38	Mar10
Fe57	691806,81	691806,75	691806,81	691806,81	691806,69	691806,69	691806,75	699035,75	699035,75	699035,75	699035,69	699035,81	699035,81
Li7	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,17	ALD	ALD	0,44	ALD	ALD
Na23	ALD	4,06	5,77	9,64	12,11	ALD	1,40	28,74	1,30	ALD	13,67	ALD	6,39
Mg26	ALD	ALD	ALD	63,99	ALD	2,82	ALD	14,66	7,18	ALD	83,54	ALD	56,52
Al27	424,06	550,15	417,82	318,32	568,49	389,42	412,85	289,15	316,39	294,82	241,31	326,13	422,47
Si29	ALD	ALD	ALD	1423,17	449,72	ALD	319,41	243,20	ALD	ALD	3778,21	ALD	1269,67
P31	ALD	ALD	46,27	88,52	ALD	ALD	ALD	60,75	26,28	ALD	30,96	ALD	206,53
Ti49	5,28	7,67	23,39	39,46	27,20	8,39	15,73	9,87	7,64	2,42	10,99	7,59	19,31
V51	77,74	86,67	75,21	96,37	104,51	58,13	87,32	28,72	46,82	19,65	16,25	23,00	27,77
Cr53	22,41	23,54	20,89	14,74	30,23	15,46	22,65	18,26	40,25	20,94	30,71	22,04	23,28
Mn55	32,75	37,64	308,42	55,89	774,08	34,26	160,57	56,53	69,02	25,84	109,78	32,07	75,54
Co59	0,29	0,25	0,20	0,16	0,63	0,12	0,35	ALD	0,20	ALD	0,31	0,27	ALD
Ni60	3,38	0,12	1,88	1,56	ALD	1,32	1,70	ALD	ALD	ALD	1,02	0,69	ALD
Cu63	0,16	0,96	6,30	2,48	2,93	ALD	0,90	310,20	1,43	ALD	4,87	ALD	6,23
Zn66	2,54	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	1,24	2,23	ALD	ALD	5,47	ALD	ALD
Ga71	1,44	1,91	0,78	1,99	1,85	1,91	1,04	1,56	2,66	1,32	1,27	1,23	1,65
As75	ALD	1,16	1,90	10,58	4,74	ALD	0,35	21,07	ALD	ALD	5,31	3,72	11,27
Sr88	ALD	0,04	0,19	0,41	0,68	ALD	0,05	1,82	0,14	0,05	0,97	ALD	1,23
Y89	ALD	0,07	0,38	0,72	0,21	ALD	0,01	1,62	0,35	0,07	0,64	0,04	1,60
Zr90	0,48	0,40	0,76	0,42	1,20	0,32	0,29	2,88	0,79	0,53	0,94	0,81	1,05
Nb93	0,07	0,13	0,23	0,29	0,06	0,05	0,11	0,36	ALD	0,11	0,43	0,20	0,73
Mo95	0,50	1,10	1,62	1,98	1,13	0,78	0,80	6,89	5,97	4,75	2,63	4,34	5,70
Pd105	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,10	ALD	ALD	ALD	ALD
Sb121	0,64	0,85	1,34	1,67	1,99	1,08	0,60	13,86	1,74	3,08	9,92	3,03	10,32
Cs133	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,05	ALD	ALD	0,03	ALD	ALD
Ba137	ALD	0,36	1,43	ALD	1,76	ALD	0,30	3,08	0,45	ALD	0,95	0,62	4,16
La139	ALD	ALD	0,16	0,17	0,08	ALD	0,01	0,21	0,02	ALD	0,05	ALD	0,33
Ce140	0,01	0,03	0,33	0,24	0,38	ALD	0,09	0,57	0,09	0,03	0,25	0,06	0,39
Pr141	ALD	ALD	ALD	0,10	ALD	ALD	ALD	0,08	ALD	0,01	0,03	0,02	0,07
Nd144	ALD	ALD	0,09	0,14	0,08	ALD	0,01	0,17	ALD	ALD	0,17	ALD	ALD
Sm147	ALD	ALD	ALD	0,23	ALD	ALD	ALD	0,14	ALD	ALD	0,05	ALD	ALD
Eu153	ALD	ALD	ALD	0,04	0,09	ALD	ALD	0,10	ALD	ALD	ALD	ALD	0,21
Gd156	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,02	ALD	0,23	ALD	0,09	ALD	ALD	0,24

Amostra	195-3	195-3	195-3	195-3	195-3	195-3	195-3	201-1	201-1	201-1	201-1	201-1	201-1
Tipo de Itabirito/Veio	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	ITSF	IT	IT	IT	IT	IT	IT
Mineral	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Especularita	Hematita tabular	Martita	Hematita tabular	Hematita tabular	Martita	Hematita tabular	Martita
Análise	Hm_tb30	Hm_tb31	Hm_tb32	Hm_tb33	Hm_tb34	Hm_sp23	Hm_tb35	Mar8	Hm_tb36	Hm_tb37	Mar9	Hm_tb38	Mar10
Tb159	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,04	ALD	ALD	0,03	ALD	ALD
Dy161	ALD	ALD	ALD	ALD	0,34	ALD	ALD	0,22	0,06	ALD	0,14	ALD	0,49
Ho165	ALD	ALD	0,02	ALD	0,04	ALD	ALD	0,04	ALD	0,02	0,03	ALD	ALD
Er166	ALD	ALD	0,03	0,08	ALD	ALD	ALD	0,16	ALD	ALD	0,06	ALD	ALD
Tm169	ALD	ALD	ALD	ALD	0,03	ALD	ALD	0,05	ALD	ALD	0,02	ALD	ALD
Yb173	ALD	ALD	0,06	ALD	ALD	ALD	ALD	0,21	ALD	ALD	0,17	ALD	ALD
Lu175	ALD	0,01	ALD	ALD	0,02	ALD	ALD	0,05	ALD	ALD	0,02	ALD	0,06
Pt195	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,13	ALD	ALD	ALD	ALD
Au197	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Pb208	ALD	0,66	4,14	2,47	5,43	ALD	0,72	11,04	0,85	0,48	7,91	0,65	5,92
Bi209	ALD	ALD	0,32	0,36	0,20	ALD	ALD	0,09	ALD	ALD	0,11	ALD	ALD
Th232	ALD	0,02	0,09	0,09	ALD	ALD	0,01	0,03	ALD	ALD	0,04	ALD	0,06
U238	ALD	0,49	1,07	4,31	1,25	0,01	0,03	9,15	0,35	0,19	4,83	0,50	5,65
Y/Ho	-	-	21,11	-	5,00	-	2,14	36,82	-	3,79	23,70	-	-
Som,REE	0,01	0,12	1,06	1,71	1,27	0,02	0,13	3,89	0,51	0,21	1,65	0,12	3,39
Som,LREE	0,01	0,03	0,58	0,92	0,63	0,02	0,11	1,49	0,11	0,12	0,56	0,08	1,24
Som,HREE	ALD	0,08	0,48	0,80	0,65	ALD	0,01	2,40	0,41	0,09	1,10	0,04	2,15
Ce/Ce*	-	-	-	1,16	-	-	-	1,01	-	-	1,31	-	0,58
Eu/Eu*	-	-	-	-	-	-	-	2,52	-	-	-	-	-
Y/Y*	-	-	-	-	1,35	-	-	1,30	-	-	0,81	-	-
(La/Sm) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	1,07	-	-	-	2,23	-	-	0,13	-	-
(La/Yb) <sub>PAAS</sub>	-	-	1,88	-	-	-	-	0,74	-	-	0,20	-	-
(Sm/Yb) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	-	-	-	-	0,33	-	-	1,52	-	-

Amostra	201-1	201-3	201-3	201-3	201-3	201-3	201-3	201-3	201-3	201-3	201-3	201-4	201-4
Tipo de Itabirito/Veio	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT
Mineral	Hematita tabular	Martita	Martita	Martita	Martita	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Martita	Hematita tabular	Hematita tabular
Análise	Hm_tb39	Mar11	Mar12	Mar13	Mar14	Hm_tb40	Hm_tb41	Hm_tb42	Hm_tb43	Hm_tb44	Mar15	Hm_tb45	Hm_tb46
Fe57	699035,81	699035,75	699035,69	699035,75	699035,69	699035,69	699035,75	699035,75	699035,75	699035,75	699035,69	699035,69	699035,69
Li7	ALD	ALD	0,36	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,66	4,00	ALD	ALD
Na23	ALD	1,61	9,84	7,37	2,58	0,96	1,84	ALD	ALD	ALD	10,96	23,75	2,39
Mg26	5,23	29,45	24,59	25,14	17,89	ALD	8,40	ALD	ALD	ALD	52,98	15,94	ALD
Al27	373,86	524,62	417,42	291,75	369,20	460,79	482,77	455,16	409,70	380,05	363,74	577,62	422,11
Si29	527,29	1829,81	2054,97	667,92	504,34	ALD	ALD	ALD	ALD	913,04	875,27	368,04	ALD
P31	41,85	55,37	34,27	52,15	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	867,11	ALD	ALD
Ti49	ALD	57,76	102,04	71,34	42,72	40,16	49,14	32,30	45,30	62,55	109,43	54,21	39,71
V51	13,76	490,44	430,96	361,46	276,84	406,04	344,50	428,32	370,64	379,62	395,00	107,65	102,55
Cr53	20,12	45,30	26,15	22,31	16,76	42,89	23,26	38,06	34,13	34,86	27,58	78,88	31,80
Mn55	18,27	45,99	67,31	61,40	42,10	31,29	34,37	42,54	31,90	29,88	228,86	40,36	40,09
Co59	ALD	ALD	0,14	0,09	ALD	0,08	0,62	ALD	0,13	ALD	0,80	ALD	0,13
Ni60	ALD	ALD	ALD	0,67	1,37	ALD	ALD	ALD	ALD	0,22	1,08	ALD	0,12
Cu63	ALD	ALD	4,60	1,46	0,99	0,08	ALD	ALD	ALD	ALD	0,65	5,58	4,40
Zn66	ALD	1,71	ALD	ALD	2,17	1,21	3,69	ALD	3,50	ALD	12,55	5,39	1,73
Ga71	1,54	2,06	1,45	0,96	1,01	1,66	2,60	3,69	2,93	1,44	1,92	0,74	0,48
As75	ALD	1,54	22,49	13,25	7,82	ALD	0,95	ALD	ALD	ALD	18,54	0,90	ALD
Sr88	0,21	0,19	0,49	0,59	0,12	ALD	0,55	0,06	0,05	0,02	5,24	0,41	0,16
Y89	0,35	0,18	0,63	1,39	0,35	ALD	1,03	0,05	0,02	0,02	10,47	0,03	0,02
Zr90	0,65	0,65	1,67	1,32	1,09	0,58	0,52	ALD	0,78	0,45	1,49	1,15	0,62
Nb93	0,09	0,26	0,68	0,63	0,13	0,20	0,16	ALD	ALD	0,11	0,69	0,16	0,16
Mo95	4,19	6,55	5,58	3,85	2,93	4,73	3,23	3,39	4,59	2,06	8,97	2,62	3,47
Pd105	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,03
Sb121	4,10	3,18	9,62	8,17	3,80	1,87	1,39	1,81	1,35	0,73	6,53	2,58	1,55
Cs133	0,03	ALD	ALD	ALD	0,02	ALD	ALD	ALD	ALD	0,03	0,03	ALD	ALD
Ba137	ALD	0,39	1,61	1,92	1,38	ALD	0,31	ALD	ALD	ALD	6,29	1,92	0,44
La139	ALD	0,10	0,29	0,36	0,14	0,01	0,08	ALD	0,04	ALD	1,53	0,06	0,02
Ce140	0,04	0,21	0,65	0,83	0,34	ALD	0,13	ALD	0,02	ALD	3,22	0,17	0,03
Pr141	ALD	0,05	0,04	0,08	ALD	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD	0,39	0,01	0,02
Nd144	ALD	0,21	0,23	0,66	0,14	ALD	0,07	ALD	ALD	ALD	1,85	0,10	ALD
Sm147	ALD	ALD	ALD	0,13	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,06	ALD	ALD	ALD
Eu153	ALD	0,02	0,03	0,05	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	0,18	ALD	ALD
Gd156	ALD	ALD	0,06	0,10	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,75	0,04	ALD

Amostra	201-1	201-3	201-3	201-3	201-3	201-3	201-3	201-3	201-3	201-3	201-3	201-4	201-4
Tipo de Itabirito/Veio	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT
Mineral	Hematita tabular	Martita	Martita	Martita	Martita	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Martita	Hematita tabular	Hematita tabular
Análise	Hm_tb39	Mar11	Mar12	Mar13	Mar14	Hm_tb40	Hm_tb41	Hm_tb42	Hm_tb43	Hm_tb44	Mar15	Hm_tb45	Hm_tb46
Tb159	ALD	ALD	ALD	0,02	0,01	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD	0,10	ALD	ALD
Dy161	0,21	0,07	0,23	0,11	0,14	ALD	0,12	ALD	ALD	ALD	0,93	0,02	ALD
Ho165	ALD	0,03	0,02	0,05	0,04	ALD	ALD	0,08	ALD	ALD	0,30	ALD	ALD
Er166	ALD	0,09	0,18	0,17	0,22	ALD	ALD	ALD	0,04	ALD	1,03	0,03	0,02
Tm169	ALD	0,01	0,04	0,06	0,03	ALD	0,02	ALD	ALD	ALD	0,15	ALD	0,01
Yb173	0,16	0,22	0,33	0,57	0,20	ALD	0,16	ALD	ALD	ALD	1,03	0,05	ALD
Lu175	ALD	ALD	0,05	0,07	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,18	ALD	0,02
Pt195	ALD	0,20	ALD	ALD	0,06	0,09	0,34	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Au197	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,05
Pb208	0,39	3,83	10,12	14,77	2,42	ALD	0,83	ALD	0,25	ALD	15,23	1,33	0,44
Bi209	ALD	0,07	0,09	0,10	ALD	ALD	ALD	ALD	0,11	ALD	ALD	ALD	0,03
Th232	0,02	0,03	0,16	0,20	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,24	0,03	ALD
U238	0,10	2,94	12,36	11,24	4,59	ALD	0,04	ALD	0,10	ALD	10,07	0,21	0,06
Y/Ho	-	6,46	31,76	26,73	8,23	-	-	0,70	-	-	34,44	-	6,00
Som,REE	0,76	1,19	2,79	4,63	1,62	0,03	1,61	0,13	0,17	0,03	22,79	0,51	0,15
Som,LREE	0,04	0,59	1,31	2,21	0,62	0,03	0,28	ALD	0,11	0,01	8,60	0,38	0,07
Som,HREE	0,72	0,60	1,48	2,42	1,00	0,01	1,33	0,13	0,06	0,02	14,19	0,13	0,07
Ce/Ce*	-	0,61	1,33	0,15	-	3,35	-	-	-	-	0,99	1,52	0,93
Eu/Eu*	-	-	-	2,26	-	-	-	-	-	-	1,14	-	-
Y/Y*	-	3,10	0,60	1,37	0,36	-	-	-	-	-	1,37	-	-
(La/Sm) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	4,14	-	-	-	-	0,94	-	3,55	-	-
(La/Yb) <sub>PAAS</sub>	-	0,32	6,50	4,25	0,46	-	0,37	-	-	-	1,24	0,82	-
(Sm/Yb) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	1,03	-	-	-	-	-	-	0,35	-	-

Amostra	201-4	201-4	201-4	201-4	201-6	201-6	201-6	201-6	201-6	201-8	201-8	201-8	201-8
Tipo de Itabirito/Veio	IT	IT	IT	IT	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	IT	IT	IT	IT
Mineral	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Martita	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita
Análise	Hm_tb47	Hm_tb48	Hm_tb49	Mar16	Hm_sp24	Hm_sp25	Hm_sp26	Hm_sp27	Hm_sp28	Hm_sp29	Hm_sp30	Hm_sp31	Hm_sp32
Fe57	699035,81	699035,81	699035,81	699035,81	700357,25	700357,25	700357,25	700357,25	700357,25	699036,00	699035,94	699035,88	699035,88
Li7	ALD	ALD	ALD	0,17	ALD	0,32	ALD	0,73	ALD	ALD	ALD	ALD	0,36
Na23	3,25	5,61	ALD	24,46	ALD	ALD	ALD	118,28	9,93	2,48	0,47	2,07	27,96
Mg26	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	7,60	ALD	57,17	7,17	4,45	1,94	ALD	5,76
Al27	350,42	288,02	237,05	285,16	572,11	527,12	610,66	473,27	704,40	299,12	238,34	226,11	287,28
Si29	ALD	ALD	ALD	404,19	ALD	ALD	ALD	1360,34	333,50	163,15	66,54	ALD	276,90
P31	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	113,56	64,24	ALD	ALD	ALD	ALD
Ti49	10,95	22,28	22,22	ALD	9,71	7,18	5,28	14,53	7,12	4,44	5,18	9,28	11,65
V51	90,08	346,13	108,23	58,07	123,46	121,89	133,56	154,51	141,87	73,91	82,98	84,97	87,07
Cr53	33,83	30,25	68,71	25,43	26,92	23,58	23,28	27,10	22,50	22,93	25,35	27,40	30,21
Mn55	33,85	22,38	24,77	279,09	43,51	35,04	22,20	140,19	54,05	35,85	21,45	25,91	25,38
Co59	ALD	ALD	0,08	60,64	0,61	0,23	ALD	0,68	0,20	ALD	0,03	0,04	ALD
Ni60	0,61	ALD	ALD	248,19	1,24	0,52	ALD	0,56	0,62	0,32	0,43	0,16	0,61
Cu63	0,87	0,30	0,19	14,59	0,14	0,10	0,33	3,48	4,86	0,13	0,06	0,24	0,31
Zn66	1,45	1,65	ALD	98,73	ALD	ALD	ALD	6,03	2,36	ALD	ALD	1,40	ALD
Ga71	0,67	1,08	0,63	3,65	4,38	4,84	3,89	4,19	4,26	3,62	2,79	2,59	2,64
As75	0,34	0,70	ALD	31,00	ALD	0,51	ALD	11,99	5,21	0,71	0,15	0,91	1,72
Sr88	0,05	0,04	ALD	1,05	0,02	ALD	ALD	0,67	0,88	ALD	0,01	0,04	0,09
Y89	ALD	0,02	0,07	0,18	0,01	ALD	0,02	1,05	0,38	ALD	0,01	ALD	ALD
Zr90	0,69	0,61	0,27	0,45	1,03	1,69	4,20	2,96	1,74	ALD	0,16	0,19	0,28
Nb93	0,23	0,29	0,19	ALD	0,39	0,24	1019,00	0,63	0,58	0,66	0,05	0,13	0,11
Mo95	4,15	2,94	2,13	32,95	4,38	3,57	7,00	18,84	14,21	0,83	0,88	1,17	1,27
Pd105	0,03	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,02	ALD	ALD
Sb121	1,61	1,65	1,18	24,57	2,09	1,55	3,00	7,92	5,78	3,22	5,00	2,24	2,02
Cs133	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,04	ALD	ALD	ALD	ALD
Ba137	0,27	0,12	ALD	1,36	ALD	0,08	0,05	18,69	29,18	ALD	ALD	ALD	0,28
La139	ALD	0,02	0,02	0,18	ALD	ALD	ALD	0,35	0,10	ALD	ALD	ALD	ALD
Ce140	0,02	0,03	0,07	0,21	ALD	0,01	0,01	0,59	0,22	ALD	0,01	ALD	ALD
Pr141	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,09	0,03	ALD	ALD	ALD	ALD
Nd144	ALD	ALD	0,01	ALD	ALD	0,02	ALD	0,26	0,20	ALD	ALD	0,07	ALD
Sm147	ALD	ALD	0,03	ALD	ALD	ALD	0,02	0,21	ALD	0,08	ALD	0,04	ALD
Eu153	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,08	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Gd156	0,02	ALD	0,07	0,07	ALD	0,02	0,03	0,15	0,04	ALD	ALD	ALD	ALD



Amostra	201-4	201-4	201-4	201-4	201-6	201-6	201-6	201-6	201-6	201-6	201-8	201-8	201-8	201-8
Tipo de Itabirito/Veio	IT	IT	IT	IT	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	VQHem	IT	IT	IT	IT
Mineral	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Martita	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita	Especularita
Análise	Hm_tb47	Hm_tb48	Hm_tb49	Mar16	Hm_sp24	Hm_sp25	Hm_sp26	Hm_sp27	Hm_sp28	Hm_sp29	Hm_sp30	Hm_sp31	Hm_sp32	
Tb159	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	0,03	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	
Dy161	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	ALD	0,02	0,08	0,11	ALD	ALD	ALD	ALD	
Ho165	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	0,01	0,03	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	
Er166	ALD	0,02	0,03	0,02	ALD	ALD	ALD	0,12	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	
Tm169	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	0,02	ALD	ALD	ALD	0,01	
Yb173	ALD	ALD	ALD	0,08	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,08	
Lu175	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	
Pt195	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,03	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	
Au197	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	0,06	ALD	ALD	ALD	ALD	
Pb208	0,50	0,59	0,46	18,83	ALD	0,14	0,21	14,62	5,71	0,50	0,18	0,41	0,49	
Bi209	ALD	0,03	ALD	ALD	ALD	ALD	0,03	0,13	0,13	0,10	ALD	ALD	0,02	
Th232	ALD	0,02	0,02	0,05	ALD	ALD	ALD	0,07	0,09	ALD	ALD	ALD	0,81	
U238	0,09	0,40	0,11	2,21	0,01	0,05	0,09	9,69	3,46	0,52	0,67	0,35	0,26	
Y/Ho	-	-	-	-	-	ALD	1,98	40,38	-	-	-	-	-	
Som,REE	0,05	0,10	0,31	0,73	0,02	0,06	0,11	3,04	1,09	0,08	0,03	0,11	0,09	
Som,LREE	0,05	0,06	0,21	0,46	ALD	0,05	0,06	1,72	0,59	0,08	0,01	0,11	ALD	
Som,HREE	ALD	0,04	0,10	0,27	0,02	0,01	0,05	1,31	0,51	ALD	0,02	ALD	0,09	
Ce/Ce*	-	-	-	-	-	-	-	0,78	0,91	-	-	-	-	
Eu/Eu*	-	-	-	-	-	-	-	2,18	-	-	-	-	-	
Y/Y*	-	-	-	-	-	-	1,03	1,76	-	-	-	-	-	
(La/Sm) <sub>PAAS</sub>	-	-	1,38	-	-	-	-	2,41	-	-	-	1,41	-	
(La/Yb) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	1,77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(Sm/Yb) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Amostra	201-8	201-8	201-8	201-9	201-9	201-9	201-9	201-9	201-9	201-9	201-9	408-3	408-3
Tipo de Itabirito/Veio	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	ITF	ITF
Mineral	Especularita	Martita	Martita	Martita	Hematita tabular	Especularita	Martita	Martita	Hematita tabular	Hematita tabular	Martita	Martita	Martita
Análise	Hm_sp33	Mar17	Mar18	Mar19	Hm_tb50	Hm_sp34	Mar20	Mar21	Hm_tb51	Hm_tb52	Mar22	Mar23	Mar24
Fe57	699035,88	700357,31	700357,31	699035,94	699035,88	699035,94	699035,94	699035,94	699035,88	699035,94	699035,94	699579,81	699579,88
Li7	0,13	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,51	ALD	ALD	0,33	ALD
Na23	5,45	17,56	8,10	19,43	ALD	ALD	4,02	16,52	22,01	ALD	11,31	32,20	12,52
Mg26	ALD	5,44	ALD	11,97	ALD	8,70	11,47	5,21	ALD	ALD	6,04	30,63	77,67
Al27	309,48	344,17	437,21	473,50	299,29	262,43	785,38	301,79	260,50	282,54	322,57	288,25	385,98
Si29	ALD	3033,80	591,61	9683,77	ALD	ALD	941,57	1151,88	ALD	ALD	2186,78	1552,36	1577,93
P31	ALD	48,45	ALD	34,38	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	127,29	30,72	35,94
Ti49	9,28	37,12	28,68	3,17	ALD	8,67	ALD	12,74	3,45	ALD	4,99	11,84	28,73
V51	77,18	76,02	70,81	39,06	21,39	40,51	85,93	28,74	30,39	26,57	30,94	19,84	20,07
Cr53	19,05	27,29	38,43	34,97	17,41	33,80	26,76	25,51	34,38	26,35	23,57	21,20	22,60
Mn55	20,87	35,49	46,19	64,03	30,20	48,52	83,18	74,62	56,62	38,96	70,48	41,53	117,61
Co59	0,08	ALD	ALD	0,30	ALD	0,31	0,77	0,11	ALD	ALD	0,18	0,10	0,18
Ni60	ALD	1,16	0,46	0,65	ALD	1,40	2,35	ALD	0,40	ALD	0,56	0,25	ALD
Cu63	ALD	0,86	1,92	1,19	ALD	ALD	22,74	0,22	ALD	ALD	8,76	0,30	0,72
Zn66	ALD	1,74	ALD	3,27	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	4,60	ALD
Ga71	2,50	1,88	2,49	1,60	ALD	0,87	1,14	0,68	1,26	ALD	0,85	0,73	0,74
As75	ALD	6,69	5,02	9,56	ALD	ALD	6,04	7,57	ALD	ALD	21,59	2,62	5,69
Sr88	ALD	0,93	0,14	0,45	ALD	ALD	0,36	0,28	0,12	ALD	0,88	0,19	0,36
Y89	0,01	0,28	0,09	0,56	0,10	0,04	0,14	0,29	0,05	ALD	0,97	0,11	0,58
Zr90	0,32	1,22	1,53	1,87	1,21	0,24	2,01	2,54	1,25	0,45	2,19	0,97	1,30
Nb93	0,18	0,78	0,77	0,25	ALD	0,09	0,71	0,21	ALD	ALD	0,38	0,44	0,62
Mo95	1,81	6,29	4,06	8,76	3,39	1,31	9,25	8,49	3,31	1,90	7,04	1,69	4,82
Pd105	ALD	ALD	ALD	0,09	ALD	ALD	0,07	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Sb121	7,40	11,33	5,45	11,19	ALD	0,81	3,36	7,49	1,44	0,58	7,58	1,96	3,74
Cs133	0,01	0,08	ALD	0,08	ALD	ALD	ALD	0,06	ALD	0,19	0,03	ALD	0,01
Ba137	0,14	17,84	1,11	8,13	ALD	ALD	7,27	6,56	0,82	ALD	16,62	1,06	5,07
La139	ALD	0,24	0,04	0,26	ALD	ALD	0,11	0,15	ALD	ALD	0,34	0,03	0,15
Ce140	ALD	0,30	0,12	0,66	ALD	ALD	0,31	0,38	ALD	0,03	0,78	0,15	0,41
Pr141	ALD	0,04	0,01	0,03	ALD	ALD	0,05	ALD	ALD	ALD	0,05	0,02	0,07
Nd144	0,01	0,20	ALD	0,15	ALD	ALD	0,19	0,04	ALD	ALD	0,31	0,21	0,27
Sm147	ALD	0,07	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,20	ALD	0,11
Eu153	ALD	ALD	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,07	ALD	ALD
Gd156	0,04	ALD	ALD	0,12	ALD	ALD	ALD	0,05	ALD	ALD	ALD	ALD	0,18

Amostra	201-8	201-8	201-8	201-9	201-9	201-9	201-9	201-9	201-9	201-9	201-9	408-3	408-3
Tipo de Itabirito/Veio	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	IT	ITF	ITF
Mineral	Especularita	Martita	Martita	Martita	Hematita tabular	Especularita	Martita	Martita	Hematita tabular	Hematita tabular	Martita	Martita	Martita
Análise	Hm_sp33	Mar17	Mar18	Mar19	Hm_tb50	Hm_sp34	Mar20	Mar21	Hm_tb51	Hm_tb52	Mar22	Mar23	Mar24
Tb159	ALD	ALD	ALD	ALD	0,08	ALD	ALD	ALD	ALD	0,02	0,01	0,01	0,01
Dy161	ALD	0,12	ALD	ALD	0,23	ALD	0,18	ALD	ALD	ALD	0,17	ALD	0,09
Ho165	ALD	0,01	ALD	ALD	ALD	0,02	ALD	ALD	ALD	ALD	0,03	0,01	ALD
Er166	ALD	ALD	ALD	0,09	ALD	ALD	ALD	0,07	ALD	ALD	0,06	ALD	0,05
Tm169	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	ALD	0,03
Yb173	ALD	ALD	0,04	0,22	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,04	0,11
Lu175	ALD	ALD	ALD	0,04	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	ALD	0,02
Pt195	ALD	ALD	0,07	ALD	ALD	ALD	0,11	ALD	ALD	ALD	0,07	ALD	ALD
Au197	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	0,13	ALD	ALD	ALD	0,02	ALD	ALD
Pb208	0,28	8,04	2,63	7,71	1,36	0,13	1,89	5,85	0,34	ALD	6,31	1,33	2,29
Bi209	0,04	0,23	0,24	0,50	ALD	ALD	0,14	0,28	0,04	0,07	0,30	0,11	0,42
Th232	ALD	0,13	0,10	0,30	ALD	ALD	0,04	0,21	ALD	0,04	0,15	0,04	0,27
U238	0,61	6,68	2,79	17,24	ALD	0,06	4,54	12,84	0,50	ALD	12,97	4,74	15,15
Y/Ho	-	40,88	-	-	-	2,10	-	-	-	-	33,28	16,27	-
Som,REE	0,06	1,26	0,31	2,13	0,41	0,07	0,98	0,97	0,05	0,04	3,00	0,57	2,06
Som,LREE	0,05	0,86	0,19	1,21	ALD	ALD	0,66	0,62	ALD	0,03	1,75	0,40	1,18
Som,HREE	0,01	0,40	0,13	0,92	0,41	0,07	0,32	0,36	0,05	0,02	1,25	0,17	0,88
Ce/Ce*	-	0,68	0,81	1,63	-	-	0,90	-	-	-	1,28	0,38	0,84
Eu/Eu*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y/Y*	-	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	1,10	-	-
(La/Sm) <sub>PAAS</sub>	-	5,35	-	-	-	-	-	-	-	-	2,55	-	2,01
(La/Yb) <sub>PAAS</sub>	-	-	1,41	0,86	-	-	-	-	-	-	-	5,03	1,02
(Sm/Yb) <sub>PAAS</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,51

Amostra	408-3	408-3	408-3	408-3	521-3b	521-3b	521-3b	521-3b
Tipo de Itabirito/Veio	ITF	ITF	ITF	ITF	ITF	ITF	ITF	ITF
Mineral	Martita	Hematita tabular	Martita	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular
Análise	Mar25	Hm_tb53	Mar26	Hm_tb54	Hm_tb55	Hm_tb56	Hm_tb57	Hm_tb58
Fe57	699579,81	699579,88	699579,81	699579,88	699035,63	699035,75	699035,75	699035,75
Li7	ALD	0,48	ALD	0,83	0,17	ALD	ALD	6,58
Na23	15,81	32,06	10,60	19,54	8,37	3,64	4,72	1225,75
Mg26	27,72	7,90	22,87	11,14	6,40	ALD	3,73	297,96
Al27	337,10	414,30	361,76	187,50	697,55	366,49	791,58	4511,85
Si29	1559,59	367,82	1658,85	990,45	200,70	168,72	270,27	8401,11
P31	34,86	155,17	34,84	ALD	ALD	ALD	ALD	47,45
Ti49	17,98	52,02	27,57	31,42	190,57	27,24	157,35	241,53
V51	17,41	12,87	18,96	17,16	170,11	188,12	196,17	193,03
Cr53	20,22	27,68	28,94	17,58	37,40	20,57	32,97	43,63
Mn55	46,42	46,22	50,30	4911,29	47,42	41,71	47,22	58,66
Co59	0,29	0,23	0,19	6,75	0,61	0,25	0,56	0,93
Ni60	0,97	0,53	0,40	2,24	2,27	1,23	0,88	4,04
Cu63	0,35	0,35	1,71	1,92	ALD	0,30	0,49	1,57
Zn66	7,90	3,01	11,82	7,77	1,52	ALD	1,92	5,39
Ga71	1,09	0,81	1,04	0,33	1,10	1,15	1,41	2,10
As75	3,94	0,75	4,38	1,54	ALD	1,22	0,57	3,39
Sr88	0,42	3,44	0,40	1,09	0,02	0,06	0,06	2,11
Y89	0,33	0,28	0,28	0,26	0,01	0,03	ALD	0,05
Zr90	0,73	0,60	1,55	0,80	0,61	0,56	0,62	1,74
Nb93	0,38	0,11	0,75	0,15	0,23	0,38	0,36	0,55
Mo95	2,24	ALD	3,35	0,56	ALD	1,16	0,65	2,18
Pd105	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Sb121	4,14	0,98	3,73	0,80	0,61	0,99	0,86	1,26
Cs133	ALD	0,01	ALD	0,02	ALD	ALD	ALD	0,09
Ba137	11,17	186,16	4,24	1068,67	ALD	0,39	0,29	4,34
La139	0,13	0,03	0,09	0,10	ALD	0,01	0,01	0,06
Ce140	0,32	0,26	0,25	0,23	ALD	0,01	0,02	0,11
Pr141	0,05	0,01	0,03	0,06	ALD	0,01	ALD	0,02
Nd144	0,17	ALD	0,16	0,03	0,03	ALD	ALD	0,09
Sm147	0,05	ALD	ALD	0,05	ALD	ALD	ALD	0,03
Eu153	ALD	ALD	ALD	0,05	ALD	ALD	ALD	ALD
Gd156	0,07	ALD	0,09	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD

Amostra	408-3	408-3	408-3	408-3	521-3b	521-3b	521-3b	521-3b
Tipo de Itabirito/Veio	ITF	ITF	ITF	ITF	ITF	ITF	ITF	ITF
Mineral	Martita	Hematita tabular	Martita	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular	Hematita tabular
Análise	Mar25	Hm_tb53	Mar26	Hm_tb54	Hm_tb55	Hm_tb56	Hm_tb57	Hm_tb58
Tb159	ALD	ALD	0,01	ALD	0,01	0,01	ALD	ALD
Dy161	ALD	ALD	ALD	ALD	0,01	0,01	ALD	ALD
Ho165	0,02	ALD	ALD	0,02	ALD	ALD	ALD	ALD
Er166	0,03	ALD	ALD	0,03	0,01	ALD	ALD	ALD
Tm169	0,01	ALD	ALD	0,02	ALD	ALD	ALD	ALD
Yb173	0,07	0,09	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Lu175	ALD	ALD	0,01	0,01	ALD	ALD	ALD	ALD
Pt195	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Au197	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
Pb208	2,87	0,43	2,16	1,46	0,14	0,60	0,25	1,30
Bi209	0,19	ALD	0,22	ALD	0,02	0,04	0,05	ALD
Th232	0,10	0,01	0,12	0,02	0,02	0,04	ALD	0,16
U238	11,02	0,74	12,71	0,52	0,21	0,48	0,18	0,53
Y/Ho	16,48	-	-	15,00	-	-	-	-
Som,REE	1,24	0,67	0,92	0,84	0,07	0,08	0,04	0,36
Som,LREE	0,78	0,30	0,62	0,52	0,03	0,04	0,04	0,31
Som,HREE	0,46	0,37	0,30	0,33	0,04	0,04	ALD	0,05
Ce/Ce*	0,91	0,73	1,20	0,65	-	0,31	-	0,75
Eu/Eu*	-	-	-	-	-	-	-	-
Y/Y*	-	-	-	-	-	-	-	-
(La/Sm) <sub>PAAS</sub>	0,42	-	-	0,30	-	-	-	0,28
(La/Yb) <sub>PAAS</sub>	1,41	2,28	-	-	-	-	-	-
(Sm/Yb) <sub>PAAS</sub>	3,39	-	-	-	-	-	-	-

## ANEXO III

Tabela 9 – Valores médios dos elementos obtidos para o padrão BHVO-2G em todas as análises, os resultados de desvio padrão e a taxa de recuperação.

BHVO-2G					
Elemento	Média	DP	%DPR	Nº de análise	Taxa de Recuperação
Li7	5	1	22%	11	119%
Na23	17080	1536	9%	11	96%
Mg26	44675	4515	10%	11	104%
Al27	74979	7044	9%	11	104%
Si29	225913	26768	12%	11	92%
P31	854	115	14%	11	67%
Ti49	16358	1474	9%	11	100%
V51	348	31	9%	11	113%
Cr53	309	35	11%	11	105%
Mn55	1345	147	11%	11	102%
Fe57	87836	0	0%	11	100%
Co59	48	4	8%	11	109%
Ni60	124	12	10%	11	107%
Cu63	121	15	12%	11	95%
Zn66	120	12	10%	11	118%
Ga71	21	3	13%	11	96%
As75	0,8	0,2	26%	6	
Sr88	407	49	12%	11	103%
Y89	20	2	8%	11	77%
Zr90	141	12	9%	11	83%
Nb93	16	2	13%	11	90%
Mo95	3,8	0,6	17%	11	100%
Pd105	0,07	0,01	19%	1	
Sb121	0,20	0,05	26%	7	65%
Cs133	0,09	0,03	30%	11	95%
Ba137	135	17	13%	11	103%
La139	15	2	15%	11	101%
Ce140	38	4	10%	11	101%
Pr141	4,9	0,6	12%	11	92%
Nd144	21	2	8%	11	86%
Sm147	5,6	0,6	12%	11	92%
Eu153	2,1	0,2	10%	11	101%
Gd156	5,0	0,5	10%	11	81%
Tb159	0,77	0,06	8%	11	84%
Dy161	4,4	0,5	11%	11	83%
Ho165	0,80	0,09	11%	11	82%

<b>BHVO-2G</b>						
<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>DP</b>	<b>%DPR</b>	<b>Nº de análise</b>	<b>Taxa de Recuperação</b>	
Er166	1,9	0,2	10%	11	75%	
Tm169	0,26	0,04	14%	11	77%	
Yb173	1,7	0,2	13%	11	84%	
Lu175	0,22	0,04	19%	11	77%	
Pt195	0,25	0,08	34%	10	54%	
Au197	0,63	0,20	32%	11		
Pb208	2,3	0,4	16%	11	135%	
Bi209	0,04	0,02	62%	5	369%	
Th232	1,1	0,2	14%	11	92%	
U238	0,47	0,04	8%	11	118%	

Tabela 10 – Valores médios dos elementos obtidos para o padrão BIR-1G em todas as análises, os resultados de desvio padrão e a taxa de recuperação.

<b>BIR-1G</b>						
<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>DP</b>	<b>%DPR</b>	<b>Nº de análise</b>	<b>Taxa de Recuperação</b>	
Li7	2,6	0	12%	3	88%	
Na23	13854	1287	9%	3	101%	
Mg26	63136	5424	9%	3	111%	
Al27	87924	8371	10%	3	107%	
Si29	215891	20744	10%	3	91%	
P31	65	23	35%	3	55%	
Ti49	6170	980	16%	3	99%	
V51	386	58	15%	3	119%	
Cr53	445	54	12%	3	113%	
Mn55	1443	170	12%	3	98%	
Fe57	80840	0	0%	3	100%	
Co59	57	6	11%	3	110%	
Ni60	179	14	8%	3	101%	
Cu63	116	5	4%	3	98%	
Zn66	86	8	9%	3	111%	
Ga71	16	2	12%	3	109%	
As75				0		
Sr88	112	21	19%	3	103%	
Y89	12	2	19%	3	85%	
Zr90	11	2	14%	3	78%	
Nb93	0,43	0,04	10%	3	82%	
Mo95				0		
Pd105	0,05	0,000	0%	2		
Sb121	0,4	0,2	49%	3	71%	

<b>BIR-1G</b>					
<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>DP</b>	<b>%DPR</b>	<b>Nº de análise</b>	<b>Taxa de Recuperação</b>
Cs133				0	
Ba137	7	1	17%	3	106%
La139	0,6	0,1	19%	3	100%
Ce140	2,0	0,3	12%	3	106%
Pr141	0,38	0,03	7%	3	101%
Nd144	2,0	0,4	20%	3	85%
Sm147	1,0	0,3	29%	3	93%
Eu153	0,61	0,08	14%	3	118%
Gd156	1,8	0,5	26%	3	95%
Tb159	0,29	0,07	23%	3	82%
Dy161	1,9	0,5	24%	3	76%
Ho165	0,4	0,1	23%	3	75%
Er166	1,2	0,2	17%	3	68%
Tm169	0,17	0,07	41%	3	69%
Yb173	1,2	0,2	16%	3	74%
Lu175	0,15	0,02	13%	3	61%
Pt195	0,96	0,06	7%	3	105%
Au197	0,20	0,04	18%	2	
Pb208	4,0	0,9	21%	3	109%
Bi209				0	
Th232	0,09	0,06	66%	3	302%
U238	0,05	0,04	88%	3	210%