



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA / INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

# **As formações ferríferas bandadas (BIFs) e a evolução paleoambiental e geodinâmica da Bacia de Carajás**

*Ana Paula Justo*

**TESE DE DOUTORADO Nº 149**

**Orientador: Prof. Dr. Elton Luiz Dantas**

Brasília  
30 de agosto de 2018.

# **As formações ferríferas bandadas (BIFs) e a evolução paleoambiental e geodinâmica da Bacia de Carajás**

**Ana Paula Justo**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Geologia (Geologia Regional), Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Elton Luiz Dantas

Brasília  
2018

# **As formações ferríferas bandadas (BIFs) e a evolução paleoambiental e geodinâmica da Bacia de Carajás**

Ana Paula Justo

Orientador: Prof. Dr. Elton Luiz Dantas

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Geologia (Geologia Regional), Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Geologia.

Aprovada por:

---

Prof. Dr. Elton Luiz Dantas  
Presidente

---

Prof. Dr. Alexandre Raphael Cabral  
Universidade Federal de Minas Gerais

---

Prof. Dr. Jean Michel Lafon  
Universidade Federal do Pará

---

Prof. Dr. Claudinei Gouveia de Oliveira  
Universidade de Brasília

Justo, Ana Paula

As formações ferríferas bandadas (BIFs) e a evolução paleoambiental e geodinâmica da Bacia de Carajás. Ana Paula Justo – Brasília, DF: UnB/IG, 2018.

Orientador: Elton Luiz Dantas

Tese (Doutorado) / Universidade de Brasília / Instituto de Geociências / Programa de Pós-graduação em Geologia, 2018.

Referências bibliográficas: f. 71 - 84

1. Carajás. 2. Formações Ferríferas Bandadas. 3. Geoquímica. 4. Sistemática Sm-Nd. 5. Transição Nearqueano - Paleoproterozoico. 6. Grande Evento de Oxigenação. I. Justo, Ana Paula. II. Dantas, Elton Luiz. III. Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Programa de Pós-graduação em Geologia, IV. Título.

*“O conceito de existência e de perfeição é um único e mesmo conceito; ao seguirmos esse conceito até onde nos é possível, dizemos que estamos pensando o infinito.*

*Contudo, o infinito ou a existência completa não pode ser pensada por nós.”*

*“Der Begriff vom Dasein und der Vollkommenheit ist ein und ebenderselbe; wenn wir diesen Begriff so weit verfolgen, als es uns möglich ist, so sagen wir, daß wir uns das Unendliche denken.*

*Das Unendliche aber oder die vollständige Existenz kann von uns nicht gedacht werden.”*

*Johann Wolfgang von Goethe  
Studie nach Spinoza (1784 – 1785)*

[Ensaio científico: uma metodologia para o estudo da natureza: coletânea]

## **RESUMO**

A petrogênese de formações ferríferas (IFs) envolve processos físicos, químicos e biológicos relacionados à deposição de precipitados marinhos ferruginosos. Atuantes em escala global, ou evoluindo progressivamente de perspectivas locais para global, tais processos nunca foram passíveis de observação, pois atuaram em intervalos de tempo específicos da evolução da Terra (3,8-2,8 Ga; 2,7-2,4 Ga e 0,9 Ga). Nestes períodos, foram atingidas condições paleoambientais favoráveis para deposição de IF em substratos marinhos precambrianos, controladas por processos exógenos e endógenos referentes à evolução do planeta.

As IFs de Carajás correspondem ao protólito dos depósitos de ferro de classe-mundial (> 60% de Fe) da Província Mineral de Carajás (PMC). Estas constituem importantes marcadores paleoambientais e geodinâmicos regionais, e registram a transição Neoarqueano-Paleoproterozoico no sudeste do Cráton Amazônico. Este período foi caracterizado na região pela instalação sobre terreno TTG-GB da Bacia Carajás, preenchida por sequências meta-vulcanossedimentares do Supergrupo Itacaiúnas sobrepostas por coberturas sedimentares paleoproterozoicas. As principais IFs da PMC agrupam-se na Formação Carajás. Depositadas no Neoarqueno, durante intervalo de tempo ainda controverso, a Formação Carajás integra o Grupo Grão Pará, porção basal do Supergrupo Itacaiúnas. Visando contribuir no entendimento da evolução paleoambiental da Bacia Carajás, análises litogeoquímicas e isotópicas (U-Pb, Sm-Nd) das IFs foram investigadas, embasadas em relações de campo e aspectos petrográficos.

Feições primárias preservadas nas formações ferríferas bandadas (BIFs) favorecem a investigação de processos sin- a cedo-diagenéticos. Nestas rochas, hematita, magnetita, greenalita, estilpnomelano, membros da série dolomita-ankerita, siderita e calcita consistem nas principais fases minerais, relacionadas a processos diagenéticos e/ou metamórficos de baixo grau; enquanto minnesotaíta e riebeckita são diretamente associadas a condições metamórficas de baixo grau. Transformações posteriores entre óxidos de ferro envolvem martitização da magnetita e geração de hematita especular a partir do jaspe. Processos secundários de enriquecimento em ferro, hipo ou supergênicos, vão além do escopo deste estudo.

Trinta e duas mesobandas (17 de óxidos de ferro e 15 de sílica) foram *microdrilled* para investigar variações geoquímicas em escala centimétrica. As bandas são livres de detritos, caracterizadas por baixas concentrações de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e elementos de alto campo de força (HSFE); Ti, Zr, Th, Nb, e Elementos Terras Raras + Ítrio (ETR+Y). As anomalias positivas de La<sub>SN</sub>\* e Gd<sub>SN</sub>\*, normalizadas pelo *Post-Archean Australian Shale* (PAAS - subscrito SN), são semelhantes àquelas apresentadas por da maioria das IFs não-detríticas Precambrianas e pela da água do mar moderna. Porém diferente destas, as IFs de Carajás não apresentam depleção em elementos terras raras leves (ETRL) sobre os pesados (ETRP).

As anomalias de Eu<sub>CN</sub>\* normalizadas pelo condrito (subscrito CN) são muito positivas (1,52 - 5,88) e sugerem associação com fontes hidrotermais, soluções de fundo marinho e/ou uma alta concentração de atividade biológica no ambiente submarino. Na maioria das amostras não ocorrem anomalias negativas de Ce<sub>SN</sub>\*, o que indica condições paleoambientais anóxicas. Tais anomalias ocorrem em poucas amostras possivelmente devido à alteração pós-deposicional. Estas, por sua vez, estão de acordo com as baixas razões Th / U da maioria das IFs de Carajás. As baixas razões Th / U podem indicar condições oxidantes transitórias durante o intemperismo terrestre, que causam a entrada preferencial de U no oceano em resposta à oxidação

de  $U^{4+}$  imóvel em  $U^{6+}$  mais móvel. As razões Zr/Hf e Y/Ho são super-condríticas, sendo as últimas muito maiores que a da água do mar. Tais razões sugerem ambientes de mar aberto, uma vez que estas normalmente aumentam de águas costeiras para oceânicas, devido à sorção preferencial de Hf e Ho sobre Zr e Y, respectivamente, nas superfícies particuladas de (oxi)hidróxidos de Fe.

Isótopos de Nd mostram valores de  $\epsilon Nd$  ( $t = 2,741$  Ga) próximos à zero, variando de pouco positivos a pouco negativos. Estes valores indicam uma fonte de manto enriquecido no embasamento mesoarqueano, sobre o qual foram depositadas as sequências supracrustais que incluem as IFs de Carajás. Possivelmente os valores de  $\epsilon Nd$  apontam para ambiente de bacias marginais extensionais, similares às bacias continentais de back-arc. A fonte de ferro das IFs pode ter sua origem nas rochas ultramáficas dos greenstone belts (2,8 – 2,9 Ga) do embasamento da bacia Carajás, enquanto a fonte de sílica pode estar associada à mobilização desde os basaltos Neoarqueanos (2,7 Ga) da porção basal da bacia.

As isócronas estabelecidas para as IFs podem ser consideradas como uma aproximação de sua idade de deposição. As idades isocrônicas mais robustas obtidas para as IFs da Bacia Carajás variam de  $2786 \pm 140$  Ma (MSWD=0.23) na Serra Norte, a  $2567 \pm 180$  Ma (MSWD=0.35) na Serra Sul, podendo ser consideradas equivalentes, dados os respectivos erros. Um conjunto maior de amostras de IFs, distribuídas por toda a província forneceu a idade isocrônica média de  $2704 \pm 110$  Ma (MSWD = 0,67). Com base nas isócronas obtidas; a idade de deposição das IFs de Carajás pode se estender do Neoarqueano à transição com o Paleoproterozóico. As idades deposicionais entre ca. 2.57 – 2.7 Ga, calculadas para as IFs de Carajás são compatíveis aos dados U-Pb publicados para o vulcanismo do Grupo Grão Pará (~2.74 Ga), ao principal episódio de deposição das IFs globais precedente ao Grande Evento de oxigenação (2.4 – 2.2 Ga), bem como à deposição das IFs na Índia, África, Austrália, Ucrânia e Canadá.

*Palavras-Chave: Carajás; formações ferríferas; REE+Y; isótopos de Nd; GOE; Transição Neoarqueano-Paleoproterozoico*

## ***ABSTRACT***

The petrogenesis of iron formations (IFs) involves physical, chemical and biological processes related to the deposition of ferruginous marine precipitates. On a global scale, or progressively evolving from local to global perspectives, such processes were never subject to observation, since they acted during specific time intervals of the evolution of the Earth (3.8 to 2.8 Ga; 2.7-2.4 Ga and 0.9 Ga). In these periods, there were achieved favorable paleoenvironmental conditions for the deposition of the IF on Precambrian marine substrates, triggered by exogenous and endogenous processes related to the evolution of the planet.

IFs from Carajás correspond to the protholith of world-class iron deposits (> 60% Fe) of the Carajás Mineral Province (CMP). These are important paleoenvironmental and geodynamic regional markers, and record the Neoproterozoic-Paleoproterozoic transition in the southeast of the Amazon Craton. In the region, this period was characterized by the installation of the Carajás Basin over TTG-GB terrain. The basin was filled by the meta-volcanosedimentary sequences of Itacaiúnas Supergroup, superposed by paleoproterozoic sedimentary coverages. The main IFs of the CMP are grouped in the Carajás Formation. It was deposited in the Neoproterozoic, during a still controversial time interval. The Carajás Formation is part of the Grão Pará Group, the basal portion of the Itacaiúnas Supergroup. Aiming to contribute to the understanding of the paleoenvironmental evolution of Carajás Basin, litho-geochemical and isotopic analyses (U-Pb, Sm-Nd) of the IFs were done, based on field relations and petrographic aspects.

Preserved primary features in the banded iron formations (BIFs) favor the investigation of syn- to early-diagenetic processes. In these rocks, hematite, magnetite, greenalite, stilpnomelane, members of the dolomite-ankerite series, siderite and calcite consist of the main mineral phases, related to diagenetic and / or low-grade metamorphic processes; while minnesotaite and riebeckite are directly associated with low-grade metamorphic conditions. Subsequent transformations of iron oxides involve magnetite martitization and the generation of specular hematite from jasper. Hypo- or supergenic secondary processes of iron enrichment go beyond the scope of this study.

Thirty-two mesobands (17 iron-oxides and 15 silica bands) were microdrilled to investigate geochemical variations on a centimetric scale. The bands are free of debris, and are characterized by low concentrations of  $Al_2O_3$  and high strength field elements (HSFE), as Ti, Zr, Th, Nb, and Rare Earth Elements + Yttrium (REY). The Carajás IFs show positive anomalies of La and Gd, normalized by the Post-Archean Australian Shale (subscript SN), similar to those presented by most of the non-detrital IFs and modern seawater. However, different from these, the Carajás IFs do not show depletion in the light rare earth elements (LREY) over the heavy ones (HREY).

The Eu anomalies normalized by the chondrite (subscript CN) are very positive (1,52 - 5,88) and suggest association with hydrothermal sources, sea bottom solutions and / or high concentrations of biological activity in the underwater environment. The majority of the samples show no negative  $Ce_{SN}$  anomalies, what indicates anoxic paleoenvironmental conditions. Such anomalies occur in a few samples possibly due to post-depositional alteration. These, in turn, are in agreement with the low Th / U ratios shown by most of the Carajás IFs. The low Th / U ratios can indicate oxidizing transient conditions during terrestrial weathering, which cause the preferential entry of U into the ocean in response to the immobile  $U^{4+}$  oxidation to the more



mobile  $U^{6+}$ . The Zr / Hf and Y / Ho ratios are super-chondritic, the latter being much larger than that of seawater. Such ratios suggest open sea environments, since these normally increase from coastal to oceanic waters, due to the preferential sorption of Hf and Ho over Zr and Y, respectively, on the particulate surfaces of (oxy) hydroxides of Fe.

Isotopes of Nd ( $t = 2.741$  Ga) show values close to zero, ranging from little positive to little negative. These values indicate an enriched mantle source in the Mesoarchean basement, on which the supracrustal sequences that include the Carajás IFs were deposited, what possibly point to marginal extension basin environments, similar to those of continental back-arc basins. The Fe source of the IFs may have their origin from the ultramafic rocks of the greenstone belts (2.8 - 2.9 Ga) of the Carajás Basin's basement, while the silica sources may have been mobilized from the Neoproterozoic basalts (2.7 Ga).

The isochrones established for the IFs can be considered as an approximation of their depositional age. In general, the most robust isochronic ages obtained for Carajás basin IFs vary from  $2786 \pm 140$  Ma (MSWD = 0.23) in the Serra Norte, to  $2567 \pm 180$  Ma (MSWD = 0.35) in the Serra Sul, which can be considered equivalent given their respective errors. A larger set of IFs samples distributed throughout the whole province provided the mean isochronic age of  $2704 \pm 110$  Ma (MSWD = 0.67). Based on the obtained isochrones, the age of deposition of Carajás IFs can extend from the Neoproterozoic to the transition of the Paleoproterozoic. The depositional ages between ca. 2.57 - 2.7 Ga calculated for the Carajás IFs are compatible with the published U - Pb data for the volcanism of the Grão Pará Group (~ 2.74 Ga), to the main deposition of the global IFs preceding the Great Oxygenation Event (2.4 - 2.2 Ga), as well as to the deposition of IFs in India, Africa, Australia, Ukraine and Canada.

*Keywords: Carajás; iron formations; REE+Y; Nd isotopes; GOE; Neoproterozoic-Paleoproterozoic transition*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao orientador desta tese, Prof. Elton Luiz Dantas, por todos os ensinamentos geodinâmicos e pelo constante incentivo, otimismo, disposição e amizade demonstrada no decorrer desta pesquisa. Ao Prof. Michael Bau (Jacobs University Bremen), pelo aprendizado na abordagem da geoquímica fina de BIFs sob um prisma mais amplo e pela oportunidade de realização do programa sanduíche na Alemanha. Agradeço à geóloga Joseneusa Brilhante pela coorientação da pesquisa no âmbito da CPRM e pela instrução e apoio durante as atividades no Laboratório de Geocronologia da UnB. Agradeço ao Prof. Johann Hans Daniel Schorsch (IG-USP) pela dedicada coorientação informal sobre aspectos petrográficos e petrogenéticos das BIFs. Agradeço também ao Prof. Joel Macambira (IG-UFPA) por inspirar o estudo das BIFs na evolução da Bacia Carajás. Estendo meus agradecimentos a todos(as) os(as) professores(as), amigos(as) e colegas de profissão, que desde minha graduação na USP e pós-graduação na UFRN e UNB somam com seus conhecimentos.

Agradeço às agências financiadoras desse projeto, CAPES (programa sanduíche) e CNPq. Aos laboratórios de laminação do IG-UnB, CPRM (Belém e Araraquara) e DIPM-Vale S.A. pela confecção das lâminas petrográficas. Aos laboratórios de Microscopia Óptica da USP (GMG) e a equipe do laboratório de Geocronologia da UnB, Victor Sagebin, Bárbara Alcantara, Rodrigo Marimon, Felipe Valença, Matthew Brow, Luiz Mancini, e Érico Zacchi. À cooperação técnica-científica com o *Geochemistry Lab* da *Jacobs Bremen University*, que tornou possível a execução deste trabalho. Agradecimentos em especial à Erika Kurahashi, Katharina Schier, Katja Schmidt, Annika Moje, Sophie Paul, Gila Merschel e Dennis Kraemer.

Sou grata à Vale S.A, pela permissão de acesso às áreas das minas de prospectos de ferro de Carajás, apoio logístico nos trabalhos de campo, disponibilização das amostras de testemunhos de sondagem e custeio de parte da preparação das amostras petrográficas e litogeoquímicas, e de parte das análises das últimas. No âmbito desta empresa, agradeço em especial ao geólogo Flávio Freitas, pelo acompanhamento no planejamento e na execução parcial das atividades de campo, descrição e amostragem; aos geólogos Ivan Andrade, Luiz Cláudio Costa, Maurício Hirata, Vicente Pinheiro, Rogério Caron, Gustavo Rios e Joaquim Nascimento, pelas visitas conjuntas às minas e prospectos de ferro da região; e aos gerentes e também geólogos Filipe Porto, Fernando Matos, Fernando Grecco e Benevides Aires, pelo auxílio nas atividades na Serra dos Carajás.

Agradeço ao Serviço Geológico do Brasil (CPRM) pela oportunidade de realização deste trabalho com liberação parcial das atividades na empresa, e vinculado à execução do projeto institucional “Metalogenia das Províncias Minererais do Brasil - Área Carajás Oriental”; bem como por todo o apoio técnico, financeiro e logístico recebidos durante as etapas de campo e na preparação parcial das amostras. Agradecimentos, em especial, vão à geóloga Lúcia Travassos da Rosa-Costa pelo apoio prestado durante o desenvolvimento da pesquisa, na ocasião como Gerente de Recursos Minererais da Superintendência Regional de Belém (SUREG-BE) e ao geólogo Felipe Tavares, como integrante do projeto institucional afim e hoje Chefe da Divisão de Geologia Econômica da CPRM. Estendo minha gratidão à equipe técnica da SUREG-BE do Projeto Carajás Oriental: às geólogas Cintia Gaia, Elem Lopes e Junny Oliveira pela amizade e todas as discussões geológicas; bem como aos técnicos Edilberto Leão, Paulo Melo, Almir Araújo, Antônio Júnior, Djalma Neto e auxiliares de campo Sebastião Benjamin, Valdemir Vieira e Avelino Alves pela dedicação durante as etapas de campo.

Agradeço ainda, aos(as) amigos(as) e colegas do âmbito da CPRM que contribuíram com troca de ideias e apoio técnico-científico para a abordagem dos temas aqui propostos: Rafael Bittencourt, Felipe Mapa, Marcelo Januário, Viviane Ferreira, Caio Matos, Bruno Turra, Mônica Perrotta, Luana Florisbal, Sheila Knust, Valdir Silveira, Evandro Klein, Novaldo Teixeira, Roberto Ventura, Ângela Pacheco, Vidyã Vieira, Francisco Campos e Lígia Ribeiro.

Expresso especial gratidão e afeto aos meus pais, Norma Bettus Justo e Antônio Vlademir Justo, e as minhas filhas, Sattva e Samadhi, que tão bem souberam, com todo amor e resignada renúncia, me apoiar no decorrer desta pesquisa, tornando-a possível.

# ÍNDICE

RESUMO.....	vi
ABSTRACT .....	viii
AGRADECIMENTOS.....	x
ÍNDICE.....	xi
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
1.1. Apresentação.....	01
1.2. Objetivos.....	02
1.3. Estrutura da Tese.....	03
1.4. Localização e Vias de Acesso à Área de Estudo.....	04
1.5. Geologia Regional.....	05
1.6. Materiais e Métodos.....	09
<b>2. ARTIGO 1: PALEOBASINAL TO BAND-SCALE REE+Y DISTRIBUTION IN IRON FORMATIONS FROM CARAJÁS, AMAZON CRATON, BRAZIL.....</b>	<b>12</b>
<b>3. ARTIGO 2: NEODYMIUM ISOTOPES AND REE+Y SIGNATURES IN THE CARAJÁS IRON FORMATIONS, AMAZON CRATON, BRAZIL.....</b>	<b>34</b>
<b>4. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES.....</b>	<b>68</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS (constam as referências dos anexos 1, 2 e 3).....</b>	
<b>ANEXO 1 – Geologia Regional.....</b>	<b>01</b>
1. Litoestratigrafia das Sequências Supracrustais da PMC.....	01
1.1. <i>Greenstone Belts Mesoarqueanos (Supergrupo Andorinhas)</i> .....	01
1.2. <i>Sequências Meta-vulcanossedimentares Neoarqueanas-Paleoproterozoicas (Supergrupo Itacaiúnas)</i> .....	02
1.2.1. <i>Grupo Igarapé Salobo</i> .....	02
1.2.2. <i>Grupo Igarapé Pojuca</i> .....	02
1.2.3. <i>Grupo Grão Pará</i> .....	03
1.2.3.1. <i>Formação Parauapebas</i> .....	03
1.2.3.2. <i>Formação Carajás</i> .....	03
1.2.3.3. <i>Formação Igarapé Cigarra</i> .....	04
1.2.3.4. <i>Formação Igarapé Boa Sorte</i> .....	05
1.2.4. <i>Grupo Igarapé Bahia</i> .....	05
1.2.5. <i>Grupo Buritirama</i> .....	06
1.3. <i>Sequências de Cobertura Neoarqueanas(?) -Paleoproterozoicas (Rio Fresco / Gorotire / Águas Claras / Caninana)</i> .....	06
2. História evolutiva da região.....	09
3. Considerações sobre a evolução da mineralização de ferro da Formação Carajás.....	10
4. Breve histórico da descoberta do minério de ferro e da pesquisa geológica na PMC.....	11
<b>ANEXO 2 – Fundamentação Teórica (Geoquímica e Isotopia de IFs e rochas associadas).....</b>	<b>01</b>
1. IFs na evolução terrestre.....	01
1.1. <i>Definições e características gerais das formações ferríferas mundiais</i> .....	01
1.2. <i>Processos associados à gênese das formações ferríferas</i> .....	01
1.3. <i>Formações ferríferas da Bacia Carajás na evolução geológica global</i> .....	03

2. Abordagem Geoquímica e Isotópica.....	04
2.1. <i>Formações ferríferas bandadas como arquivos da composição da água do mar</i> <i>pretérita</i> .....	04
2.2. <i>Indicadores geoquímicos</i> .....	06
2.2.1. <i>Ce/Ce*</i> .....	06
2.2.2. <i>Eu/Eu*</i> .....	07
2.2.3. <i>Y/Ho</i> .....	07
2.3. <i>Indicadores isotópicos</i> .....	08
2.3.1. <i>Sm-Nd em rocha total</i> .....	08
<b>ANEXO 3 – Materiais e Métodos .....</b>	<b>01</b>
1. Sensoriamento Remoto e Aerogeofísica.....	01
2. Critérios de amostragem e procedimentos da preparação de amostras.....	01
3. Petrografia.....	07
4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva MEV+EDS34.....	07
5. Litogeoquímica.....	08
6. Litogeoquímica fina.....	09
7. Geoquímica Isotópica.....	12

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Apresentação

Situada no sudeste do Cráton Amazônico, a Província Mineral de Carajás (PMC) hospeda importantes depósitos polimetálicos (Fe, Mn, Au, Cu-Au, Ni) de classe mundial, com destaque para expressivos depósitos de ferro de alto teor. Com reservas totais inicialmente estimadas em ~17 bilhões de toneladas a 66% de ferro (CVRD/CMM, 1972a), hoje Carajás contabiliza recursos da ordem de 50 Gt de minério de ferro, atingindo teores acima de 65% Fe, geralmente em minério friável hematítico. Formações ferríferas bandadas (BIF) magnetíticas, com teores abaixo de 60% de ferro, se destacam pela qualidade química e relativa facilidade de beneficiamento.

Mesmo assim, feições geológicas fundamentais da PMC ainda estão pendentes de melhor conhecimento geológico básico. Parte das indefinições corresponde ao arcabouço litoestratigráfico das sequências meta-vulcanossedimentares depositadas durante transição Neoarqueano-Paleoproterozoico, agrupadas no Supergrupo Itacaiúnas da Bacia Carajás. Em meio a esse pacote de rochas meta-vulcanossedimentares, destacam-se as principais BIF da província e demais sedimentos bioelementais, como folhelhos negros (C) e formações manganésíferas (Mn), dada relevância paleoambiental que possuem.

As BIF de Carajás, assim como folhelhos negros e formações manganésíferas associadas à estratigrafia da bacia, são excelentes marcadores de paleoprocessos físicos, químicos e biológicos, relacionados ao aumento de O<sub>2</sub> atmosférico após 2,45 Ga, em resposta ao GOE (*Great Oxigenation Event*). O GOE (2,45 - 2,33 Ga) marca o início de grandes mudanças paleoambientais no planeta, referentes ao início do intemperismo químico oxidante, à química dos oceanos e à evolução da vida multicelular (Holland 2002, 2006, 2009; Pufahl e Hiatt, 2012; Kasting, 2013 e demais referências).

O presente trabalho visa à documentação representativa de diversas ocorrências de IF distribuídas pela PMC e precursoras dos principais depósitos de ferro da província (em especial Serra Norte, Serra Sul, Serra Leste, Serra do Rabo, Serra do Tarzan, Serra Arqueada, Serra de São Félix). São aqui abordados aspectos de campo, petrográficos, petrológicos, geoquímicos e isotópicos (U-Pb e Sm-Nd) das IFs.

## 1.2 Objetivos

Esta tese investiga registros de processos sin-sedimentares a cedo-diagenéticos em formações ferríferas da Província Mineral de Carajás, no contexto da evolução da bacia homônima e seu embasamento. Os principais objetivos deste trabalho são:

- 1) Situar o intervalo de deposição das principais IF de Carajás, ao longo da evolução biogeodinâmica dos sistemas terrestres (litosfera, hidrosfera, atmosfera e biosfera).
- 2) Observar se as distribuições de elementos traços nas BIF refletem a água do mar pristina, a partir da qual foram depositadas;
- 3) Reconstituir parte das condições paleoambientais do provável mar neoarqueano a paleoproterozoico de Carajás;
- 4) Fornecer nova base de dados geoquímica e isotópica (Sm-Nd e U-Pb) para comparação com as demais BIF pré-cambrianas mundiais.

O desdobramento dos estudos ora propostos poderá contribuir para as seguintes questões:

- A atividade químico-exalativa na Bacia Carajás ocorreu em um mesmo intervalo de tempo? Ou as diversas ocorrências de IF representariam eventos anacrônicos?
- Um único evento seria responsável por ampla precipitação de IF sobre fluxos vulcânicos na base da Bacia Carajás?
- A deposição das IF seria contínua em escala de bacia? Ou controlada por compartimentação tectônica sin- e/ou pós-deposicional?
- Na hipótese de IF coevas, quais seriam as implicações litoestratigráficas, paleogeográficas, paleoambientais e geotectônicas no entendimento da evolução neoarqueana-paleoproterozoica da Bacia Carajás?
- Como se comportou o quimismo da água do mar durante o Grande Evento de Oxidação (GOE), e quais as tendências seculares do sistema atmosfera-hidrosfera-litosfera-(biosfera?).

### 1.3 Estrutura da Tese

Esta tese está organizada em 5 capítulos: 1) introdução; 2) manuscrito 1, sobre a geoquímica de alta-resolução nas IFs de Carajás; 3) manuscrito 2, sistemática Sm-Nd aplicada as IFs de Carajás; 4) discussões e conclusões; 5) observações finais e 6) referências bibliográficas.

No presente Capítulo (1) consta um prelúdio sobre o tema em escala global e sua relação a algumas das incertezas sobre a geologia regional de Carajás. Em seguida, os objetivos centrais da pesquisa e a estrutura da tese estão expostos. Ademais informa a localização e vias de acesso à área da pesquisa, com breve histórico da descoberta do minério de ferro na PMC. O capítulo segue com uma breve descrição da estratégia da amostragem e a indicação dos respectivos anexos onde são abordados em maior detalhe a revisão bibliográfica da geologia regional (*Anexo 1*) a fundamentação teórica da geoquímica e isotopia em IFs (*Anexo 2*); e por fim descreve os materiais e métodos utilizados (*Anexo 3*).

Capítulo 2 – Artigo 1: “*Paleobasinal to band-scale REE+Y distribution in Iron Formations from Carajás, Amazon Craton, Brazil.*” Este manuscrito foi submetido para a revista *Ore Geology Reviews*, no seu volume especial em comemoração aos 50 anos da descoberta de Carajás. O artigo em questão aborda a geoquímica das IFs de Carajás, com ênfase na distribuição dos REY e alguns elementos traços, nos possíveis significados das incomuns anomalias positivas de Eu e Y, bem como dos distintos padrões de fracionamentos (LREE / MREE / HREY) encontrados nestas IFs, quando comparadas às demais IFs mundo afora.

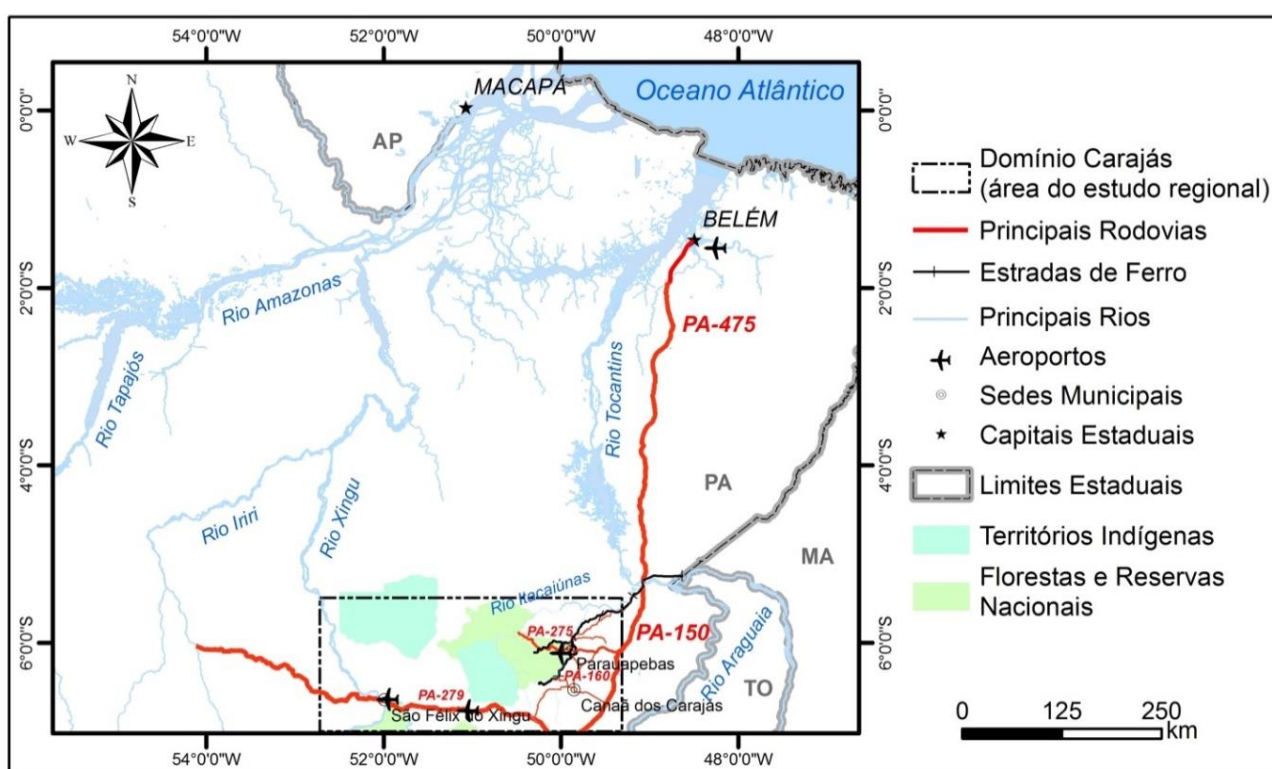
Capítulo 3 – Artigo 2: “*Neodymium isotopes and REE+Y signatures in the Archean-Paleoproterozoic Carajás Iron Formations, Amazon Craton, Brazil.*” Este manuscrito, submetido à revista *Geochimica et Cosmochimica Acta*, enfatiza a distribuição REY em depósitos de ferro de Carajás, não contemplados no artigo 1 em conjunto com a sistemática Sm-Nd aplicada às IFs de Carajás como um todo. Em geral, estas apresentam feições primárias preservadas e possíveis evidências de atividade biológica. O estudo busca evidências das possíveis fontes de material que originaram as IFs (se crustal ou mantélica). Com base em isócronas Sm-Nd, são sugeridas possíveis idades para a sedimentação das IFs. Tais idades podem ampliar o intervalo de tempo usualmente aceito para a precipitação química na Bacia Carajás, com base nas datações U-Pb em cristais de zircão das rochas vulcânicas associadas (~2.74 Ga).

Capítulo 4 – Conecta os temas dos dois manuscritos e abre para discussões e conclusões sobre a evolução paleoambiental e geodinâmica da Bacia Carajás. As referências seguem no Capítulo 5.

## 1.4 Localização e Vias de Acesso à Área de Estudo

A área de estudos se localiza no sudeste do estado do Pará. É limitada pelos paralelos 5°53'S e 6°30'S e meridianos 49°30'W e 51°58'W e abrange parte dos municípios de Marabá, Parauapebas, Curionópolis, Canaã dos Carajás e São Félix do Xingu. Partindo de Belém, o acesso à área pode ser feito por via terrestre (555 km pela PA-475) ou aérea até a cidade de Marabá seguindo-se desta em direção à Parauapebas por via terrestre pelas rodovias PA-150 e PA-275. Uma via mais rápida de acesso é o aeroporto de Carajás, servido diariamente por voos diretos de/para Belém, Brasília, Belo Horizonte e para cidades menores do sul e do sudeste do Pará.

O principal ponto de apoio logístico para a realização deste trabalho foram as cidades de Parauapebas e Canaã dos Carajás. Estas se conectam ao restante da área por via terrestre asfaltada (PA-160) e por uma rede de estradas majoritariamente não pavimentadas, que interconectam cidades, vilarejos, minas, garimpos e propriedades rurais (Fig. 1).



**Fig. 1:** Mapa de localização e vias de acesso à área de estudos.



## 1.5 Geologia Regional

O Cráton Amazônico (Fig. 2) é uma ampla placa litosférica continental da Plataforma Sul-Americana, com evolução paleo- e mesoproterozoica atribuída a sucessivos episódios de acreção crustal ao redor de núcleo formado e estabilizado no Arqueano (*Tassinari, 1996; Tassinari e Macambira, 1999, 2004*). Localizada no sudeste deste cráton, a Província Mineral de Carajás (PMC) corresponde à porção crustal mais antiga da região, sendo subdividida em dois domínios: Rio Maria e Carajás (*Souza et al., 1996; Dall’Agnol et al., 1997; Althoff et al., 2000; Santos, 2003*).

Um quadro comparativo com a evolução de algumas das muitas propostas cronolitoestratigráficas elaboradas para PMC é resumido na figura 3 (*Hirata et al., 1982; DOCEGEO, 1988; Araújo et al., 1988; Macambira et al., 1990; Nogueira, 1995; Pinheiro e Holdsworth, 1997*; e este trabalho). A seleção das propostas ilustradas visou destacar o contexto das rochas supracrustais com breve referência aos eventos metamórficos e deformacionais, que direta ou indiretamente contribuem no entendimento do intervalo temporal e espacial de gênese das BIF de Carajás.

O quadro cronolitoestratigráfico comparativo partiu do trabalho de *Hirata et al. (1982)*, por este ter resultado em consistente mapa geológico da província, servindo de base para os demais mapeamentos da região. Somada às demais propostas ilustradas na figura 3, a proposta cronolitoestratigráfica apresentada pelo presente trabalho ponderou entre as contribuições *de Meireles et al. (1984), Gibbs et al. (1986), Araújo e Maia (1991), Oliveira et al. (1994), Trendall et al. (1998), Macambira (2003), Faraco et al. (2005), Vásquez et al. (2008), Macambira et al. (2009), Barros et al. (2010), Feio et al. (2012, 2013a), Tavares e Silva (2013), Justo e Lopes (2014), Tavares (2014, 2015)* e outros.

O limite entre os domínios Rio Maria e Carajás não é consensual, tendo sido definido com base em anomalias magnetométricas indicativas de descontinuidade regional na direção E-W, porém não coincidentes com contatos geológicos (*Vasquez et al., 2008*). *Dall’Agnoll et al. (2006)* atribuem caráter transicional ao limite entre os dois domínios, definindo-o “Subdomínio de Transição”. Esta interpretação foi empregada por diversos autores (*Feio, 2011; Feio et al. 2012, 2013a,b; Guimarães et al. 2012*). Posteriormente, *Dall’Agnoll et al., 2013* dividiu o “Subdomínio de Transição” em dois outros domínios: Canaã, a norte e Sapucaia, a sul.

Alguns autores sugeriram a continuação para norte dos *greenstone belts* do Domínio Rio Maria (*Justo et al., 2015a; Siepierski e Ferreira Filho, 2016*), considerando ocorrências de destes *greenstones* na porção meridional do Domínio Carajás. Entre tais ocorrências destacam-se rochas metavulcânicas ácidas mesoarqueanas na região da mina do Sossego (*Moreto, 2013; Moreto et al. 2015b*) e metakomatiíitos com textura *spinifex* próximo ao contato sul com a Serra dos Carajás

(*Justo et al., 2015a; Siepierski e Ferreira Filho, 2016*). A presença de prováveis *greenstone belts* do Rio Maria (Grupo Sapucaia), dentro do Domínio Carajás foi previamente citada por *Vasquez et al. (2008)*.

Previamente definido como Cinturão de Cisalhamento Itacaiúnas (*Araújo et al., 1988*), o Domínio Carajás está localizado na porção norte da PMC. Caracteriza-se por sequências meta-vulcanossedimentares neoarqueanas (Supergrupo Itacaiúnas, 2,76-2,70 Ga - Bacia Carajás), depositadas sobre embasamento mesoarqueano (pré-2,83 Ga) de alto grau metamórfico. O embasamento da Bacia Carajás foi abordado em diferentes aspectos por diversos autores (*DOCEGEO, 1988; Avelar et al., 1999; Huhn et al., 1999; Machado et al., 1991; Pidgeon et al., 2000; Feio, 2011, Feio et al., 2012, 2013ab; Moreto, 2013; Moreto, et al., 2015a; Justo et al., 2015a; Tavares, 2015*; entre outros).

No embasamento ocorrem gnáisses-migmatíticos de composição TTG com idades entre 3,08-2,97 Ga (Complexo Xingu, Ortognaisse Bom Jesus), cortados por granitóides cálcio-alcalinos entre 2,87-2,83 Ga (Metatonalito Campina Verde, Metagranito Cruzadão, Granito Serra Dourada, Tonalito Racha Placa). Evidência pontual do Granito Sequerinho (3,01 Ga) foi encontrada em testemunho de sondagem da Mina do Sossego (*Moreto, 2013*) e corresponde à rocha mais antiga até o momento datada no embasamento do Domínio Carajás. Contribuição crustal paleoarqueana no embasamento deste domínio é indicada por zircão detrítico de até 3,6 Ga e de rochas com idades modelo ( $T_{DM}$ ) superiores a 3,20 Ga (*Mougeot, 1996; Mougeot et al., 1996a; Macambira et al., 2001; Galarza e Macambira, 2002; Dall’Agnol et al., 2005, Feio, 2011*; este trabalho).

Na PMC, o conjunto de rochas supracrustais hospedeiras de formações ferríferas foi gerado do Meso ao Neoarqueano, e possivelmente Paleoproterozoico. As IF da PMC podem ser divididas em dois conjuntos principais: *i*) IF hospedadas em *Greenstone Belts* mesoarqueanos do Supergrupo Andorinhas (inclusive Grupo Rio Novo); e *ii*) BIF hospedadas em sequências metavulcanossedimentares neoarqueanas dos grupos Igarapé Pojuca, Igarapé Salobo, Grão Pará, Igarapé Bahia, Aquiri, São Sebastião e São Félix (Supergrupo Itacaiúnas). As sequências supracrustais de cobertura (Formação Águas Claras/ Rio Fresco/Gorotire/Unidade Caninana) marcam o limite cronoestratigráfico mínimo para as condições paleoambientais propícias à deposição de BIF na província.

Nos capítulos que seguem, aspectos da geologia regional de Carajás são enfatizados conforme o tema central de cada artigo que compõem a tese. Maiores detalhes sobre a geologia regional e um breve histórico sobre a evolução dos conhecimentos na província estão compilados no Anexo 1.

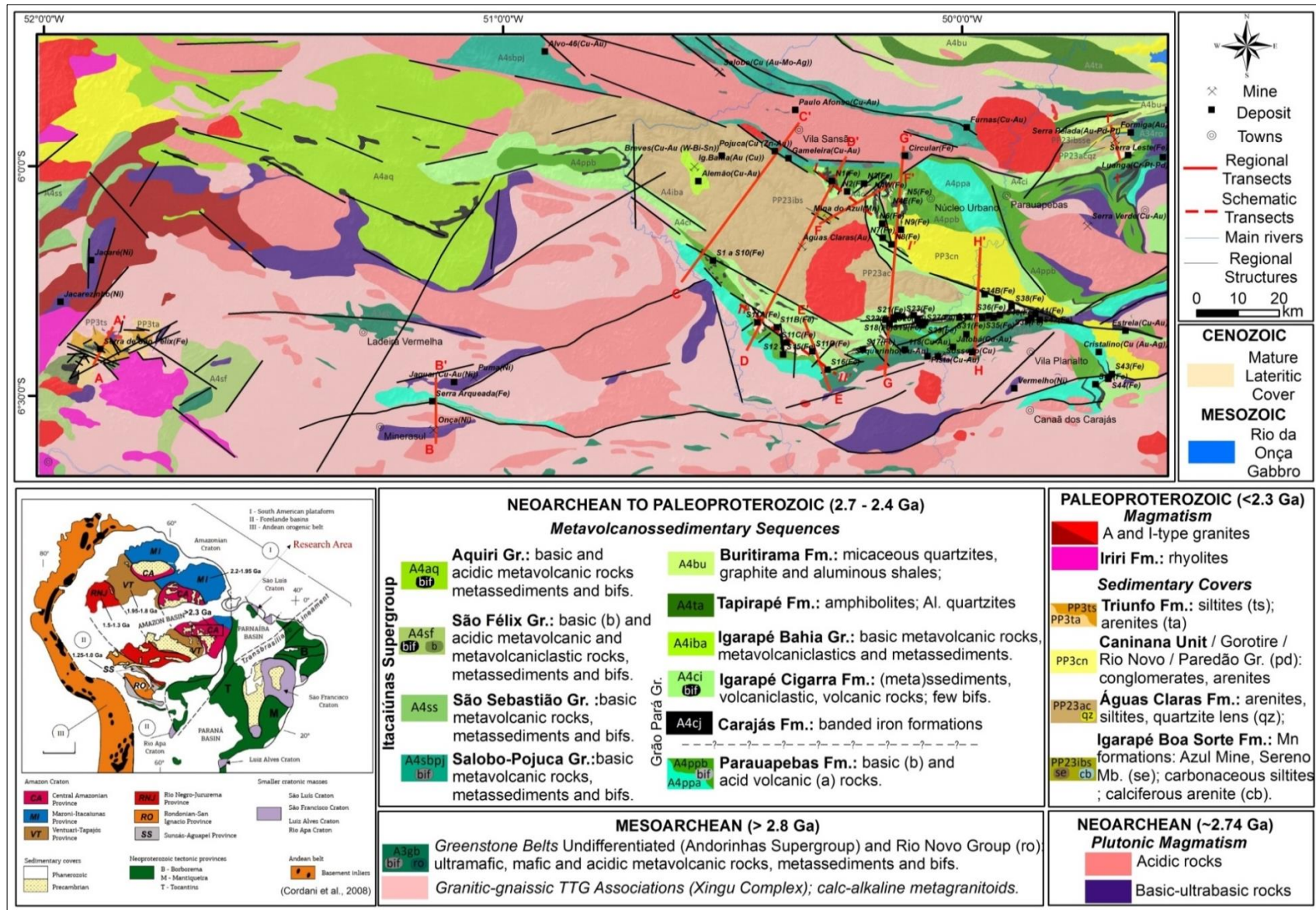


Fig. 2: Mapa Geológico da Província Mineral de Carajás (modificado de VALE-DIPM, inédito; Feio, 2011; Tavares e Silva, 2012; Tavares, 2014; Justo and Lopes, 2014; Costa et al., 2015).

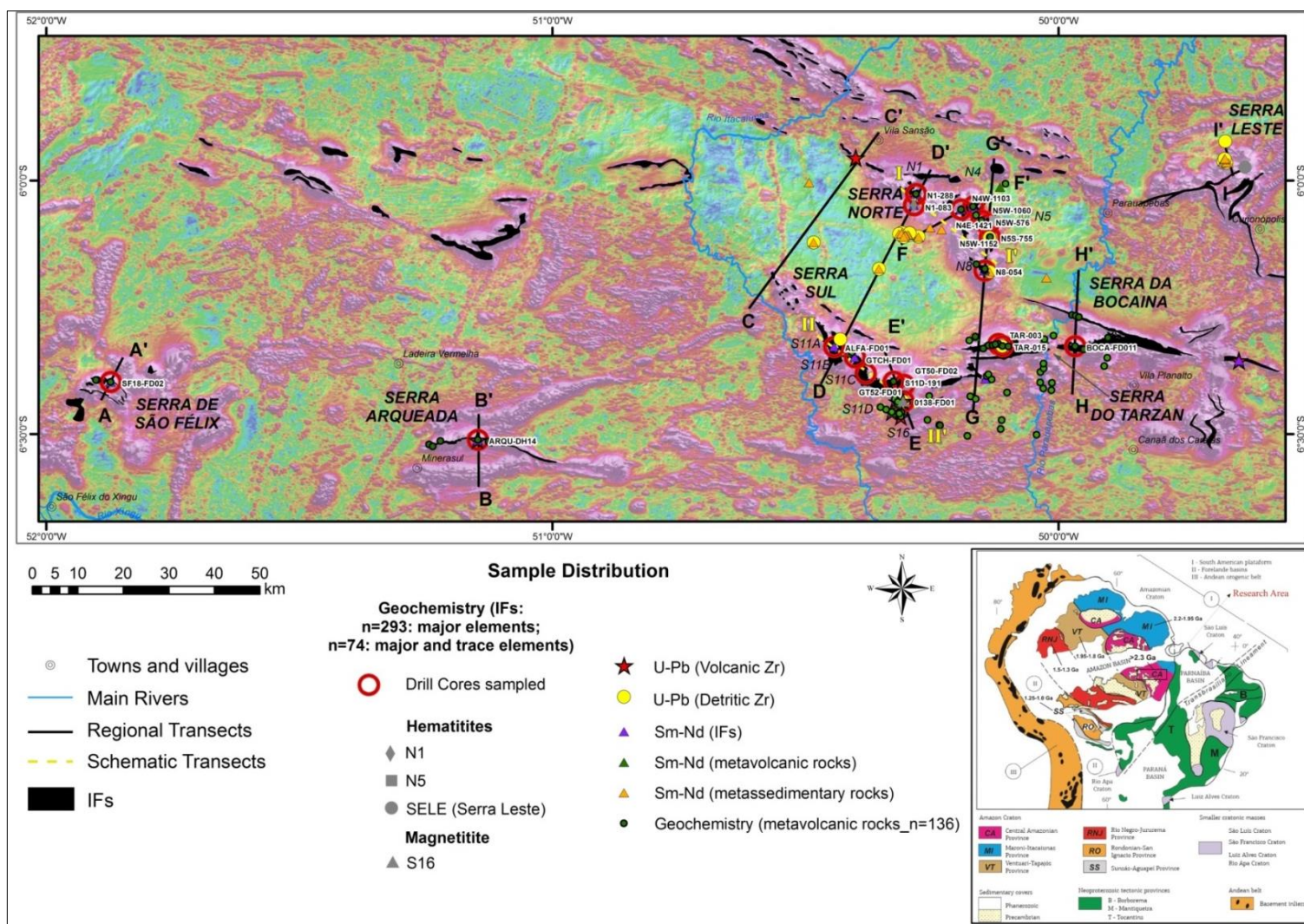
EON	ERA	PROPOSTAS CRONOLITOESTRATIGRÁFICAS PARA REGIÃO DE CARAJÁS (ênfase nas rochas supracrustais neoproterozoicas a paleoproterozoicas)											
		Ma	HIRATA <i>et al.</i> (1982)	DOCEGEO (1988)	ARAÚJO <i>et al.</i> (1988)	MACAMBIRA <i>et al.</i> (1990)	NOGUEIRA <i>et al.</i> (1995)	PINHEIRO e HOLDSWORTH (1997)	JUSTO ( <i>este trabalho</i> )				
PROTEROZOICO	PALEOPROTEROZOICO	1000-1600	Supergrupo Baixo Araguaia Formação Gorotire	Diques ácidos e básicos		Corpos máficos intrusivos (Paleozóico)	Assembleia de Cobertura	Gr. Serra Grande (Neoprotz.) Fm. Gorotire (Mesoprotz.) Granitóides e diques	▲ Diabásio Pajeú (Mesoz.) Diques ácidos e básicos e Gabro Rio da Onça (Neoprotz.)				
		1800	Grupo Uatamá Granito Velho Guilherme	Granitos Anorogênicos: Carajás, Cigano e outros	Granitos Intrusivos Pós-Tectônicos	Granito Serra dos Carajás		Ausente	Rúptil	Suítes Intrusivas Serra dos Carajás e Velho Guilherme			
		2050	Fm. Rio Fresco Granito Serra dos Carajás	Gabro Santa Inês	Intrusões Ultramáficas Pós-Tectônicas	Gabro Santa Inês		Fm. Águas Claras	Ausente	Unidade Caninana ou Formação Gorotire			
		2300	Grupo Grão Pará	Fm. Rio Naja Fm. Igarapé Azul	Suíte Plaqué	Fm. Igarapé Azul					Membro Superior	? Fm. Igarapé Boa Sorte	
ARQUEANO	NEOARQUEANO	2500	Sequências tipo Salobo/Pojuca	Granito Estrela			Formação Águas Claras	Membro Inferior	Fm. Águas Claras	? Fm. Águas Claras			
		2600-2700	Complexo Xingu	Grupo Buri-tirama	Fm. Sumidouro	Formação Carajás					Formação Carajás	Formação Carajás	Gr. Igarapé Salobo
				Grupo Igarapé Bahia	Fm. Grotão do Vizinho		Formação Parauapebas	Formação Parauapebas	Formação Parauapebas	Gr. Igarapé Salobo			
				Supergrupo Itacaiúnas	Seq. Paleovulcânica Superior								
MESOARQUEANO		2800-3200	Grupo Igarapé Salobo	Fm. Cinzento	Grupo Sapucaia	Gr. Pojuca	Assembleia de Cobertura	Gr. Igarapé Pojuca	Gr. Rio Novo				
		Grupo Igarapé Pojuca	Fm. Três Alfa Gnaiss Cascade	Fm. Corpo 4	Gnaiss Estrela	Fm. Gameleira		Gr. Rio Novo	Gr. Rio Novo				
		Supergrupo Andorinhas/Se. do Inajá	Complexo Luanga Serra Azul	Complexo Xingu	Complexos Xingu e Pium	Fm. Bueno		Complexo Xingu	Gr. Rio Novo	Gr. Rio Novo			
		Grupos Lagoa Seca, Babaçu, Santa Luzia, Rio Preto	Complexo Pium	Complexos Xingu e Pium	Complexo Xingu				Gr. Rio Novo	Gr. Rio Novo			

**Fig. 3:** Quadro comparativo de propostas cronolitoestratigráficas para região de Carajás. \*modificado de *Justo e Lopes (2014)* e *Tavares (2014)*, com base também nos trabalhos de *Machado et al. (1991)*, *Araújo e Maia (1991)*, *Macambira (2003)*, *Feio (2011)*, *Feio et al. (2013)* e *Moreto (2013)*. \*\* cronocorrelato aos grupos Aquiri (*Soares et al., 1988*), São Félix e São Sebastião (*Macambira e Vale, 1997*).

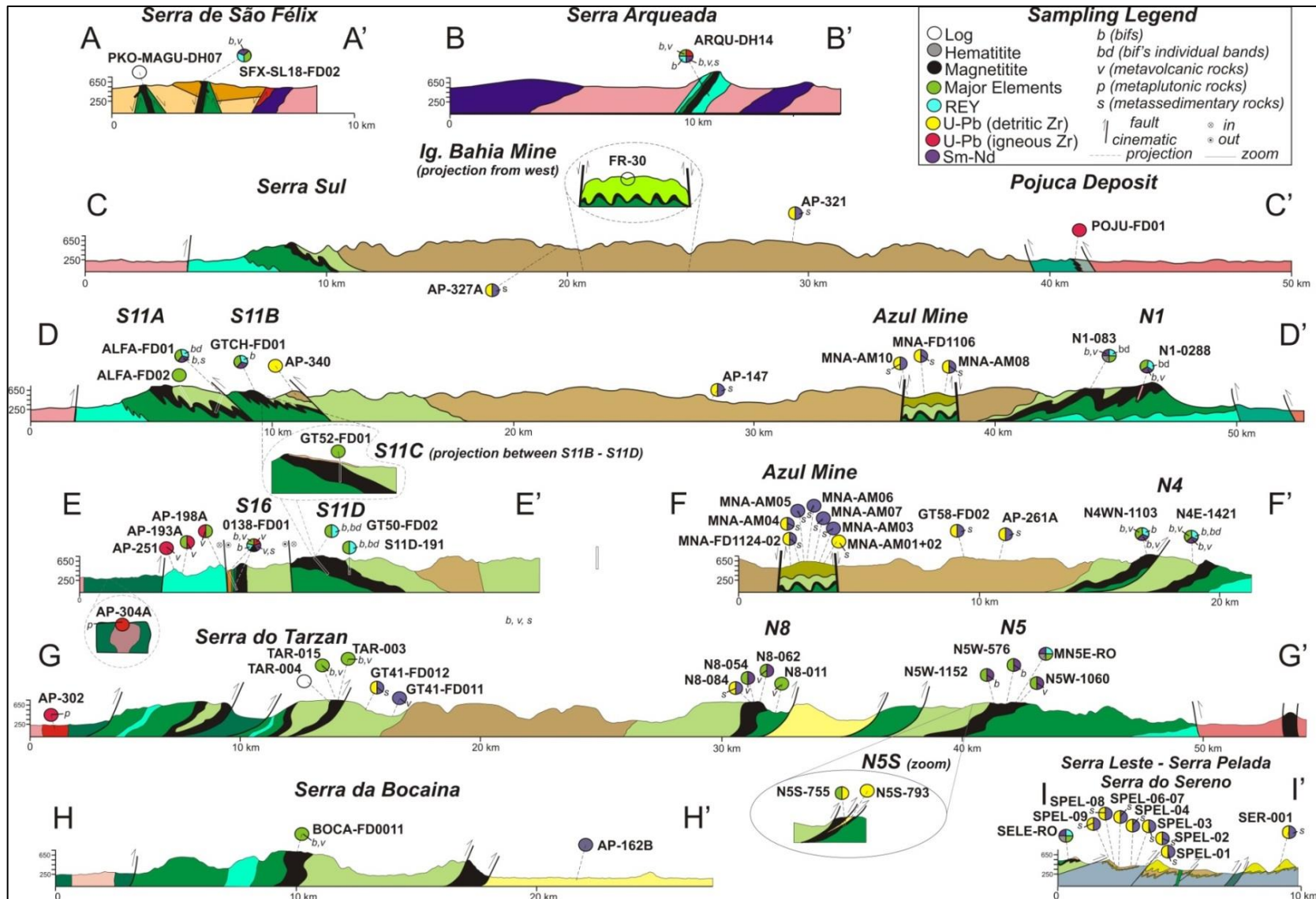
## **1.5 Materiais e Métodos**

Foram selecionados para este estudo os principais depósitos de formações ferríferas bandadas da PMC: Serra Norte, Serra Sul, Serra Leste, Serra de São Félix e Serra Arqueada. Para a caracterização das formações ferríferas foram integrados dados petrográficos, geoquímicos e isotópicos, embasados por filtros geológicos e norteados pelo reconhecimento de campo. Dentre as IFs e demais rochas supracrustais associadas (rochas vulcânicas básicas, intermediárias e ácidas, sedimentares e intrusivas, metamorfisadas ou não), testemunhos de sondagem e afloramentos foram amostrados (Figs. 4-5).

Maiores detalhes sobre a fundamentação teórica da geoquímica e isotopia das IFs e rochas associadas de Carajás estão sintetizados no Anexo 2, enquanto descrições mais específicas sobre os materiais e métodos utilizados são resumidas no Anexo 3.



**Fig. 4:** Distribuição espacial da amostragem dos principais depósitos e prospectos de ferro da PMC. Amostras representadas sobre produto da fusão entre imagem da amplitude do sinal analítico (levantamentos aeromagnéticos e gamaespectrométricos Tucuruí (LASA Prospecções S/A, 2011) e Oeste Carajás (LASA Prospecções S/A, 2015a) e aerogravimétrico Oeste Carajás (LASA Prospecções S/A, 2015b) e modelo digital de elevação com base nos dados do radar ASTER DGEM (NASA).



**Fig. 5:** Perfis geológicos esquemáticos com localização do tipo de amostragem realizada (vide Fig. 2 e 4, para localização dos perfis).

## 2. ARTIGO 1: PALEOBASINAL TO BAND-SCALE REE+Y DISTRIBUTION IN IRON FORMATIONS FROM CARAJÁS, AMAZON CRATON, BRAZIL

Ore Geology Reviews <Evisesupport@elsevier.com>  
Responder a: oregeo@elsevier.com  
Para: apjusto@gmail.com

18 de fevereiro de 2019 15:42

*This message was sent automatically.*

Ref: ORGEO\_2019\_131

Title: Paleobasinal to band-scale REE+Y distribution in Iron Formations from Carajás, Amazon Craton, Brazil

Journal: Ore Geology Reviews

Dear Ms. Justo,

Thank you for submitting your manuscript for consideration for publication in Ore Geology Reviews. Your submission was received in good order.

To track the status of your manuscript, please log into EVISE® at: [http://www.evise.com/evise/faces/pages/navigation/NavController.jspx?JRNL\\_ACR=ORGEO](http://www.evise.com/evise/faces/pages/navigation/NavController.jspx?JRNL_ACR=ORGEO) and locate your submission under the header 'My Submissions with Journal' on your 'My Author Tasks' view.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Ore Geology Reviews



# Paleobasinal to band-scale REE+Y distribution in Iron Formations from Carajás, Amazon Craton, Brazil

Ana Paula Justo<sup>a,b\*</sup>, Elton Luiz Dantas<sup>a</sup>, Michael Bau<sup>c</sup>, Flávio Henrique Freitas-Silva<sup>d</sup>, Roberto Ventura Santos<sup>a</sup>, Johann Hans Daniel Schorscher<sup>e</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brazil; <sup>b</sup>Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais - Serviço Geológico do Brasil, São Paulo, Brazil; <sup>c</sup>Department of Physics and Earth Sciences, Jacobs University Bremen gGmbH, Germany; <sup>d</sup>Departamento de Desenvolvimento de Projetos Minerais; VALE S.A., Santa Luzia, MG, Brazil; <sup>e</sup>Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Brazil

## ABSTRACT

Iron Formations (IFs) from the Carajás Mineral Province (CMP), southeastern Amazonian Craton, are the protolith of the world-class iron deposits of the CMP. Besides being one of the largest iron ore deposits in the world, they recorded important paleoenvironmental and regional geodynamic markers across the Neoproterozoic-Paleoproterozoic transition. This study presents high-resolution trace element analyses for 27 samples of banded iron formation (BIFs) from Carajás. The samples include 10 bulk BIFs and 17 individual mesobands. The iron-oxide and silica individual bands were microdrilled in order to investigate geochemical variations at the centimeter scale. The low contents of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and of other immobile trace elements (*e.g.*, Zr, Th, Hf, Ti) in these 27 samples indicate their detritus-free nature. Their positive shale-normalized (subscript SN) La and Gd anomalies are similar to those of modern seawater; while their Y/Ho ratios are higher. These BIF samples also display large positive chondrite-normalized (subscript CN) Eu anomalies, reflecting the influence of high-temperature hydrothermal vents and bottom solutions. In contrast to modern seawater and to most other detritus-free BIFs, the Carajás BIFs do not show the typical heavy rare earth element (REE) enrichment relative to light REE. They also show variable light to heavy REE fractionation trends. The Th/U ratios of both bulk BIFs and microdrilled mesobands are generally lower than the upper-crustal ratio. While the bulk BIFs show mostly chondritic values, the individual Fe and Si bands exhibit distinctly higher ratios. The general absence of negative Ce<sub>SN</sub> anomalies attests for rather reducing paleoenvironmental conditions. Unlike the great majority of the data which lack negative anomalies of Ce, a few samples do display such anomalies, possibly due to post-depositional alteration. These few samples, in turn, are in agreement with the low Th/U ratios shown by most the Carajás IFs. Such low Th/U ratios may indicate oxidizing transitional conditions during terrestrial weathering, which cause preferential U input into the ocean in response to the oxidation of immobile U<sup>4+</sup> to more mobile U<sup>6+</sup>.

*Keywords: Carajás, BIFs, REEs, GOE, Neoproterozoic-Paleoproterozoic transition*

\*Corresponding author: Geological Survey of Brazil (CPRM/SGB), São Paulo office, 55 Costa street, Cerqueira César, São Paulo, 01304-010, Brazil.  
E-mail address: [ana.justo@cprm.gov.br](mailto:ana.justo@cprm.gov.br) (A.P. Justo)

## 1. Introduction

Iron formations (IFs) are the main precursors of the world's most important iron deposits. They consist of iron-rich (~30%) and silica-rich (~50%) chemical precipitates which accumulated for the first two billion years of the geological record at the seafloor, and hence were exclusively deposited during the Precambrian Eon (Trendall, 2002). Iron Formations have long been considered to reflect environmental conditions of the early Earth, such as the chemical composition of and the physicochemical conditions in ambient seawater as well as the evolution of the atmosphere and biosphere (Cloud, 1973; Holland, 1984; Bau and Möller, 1993; Kump et al., 2001; Bekker et al., 2010; Planavsky et al., 2010a; Pufahl and Hiatt, 2012; Viehmann et al., 2015ab; Konhauser et al. 2017).

The rare earth elements (REE) and yttrium (discussed jointly as REY) display coherent behavior in natural systems and are considered a robust tracer of sedimentary processes (*e.g.*, Fryer, 1977; Elderfield, 1988; McLennan, 1989; Bau, 1993; Alexander et al., 2008). In aqueous systems, differences in burial fluxes of the REY result from their distinct behavior during scavenging (De Baar et al., 1985; Bau and Dulski, 1994) due to their specific chemical speciation. REY fractionation processes may be controlled by the redox-sensitivity of Ce and Eu and by differences among electron structures and ionic radii of the other, exclusively trivalent REY (charge and radius controlled, the CHARAC concept after Bau, 1996). The most stable oxidation state of all lanthanides is the REE<sup>3+</sup> form. Dissolved REEs in seawater are predominately stabilized as carbonate complexes (Cantrell and Byrne, 1987) the stabilities of which increase with increasing REE atomic number (Masuda and Ikeuchi, 1979; Lee and Byrne, 1993; Sholkovitz et al., 1994; Bolhar et al., 2004).

REY distribution in seawater shows major fractionation between LREE, MREE and HREE (light, middle and heavy REE, respectively) and is affected by pH and temperature variations. The HREE<sup>3+</sup> are predicted to be more strongly complexed in seawater than the LREE<sup>3+</sup> (Turner et al., 1981; Byrne and Kim, 1993; Byrne and Lee, 1993; Sholkovitz et al., 1994; Byrne and Li, 1995) As previously summarized by several authors (*e.g.* Bolhar et al., 2004; Tang et al., 2013), the PAAS (*Post-Archean Australian Shale*, McLennan, 1989) normalized REY<sub>(SN)</sub> pattern of modern seawater shows a positive sloped shapes due to LREE and MREE depletions relative to HREE, a negative Ce<sub>SN</sub> anomaly and positive anomalies for La<sub>SN</sub>, Y<sub>SN</sub> and Gd<sub>SN</sub> (*e.g.*, Masuda and Ikeuchi, 1979; Bau et al., 1995; Nozaki and Alibo, 2003; Bolhar et al., 2004; Lawrence and Kamber, 2006; Planavsky et al., 2010b). Y is considerably less particle-reactive than its geochemical twin Ho (Bau et al, 1995; Bau, 1999), which results in positive Y anomalies that are usually quantified by the Y/Ho ratio.

The REY distribution in IFs represents a multicomponent system involving high- and low-temperature hydrothermal solutions, seawater, terrestrial waters, and clastic detritus inputs (Bau et al, 1991; Bau and Dulski, 1992). The REY patterns of detritus-free IFs provide compelling evidence for a marine origin of these iron and silica-rich chemical precipitates, due to the similarity they share with

Archean-Paleoproterozoic marine carbonates (Kamber and Webb, 2001; Bau and Alexander, 2006) and modern seawater (Alexander et al., 2009), except for the redox-sensitive elements Ce and Eu.

The behavior of redox-sensitive Eu depends on oxygen fugacity, temperature, pH and pressure. While increasing temperature and pH and decreasing pressure and oxygen fugacity promote the stability of  $\text{Eu}^{2+}$ , trivalent Eu predominates at the conditions on the Earth's surface (Bau, 1991). Because the decoupling of Eu from its trivalent neighbors in the REE series requires the presence of divalent Eu, the development of  $\text{Eu}_{\text{CN}}$  anomalies in natural waters is confined to black smoker-type high-temperature hydrothermal solutions (e.g., Bau, 1991).

Anomalies of  $\text{Ce}_{\text{SN}}$  and fractionated Th/U ratios are two paleo-redox-proxies commonly used to investigate IF precipitation conditions (e.g. Bau and Alexander, 2009). The typically negative  $\text{Ce}_{\text{SN}}$  anomalies observed in modern seawater are due to the oxidation of  $\text{Ce}^{3+}$  to  $\text{Ce}^{4+}$  during oxic weathering on the continents and water-particle interaction within oxic seawater oxidizing conditions (e.g., Sholkovitz, 1992; Bau and Koschinsky, 2009; Merschel et al., 2017). While the Th/U ratio in epiclastic sedimentary rocks tends to be rather constant and close to that of the average upper continental crust (Th/U=3.9; e.g. Condie, 1993), pure sedimentary carbonates and some IFs are characterized by lower Th/U ratios. Such decoupling of U and Th results from oxidation of immobile  $\text{U}^{4+}$  to mobile  $\text{U}^{6+}$  during weathering or diagenesis at the Earth's surface, indicating at least mildly oxidizing conditions in the source area of U (Collerson and Kamber, 1999; Bau and Alexander, 2009).

Based on experimental studies and observation of natural systems, several authors have assumed that REY, Th, U, Zr and Hf, as particle-reactive elements, may record the signature of the seawater from which detrital-free IFs precipitated from (e.g., Fryer, 1977; Klein and Beukes, 1989; Derry and Jacobsen, 1990; Bau and Möller, 1993; Bau and Dulski, 1996; Bau et al., 1997; Kato et al., 2006; Alexander et al. 2008, 2009; Frei et al., 2008; Bau and Alexander, 2009; Konhauser et al., 2009; Planavsky et al., 2010ab; Bekker et al., 2010; Viehmann et al., 2014). Thus, the REYs distribution in IFs may reflect the Precambrian evolution of atmosphere-hydrosphere-lithosphere systems, and is an important geochemical tool for the understanding of time, causes and depositional mechanisms involved in IF genesis over time (Bau and Dulski, 1996; Canfield, 2005; Bekker et al., 2010; Pufahl and Hiatt, 2012; Kendall et al., 2012; Kasting, 2013).

The Carajás Mineral Province (CMP) is located on the south-eastern border of Amazon Craton and hosts large world-class high-grade iron ore reserves, estimated in 17.85 Gt @53.5% Fe (VALE, 2018). IFs from Carajás are distributed over 250 km in length to 100 km wide and their precise age of deposition remains poorly defined around the Archean to the Paleoproterozoic transition. The IFs has an irregular spatial distribution; either sustaining elongated ridges for tens of kilometers long, or as discontinuous strips of smaller dimensions. In general, the IFs stand out in the topography (up to 900 meters above sea level) and develop superficial ferruginous crusts.

The Carajás IFs are mainly composed by silica and iron-oxides with varied proportions of magnetite and hematite. They often display subordinated iron silicates and iron carbonates; the later usually interpreted as diagenetic. Their expressions as important economic deposits have been related to iron enrichment by supergene processes (Tolbert et al. 1971; CVRD/CMM, 1972ab; Beiseigel et al., 1973), hypogenic-hydrothermal processes (Barley et al., 1999; Hagemann et al., 1999; Dalstra and Guedes, 2004; Lobato et al., 2008), and/or, primary iron-enrichment processes driven by cyanobacteria activity in pre-GOE submarine oxygen oases (e.g., Anbar et al., 2007).

In this study there were selected detrital-free BIFs samples from Carajás (i.e. Serra Norte and Serra Sul) aiming to better understand the paleoseawater conditions under which their chemical sediments were precipitated. The samples, which present preserved primary and diagenetic mineralogy as well as textural features, were selected to perform high-resolution trace elements analyses.

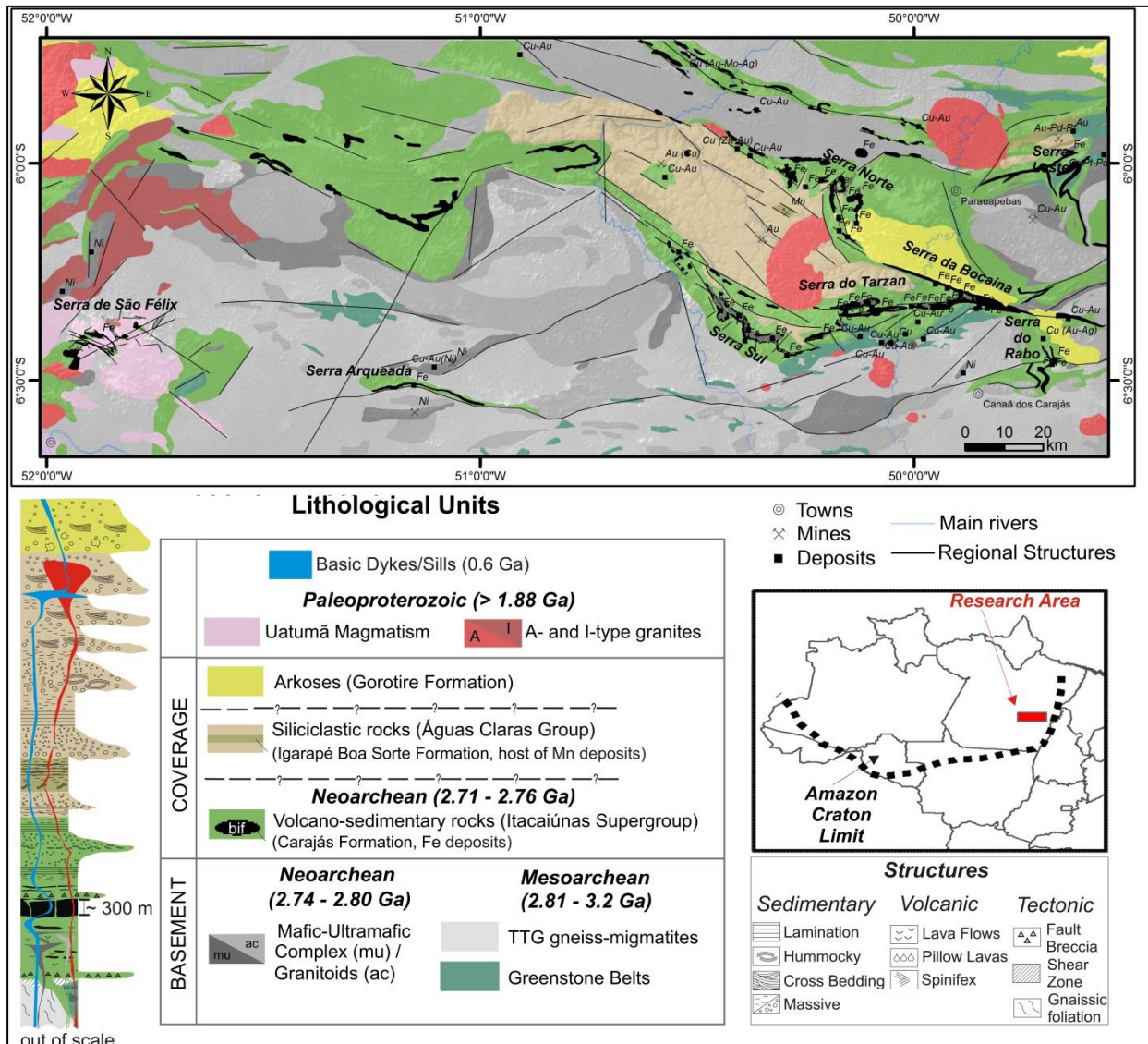
## 2. The Carajás Iron Formations

The Carajás Mineral Province (CMP) is located in the Central-Amazonian Province, at the southeastern border of Amazon Craton (Fig. 01). It is a large continental lithospheric plate with Paleozoic to Mesoproterozoic evolution attributed to successive episodes of crustal accretion around a nucleus formed and stabilized during Archean Eon (Tassinari, 1996; Tassinari and Macambira, 1999, 2004). The province hosts the Carajás Basin (sensu-lato) that is a ~350 km long per 100 km wide basin consisting of volcano-sedimentary filling (Hirata et al., 1982; Wirth et al. 1986; DOCEGEO, 1988; Machado et al. 1991). These rocks present low-greenschist metamorphic facies with local mineral assemblages of amphibolite facies.

The main IFs are indiscriminately grouped into Carajás Formation that overlaps metavolcanic rocks assembled as Parauapebas Formation (Meireles et al., 1984), with ill-defined contact relations (concordant and/or tectonic). The major iron deposits are distributed in five main districts: Serra Norte (N1-N9), Serra Sul (S1-S45), Serra Leste (SL1- S3), Serra Arqueada and Serra de São Félix. The IFs have an average thickness around 200-250 m in the Serra Norte, 300 m in the Serra Sul and 100 m in the São Félix area (Beiseigel et al., 1973). Serra Norte is the best well-known district in which occurs mainly finely laminated jaspilites that are made of alternations of microcrystalline quartz and red jasper with spherulitic hematite, maghemite, martite and subordinate magnetite (Lindemayer et al., 2001). Depositional structures of excavation and filling are preserved, together with spherulites of possible organic origin (Meirelles, 1986; Macambira, 2003; Ribeiro da Luz and Crowley, 2010).

Previous REE (Lindemayer et al., 2001; Klein and Ladeira, 2000) and Fe isotopic studies (Fabre et al., 2011) have interpreted the jaspilites as related to resurgent waters. The reported LREE enrichment trends relative to HREE and the positive Eu anomalies were linked to hydrothermal vents and bottom ocean solutions. In the deeper levels of the N4E iron deposit, Dalstra and Guedes (2004) describe

friable and compact hematite bodies grading to carbonate-rich banded rocks (Fe-Mn-dolomite-hematite-quartz-apatite-talc), turning into carbonate vein-rich rocks and finally into breccia with matrix replaced by Mn-dolomite-chlorite-apatite. Pseudomorphs observed in BIFs suggest replacement of magnetite by hematite and subsequently by large martite crystals. These authors argue that the carbonate minerals from N4E iron Mine are the products of the structurally controlled hydrothermal alteration that affected the jaspilites in varying degrees of intensity.



**Fig. 1:** Regional geological map from Carajás (adapted from VALE-DIPM, unpublished; Tavares, 2014; Justo and Lopes, 2014; Costa et al., 2015).

The depositional age for IFs from Carajás has been addressed in various studies: by conventional multi-grain U-Pb zircon ages in concordant quartz-trachytic lens (2755-2740 Ma) at the basal portion of IFs horizons (Gibbs et al., 1986; Wirth et al., 1986; Krymsky et al., 2002, 2007); by SHIRIMP U-Pb zircon ages of a probable tuff (2743±11 Ma) within the Carajás Formation and a dolerite dyke (2740±8 Ma) cross-cutting the Carajás Formation (Trendall et al., 1998); and by SHIRIMP II U-Pb zircon ages of two intercalate levels of basalts in the Carajás Formation at Serra Norte N4WS mine

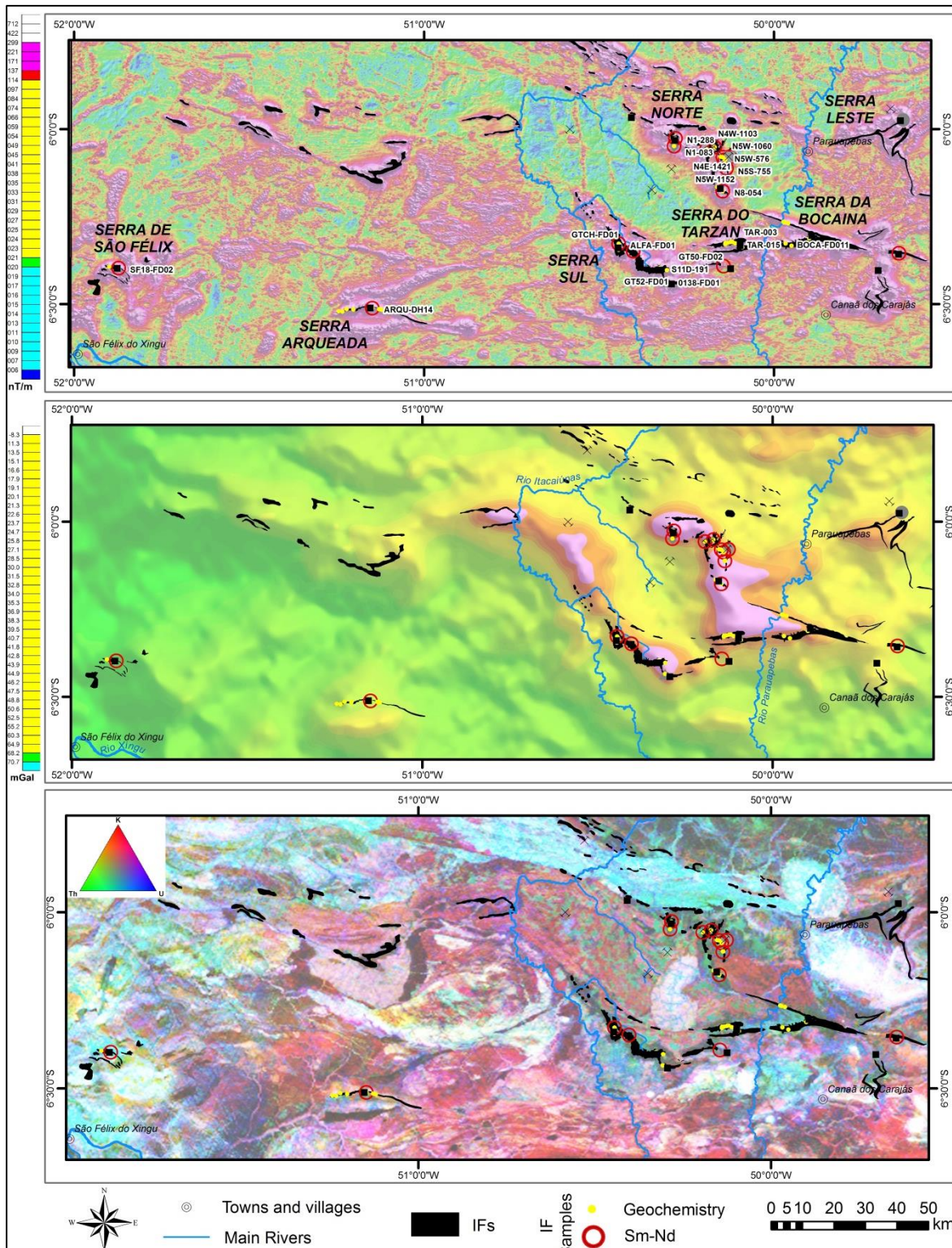
( $2749 \pm 6.5$  and  $2745 \pm 5$  Ma; [Martins 2017](#)). [Macambira et al. \(1996\)](#) assigned a short time range for deposition of the Parauapebas and Carajás formations, establishing the age of  $\sim 2757 \pm 18$  Ma for IFs. Later, [Macambira \(2003\)](#) interpreted their deposition between 2754 - 2744 Ma, related to periods of volcanic quiescence. Such fast succession of volcanogenic/depositional events, is also, corroborated by the geochemical, isotopic and geochronological data collected by [Martins 2017](#).

Sm-Nd isochronous provided by six jaspilite samples from N4, N5 and N8 iron ore bodies ([Lindenmayer et al., 2001](#)) yields an age around  $2593 \pm 260$  Ma for the formation of jaspilites in the Serra Norte ([Lobato et al., 2004](#)). The authors consider jaspilites as the product of underwater hydrothermal exhalations and the negative  $\epsilon_{\text{Nd}}=-4.2$  would be indicative of contamination by earlier continental crust. In Serra Sul, 11 samples of black shales intercalated with BIFs provided a Re-Os regression of  $2661 \pm 110$  Ma, with a more reliable subset of 5 samples yielding  $2710 \pm 38$  Ma and Nd isotopes indicating a 2.8-3.1 Ga source for the clastic components of the shales ([Cabral et al., 2013](#)).

### 3. Sampling strategy and analytical techniques

The main iron deposits from CMP were selected for this study (Fig. 2). From the drill cores provided by Vale S.A., the most representative ones were chosen based on a regional lithostratigraphic approach and on the low degree of hydrothermal alteration in order to select detrital-free samples. From a total of 282 IF geochemical data supplied by Vale S.A. and previously analysed by ALS Chemex laboratory for major and trace elements,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  contents could also be differentiated based on the measure of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  by X-ray fluorescence (XRF), after alkaline fusion with lithium metaborate, and of FeO by volumetry.

According to major and trace-element screening of that larger IF geochemical dataset, a subset of 27 detrital-free BIF samples were selected and further analysed for trace elements at Jacobs University Bremen, following the protocol of [Alexander \(2008\)](#) and the analytical methods previously described by [Bau and Alexander \(2009\)](#). Among the selected samples, those with bands wider than  $\sim 2$  cm thick were selected for high-resolution geochemical analyses. A total of 9 iron-oxide and 8 silica bands were microdrilled in order to evaluate small-scale geochemical changes.



**Fig. 2:** Spatial distribution of the sampling through the main iron mines, deposits and prospects from CMP; represented on three aerogeophysical products: i) fusion of the amplitude of the analytical signal (ASA) and digital elevation model (DEM) of radar ASTER DGEM (NASA) - drill-core identification in black and white; ii) bouguer gravimetric anomaly map; iii) ternary radiometric image R(K):G(Th):B(U). Aerogeophysical surveys from Geological Survey of Brazil (CPRM): magnetometry and radiometry: Tucuruí (LASA Prospecções S/A, 2011) + West of Carajás (LASA Prospecções S/A, 2015a); and gravimetry (LASA Prospecções S/A, 2015b).

## 4. Results

### 4.1. Types of Carajás IFs: primary and post-depositional macroscopic features

Oxide facies IFs (James, 1954) are macroscopically subdivided according to textural and mineralogical variations as intercalations of: *i*) white metachert and iron oxides rich bands (*cherty BIFs* - Fig. 3a); *ii*) white metachert, red to pink jasper and iron oxides rich bands (*mixed cherty-jasper BIFs* - Fig. 3b) and *iii*) red jasper and iron oxides bands (*jaspilites* - Fig. 3c), (Tab. 1).

**Tab.1:** Oxide facies IFs' types description.

IF Types	Description
<b>Cherty BIFs</b>	Alternated bands of microcrystalline magnetite with metachert. BIFs can be laminated and/or banded; generally free from clastic and/or volcanoclastic debris; locally with traces of iron silicates, carbonates or sulphide microscopic crystals. It may show sin-tectonic breccias and high-frequency folds due to compaction of two layered system with differential viscosity.
<b>Mixed jasper-cherty BIFs</b>	Alternated bands of microcrystalline hematite or magnetite with metachert. BIFs can be laminated and/or banded; generally free from clastic and/or volcanoclastic debris; locally with traces of iron silicates, carbonates or sulphide microscopic crystals. It may show sin-tectonic breccias and high-frequency folds due to compaction of two layered system with differential viscosity.
<b>Jaspilites</b>	Alternated bands of microcrystalline hematite and red jasper, generally with radial and concentric microstructures (spherulites). BIFs can be laminated and/or banded; generally free from clastic and/or volcanoclastic debris; may show a diversity of compaction, sin-tectonic and sedimentary reworked structures, such as dewatering, creep, slumps, convolute and ripple bedding.
<b>Hematite / Magnetite</b>	Massive microcrystalline Hematite or Magnetite rich rocks (>90% Fe), generally compact at depths (> 70 m), and friable when situated at shallow depths of the lateritic profile (< 70 m).

Primary textural features predominate, generally overlapped by early-diagenetic processes. The terms defined by Trendall and Blockley (1970) for band thickness (micro: 0.2-2 mm and meso: 10-50 mm banding) are maintained in the present study. BIF rhythmic banding may be repeated on micro (mm) to macro (> 10 m) scales. High-frequency microbanding can occur continuously for tens of meters, as sets of laminations restricted or not into mesobands. Generally, massive mesobands of chert, jasper, hematite and magnetite alternate with internally laminated mesobands.

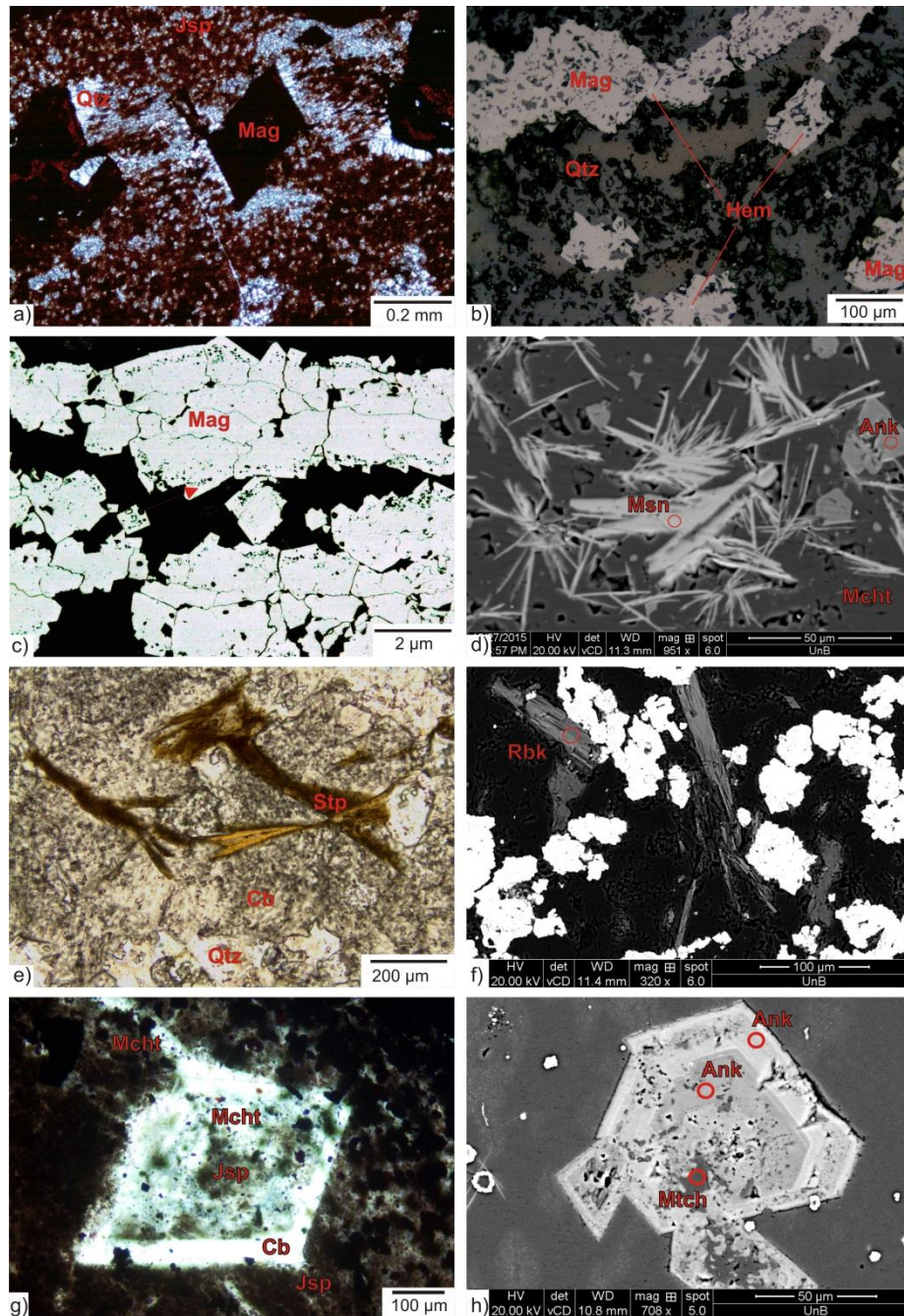
Meso- and microbands may have different geometries, planar (Fig. 3b), “stylolitic-like” (Fig. 3d) or anastomosed with cross-laminations in intraformational, jasper/chert fragments; a feature called *cross-podding* by some authors (e.g., Krapez et al., 2003; Fig. 3e). Bands may show erosive surfaces as basal limits, with subsequent granulometric gradation of jasper/chert *pod-like* intraclasts (Fig. 3f). Sin-depositional tectonic structures are observed as inter-banded confined slump folds and microfaults with normal offsets within mesobanding.

The IFs are associated to mafic volcanic rocks with massive (Fig. 3g), variolytic and amygdaloidal textures; subordinate rhyolites, volcanoclastic and sedimentary rocks (black shales, gray-greenish rhythmic pelitic-psamitic rocks and sedimentary breccias with hematitic and carbonaceous matrix). In Serra Norte (N5W) occurs carbonaceous, magnetic, reduced dark green pelite (Fig. 3h), with pyrite nodules and cavities filled with leached Mn, silica and pyrite. The basal IF portions of Serra Sul (S11D) show black carbonaceous pelites with small nodules of pyrite, and as lenses along the bedding. Pyrite nodules occur disseminated in pelitic-psamitic rhythmits in the Serra do Tarzan.





**Fig. 3:** Drill core (NQ=4.76 cm: a, d, g; HQ=6.35 cm: b, e, f, h) and outcrop (c) samples of Carajás IFs (in *italic* - drill core-sample id, depth, deposit, regional site): **a)** cherty-BIF (ALFA-FD01-453, 149.40-150.10 m, S11A, Serra Sul); **b)** mixed cherty-jasper BIF (N1-083-005; 186.40 – 186.70 m, N1, Serra Norte) **c)** jaspilite in the northern open-pit from N4E Mine (Serra Norte). Sedimentary textures: **d)** microbanding in cherty-BIF (GTCH-FD01-552, 388.65 – 388.70 m, S11B, Serra Sul); **e)** climbing ripples preserved as cross-poddings on pink jasper semi-destruct bands of jaspilite (N8-011-004, 120.30 – 121.20 m, N8 Serra Norte); **f)** ascending granocrescency in ressedimentated cherty-jasper band with metachert and jasper intraclasts possibly eroded still in pristine “gel-like” state (N1-288-013, 246.60 – 247.68 m, N1, Serra Norte). Lithologic associations: **g)** contact between basalt and jaspilite grading into cherty-jasper BIF, (ALFA-FD01-469, 353.05 -353.10 m, S11A, Serra Sul) and **h)** reduced pelitic layer interbedded with cherty-jasper BIF (N5W-576-009, 440.85 – 440.91, N5, Serra Norte).



**Fig. 4:** Microphotographs through transmitted (*TL*) or reflected (*RL*) light with uncrossed nicols (*//N*) and backscattered electron (*BSE*) images of Carajás IFs (*in italic - drill core-sample id, depth, deposit, regional site, image parameters*): **a)** columnar quartz (*qtz*) cementation perpendicularly to magnetite (*mag*) edges, a process indicative of diagenetic recrystallization of precursor spherulitic jasper (*jsp*) as magnetite (*N4E Mine, open-pit, Serra Norte, TL, //N*); **b)** hematite (*hem*) inclusions into magnetite (*ALFA-FD01, 178.75 – 178.90 m, S11A - Serra Sul, RL*); **c)** bands of zoned magnetite crystals with concentration of voids close to the edges (arrow), as an evidence of imbalance conditions between magnetite and its surroundings (*S11D-191-017, S11D, Serra Sul, RL*); **d)** agglomerates of minnesotaite (*msn*) associated with ankerite and metachert (*GTCH-FD01-557, 442.25 – 443.25m, S11B, Serra Sul, BSE*); **e)** acicular crystals of stilpnomelane (*stp*) into quartz-carbonate matrix (*ALFA-FD01-469, 255.80 – 225.90 m, S11A - Serra Sul, TL, //N*); **f)** agglomerates of acicular riebeckite (*rbk*) in cherty BIF (*GT52-FD01-565, 215.15 – 215.60 m, S11C, Serra Sul, BSE*); **g)** diagenetic romboedric zoned carbonate (*cb*) crystals with metachert (*mcht*) and jasper spherulites inclusion (*ALFA-FD01-460, 262.20 – 263.00 m, S11A, Serra Sul, TL, //N*); **h)** euedric zoned ankerite (*ank*) with metachert inclusion (*N5W-576-016, 446.50 – 447.25 m, N5, Serra Norte, BSE*).

Under the microscope, primary to diagenetic features were identified in excellent degree of preservation. In Serra Norte jaspilites predominate, they are characterized by metachert matrix associated to hematite dust accounting for the pink to red pigmentation. Euhedral magnetite crystals commonly crosscut jaspilite laminations as a secondary iron oxide phase. Columnar quartz nucleates on magnetite crystal surfaces, occupying the space generated after reduction of the primary hematite to the more compact crystal lattice of the magnetite (Fig. 4a). Magnetitic richer BIFs predominate in Serra Sul, with hematite inclusions into magnetite (Figs. 4b), the latter also comprising iron oxide rich bands as zoned magnetite with holes in the borders (Figs. 4c).

Associated to metachert matrix, variable amounts of carbonates (ankerite, dolomite and siderite) and subordinate silicates occur: greenalite minnesotaite (Fig. 4d), stilpnomelane (Fig. 4e), riebeckite (Fig. 4f), talc and epidote. The main identified carbonate phases pervasively replace metachert bands, and/or mostly occur as euhedral crystals cross-cutting primary banding. These carbonate may correspond to zoned diagenetic rhombohedrons with metachert, jasper and magnetite inclusions, plus quartz cement perpendicular to the euhedral crystal edges (Fig. 4g). BSE+EDS analysis indicated variations in carbonate composition, since Mn-rich dolomite, with iron enrichment toward its borders, until ankerite phase (Fig. 4h).

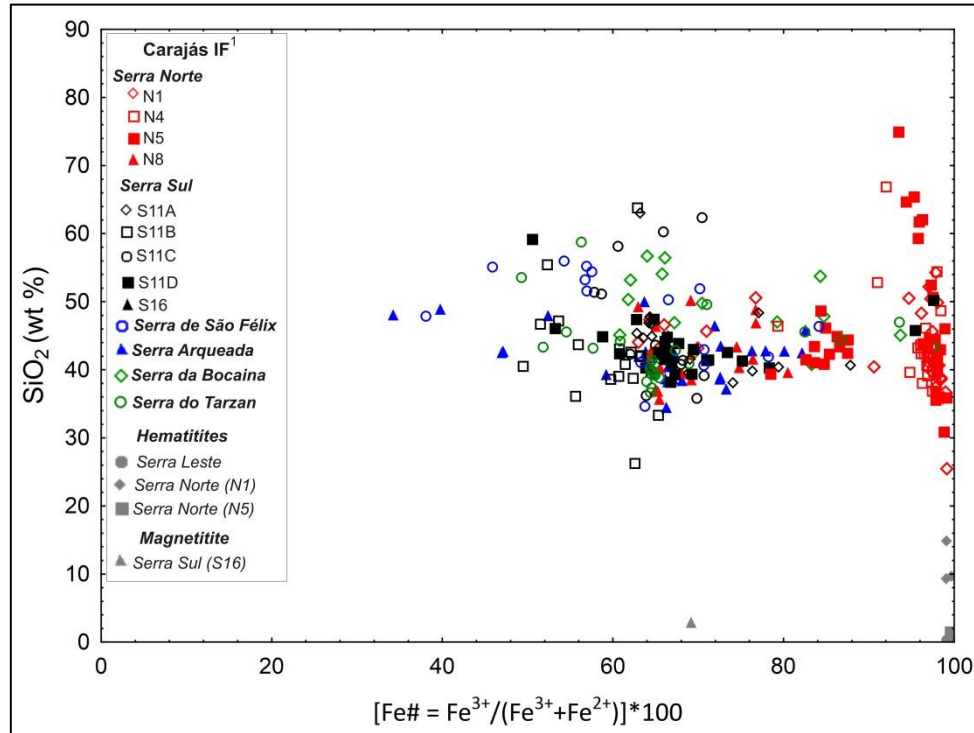
#### 4.2. Geochemistry of Major and Trace Elements

The dataset for major and trace element concentrations of Carajás IFs are shown in the supplementary dataset. The 282 IF samples provided by Vale S.A. show SiO<sub>2</sub> contents ranging between 26.25 - 75.58 wt%, average Fet of 36.18 wt% and Fe# values ( $Fe\# = [Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})]*100$ ) ranging between 38 - 99, after Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5.97-66.76 wt%) and FeO (0.01-24.5 wt%). Remarkably higher Fe# predominates at Serra Norte, where the IFs are mainly hematitic as compared to the generally magnetitic IFs from other Carajás iron deposits (Fig. 5). Lower Fe# (<6.6) values are due to carbonates and silicates that compared to magnetite, host higher contents of Fe<sup>2+</sup> in their crystalline lattices.

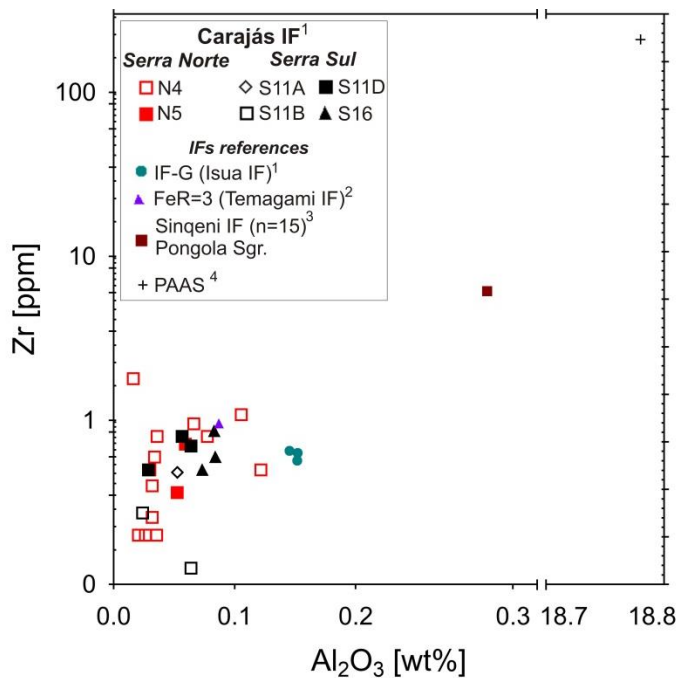
In general, most of these samples display very low contents of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05 - 0.06 wt%) and less-mobile trace elements, such as <5 ppm Zr and <1 ppm Th, Hf and Sc. Such low concentrations of less-mobile major and trace elements suggest absence of or very little detrital input into the paleobasin (e.g., Bau, 1993; Alexander et al., 2009; Viehmann et al. 2015ab) (Fig. 6).

The REY patterns of the microdrilled 27 samples subset are shown in figure 7a and their statistical data are shown in table 2. Average, maximum, and minimum total REE contents ( $\Sigma REE$ ), La<sub>SN</sub>, Ce<sub>SN</sub>, Pr<sub>SN</sub>, Gd<sub>SN</sub> and Eu<sub>CN</sub> anomalies, as well as Y/Ho ratio and some diagnostic ratios of light to heavy REE fractionation processes (Yb/Pr<sub>SN</sub>, Nd/Yb<sub>SN</sub> and Pr/Sm<sub>SN</sub>) are calculated according to the deposit location of each BIF group (Tab. 2). The samples were grouped as pure bulk BIF (n=10), *iron oxide-rich* (n=10) and *silica-rich* (n=9) centimeter-sized mesobands (1-2 cm). Figure 2 also displays the

samples according to their location in the Serra Norte (N4E, N4WN; Figs. 7a-c) and Serra Sul (S11A, S11B, S11D, S16, Fig. 7d-f) iron ore bodies, respectively. In general, the distribution of REY in individual bands shows the same pattern, independently of composition (Fe or Si). However, the iron-rich bands always show higher REY concentrations than the silica-rich bands.



**Fig. 5:** Fet, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sup>3+</sup>) and FeO (Fe<sup>2+</sup>) concentration distribution through 274 BIF samples (BIFs), 18 hematitites (hem) and one magnetitite (mag) from Carajás main iron mines and deposits: Serra Norte (N1, N4, N5, N8); Serra Sul (S11A, S11B, S11C, S11D, S16 and TAR – Serra do Tarzan); Serra Arqueada (ARQU); Serra de São Félix (SSFX); Serra da Bocaina (BOCA) e Serra Leste (SELE).



**Fig. 6:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. Zr diagram, showing the low contents of crustal detritic components in Carajás IFs. <sup>1</sup>Carajás IF dataset and reference values IF-G and FeR-3 (this work); <sup>2</sup>IF-G and FeR-3 (Dulski, 2001); <sup>3</sup>mean value (n=15) Pongola IF (Alexander et al. 2008); <sup>4</sup>PAAS (McLennan, 1989).

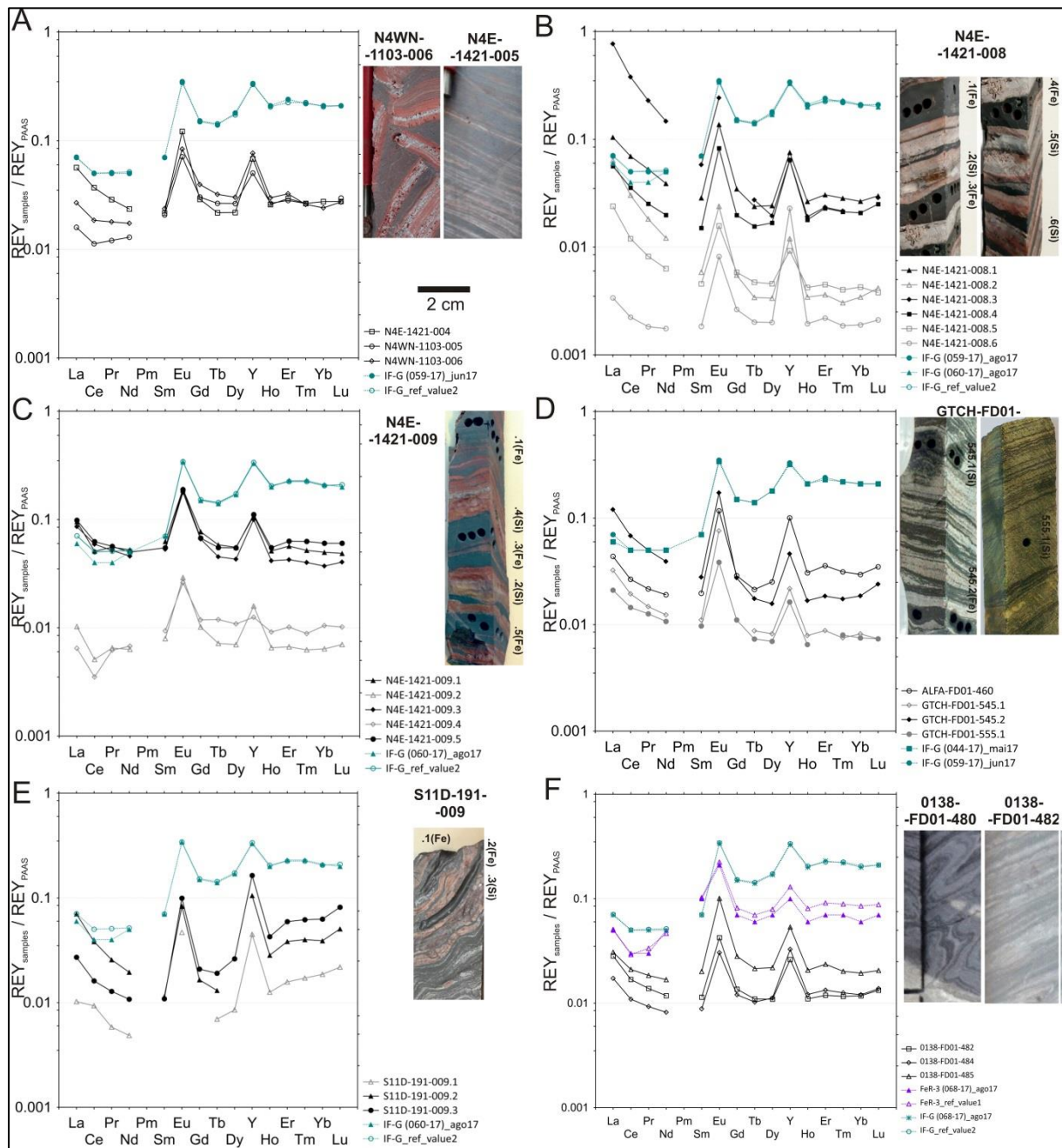
**Tab. 2:** REY data for pure (P) and impure (I) bulk BIF samples and pure iron oxide (Fe) and metachert (Si) individual bands from the main ore-bodies of Serra Norte and Serra Sul. Average maximum and minimum calculated values (n=x samples) for  $\Sigma$ REE, shale-normalized (“ $_{SN}$ ” - PAAS, [McLenann, 1989](#)) La, Ce, Gd, Pr and chondrite-normalized (“ $_{CN}$ ” - C1, [Andres and Grevesse, 1989](#)) Eu anomalies;  $(Yb/Pr)_{SN}$ ,  $(Pr/Sm)_{SN}$ ,  $(Nb/Yb)_{SN}$  and Y/Ho ratios. REY anomalies according to [Bolhar et al. \(2004\)](#):  $^a(La/La^*)_{SN}=La_{SN}/(3Pr-2Nd)_{SN}$ ; [Bau and Dulski \(1996\)](#):  $^b(Ce/Ce^*)_{SN}=Ce_{SN}/(0.5Pr+0.5La)_{SN}$ ; [Bau and Alexander \(2009\)](#):  $^c(Pr/Pr^*)_{SN}=Pr_{SN}/(0.5Ce+0.5Nd)_{SN}$ ;  $^d(Eu/Eu^*)_{CN}=Eu_{CN}/(0.67Sm+0.33Tb)_{CN}$ ,  $^e(Gd/Gd^*)_{SN}=Gd_{SN}/(0.33Sm+0.67Tb)_{SN}$ .

		Bulk BIF Samples							Individual BIF bands (Fe / Si)										
		SERRA NORTE			SERRA SUL				SERRA NORTE		SERRA SUL				TOTAL				
		N4 (P)		N5	TOTAL	S11A	S16	TOTAL	TOTAL	N4		S11B		S11D		TOTAL		TOTAL	
		N4E-1421 (n=1)	N4WN-1103 (n=2)	(n=2)	(n=5)	(n=1)	(n=3)	(n=4)	(n=10)	Fe (n=6)	Si (n=5)	Fe (n=1)	Si (n=2)	Fe (n=2)	Si (n=1)	Fe (n=3)	Si (n=3)	Fe (n=9)	Si (n=8)
$\Sigma$ REE	avg.		3.35	7.48	5.70		3.28	3.81	<b>4.86</b>	20.31	1.86		3.12	5.38		7.75	2.56	<b>16.13</b>	2.21
	max.	6.88	4.03	<b>7.90</b>	<b>7.90</b>	5.37	4.36	5.37	<b>7.90</b>	<b>67.36</b>	5.53	12.49	3.59	7.42	1.43	12.49	3.59	<b>67.69</b>	5.53
	min.		<b>2.66</b>	7.05	2.66		2.66	2.66	<b>2.66</b>	6.39	0.45		2.65	<b>3.34</b>		3.34	1.43	<b>3.34</b>	0.45
$(Yb/Pr)_{SN}$	avg.		0.69	0.92		1.07	1.14	<b>1.03</b>	0.80	0.88		0.32	3.21		2.27	1.28	<b>1.35</b>	1.03	
	max.	0.96	1.35	0.89	1.35	<b>1.36</b>	1.30	1.36	<b>1.36</b>	1.07	1.69	0.37	0.59	<b>4.91</b>	3.19	<b>4.91</b>	3.19	<b>4.91</b>	3.19
	min.		<b>0.50</b>	<b>0.50</b>		0.85	0.85	<b>0.50</b>	0.50	0.19		0.05	1.52		<b>0.37</b>	0.05	<b>0.37</b>	0.05	
$(Pr/Sm)_{SN}$	avg.		0.67	1.68	1.20		1.06	1.07	<b>1.14</b>	1.73	1.48		1.32	1.72		1.74	1.32	<b>1.73</b>	1.43
	max.	1.33	0.76	<b>2.23</b>	2.23	1.10	1.21	1.21	<b>2.23</b>	<b>3.95</b>	3.12	1.79	1.33	2.26	<dl	2.26	1.33	<b>3.95</b>	3.12
	min.		<b>0.58</b>	1.13	<b>0.58</b>		0.92	0.92	<b>0.58</b>	0.88	0.66		1.30	1.18		<b>1.18</b>	1.30	<b>0.88</b>	0.66
$(Nd/Yb)_{SN}$	avg.		1.20	1.00		0.85	0.80	<b>0.90</b>	1.11	1.52		1.47	0.34		0.93	1.07	<b>1.04</b>	1.35	
	max.	0.85	0.72	<b>1.45</b>	1.45	<b>0.65</b>	1.00	1.00	<b>1.45</b>	1.46	3.53	2.10	1.51	0.50	0.26	<b>2.10</b>	1.51	<b>2.10</b>	3.53
	min.			0.96	0.72		0.68	0.65	<b>0.65</b>	0.83	0.65		1.43	<b>0.17</b>		<b>0.17</b>	0.26	<b>0.17</b>	0.26
$(La/La^*)_{SN}^a$	avg.		1.48	1.46	1.47		1.75	1.72	<b>1.58</b>	1.54	1.75		1.47	1.84		1.79	1.47	<b>1.63</b>	1.63
	max.	1.45	1.55	1.51	1.55	1.63	2.46	<b>2.46</b>	<b>2.46</b>	1.96	2.11	1.69	1.66	<b>2.00</b>	<dl	<b>2.00</b>	1.66	<b>2.00</b>	2.11
	min.		1.42	1.41	1.41		1.26	<b>1.26</b>	<b>1.26</b>	1.21	1.05		1.28	1.68		1.68	1.28	<b>1.21</b>	1.05
$(Ce/Ce^*)_{SN}^b$	avg.		0.83	0.85	0.84		0.83	0.82	<b>0.83</b>	0.81	0.76		0.84	0.69		0.72	2.04	<b>0.78</b>	1.40
	max.	0.87	0.83	0.86	0.87	0.82	<b>1.13</b>	1.13	<b>1.13</b>	<b>0.96</b>	0.80	0.80	0.86	0.72	4.44	0.80	4.44	<b>0.96</b>	4.44
	min.		0.80	0.84	0.80		<b>0.63</b>	0.63	<b>0.63</b>	<b>0.63</b>	0.74		0.82	0.65		0.65	0.82	<b>0.63</b>	0.74
$(Pr/Pr^*)_{SN}^c$	avg.		0.95	0.97		0.95	0.95	<b>0.96</b>	0.96	1.34		0.97	0.99		0.97	0.86	<b>0.97</b>	1.16	
	max.	0.95	1.00	0.96	1.00	0.95	<b>1.12</b>	1.12	<b>1.12</b>	<b>1.08</b>	2.19	0.93	1.00	1.06	0.66	1.06	1.00	<b>1.08</b>	2.19
	min.			0.94	0.94		<b>0.86</b>	0.86	<b>0.86</b>	0.87	0.86		0.93	<b>0.91</b>		<b>0.91</b>	0.66	<b>0.87</b>	0.66
$(Eu/Eu^*)_{CN}^d$	avg.		1.95	3.41	2.82		2.34	2.62	<b>2.73</b>	2.54	2.57		3.39	4.90		4.61	3.39	<b>3.23</b>	2.81
	max.	3.36	1.96	<b>4.55</b>	<b>4.55</b>	3.48	2.88	3.48	<b>4.55</b>	3.53	3.92	4.02	4.29	<b>5.39</b>	<dl	<b>5.39</b>	4.29	<b>5.39</b>	4.29
	min.		1.93	2.27	1.93		<b>1.68</b>	<b>1.68</b>	<b>1.68</b>	<b>1.83</b>	1.68		2.50	4.41		4.02	2.50	<b>1.83</b>	1.68
$(Gd/Gd^*)_{SN}^e$	avg.		1.28	1.28		1.11	1.18	<b>1.23</b>	1.31	2.12			1.58		1.49		<b>1.38</b>	1.99	
	max.	1.33	1.35	1.20	1.35	<b>1.38</b>	1.17	<b>1.38</b>	<b>1.38</b>	1.44	3.61	1.31	1.36	<b>1.76</b>	<dl	<b>1.76</b>	1.36	<b>1.76</b>	3.61
	min.		1.23		1.20		<b>1.05</b>	<b>1.05</b>	<b>1.05</b>	<b>1.21</b>	0.97			1.40		1.31		<b>1.21</b>	0.97
Y/Ho	avg.	60.98	71.74	67.43		70.20	75.00	<b>70.80</b>	71.15	110.43		71.51	102.58		93.40	88.01	<b>78.57</b>	102.02	
	max.	71.72	70.19	<b>89.53</b>	<b>89.53</b>	89.38	73.75	89.38	<b>89.53</b>	86.5	321.24	75.02	74.89	<b>110.5</b>	121.00	<b>110.50</b>	121.00	<b>110.50</b>	321.24
	min.		<b>51.78</b>	53.95	<b>51.78</b>		64.86	64.86	<b>51.78</b>	<b>58.4</b>	34		68.13	94.67		75.02	68.13	<b>58.40</b>	34.00
Th/U	avg.		1.62	0.61	1.35		2.44	2.49	<b>1.85</b>	2.00	0.40		2.62	2.50		4.87	2.74	<b>2.96</b>	1.28
	max.	2.26	1.88	1.06	2.26	2.65	<b>3.03</b>	3.03	<b>3.03</b>	<b>4.17</b>	1.00	9.70	3.22	3.00	3.00	9.70	3.22	<b>9.70</b>	3.22
	min.		1.36	0.17	<b>0.17</b>		2.00	2.00	<b>0.17</b>	<b>1.25</b>	<dl		2.01	2.00		2.00	2.01	<b>1.25</b>	<dl
Zr/Hf	avg.			35.14		28.33	28.33	<b>31.05</b>	54.00			57.61	37.50		37.50	55.07	<b>49.29</b>	55.07	
	max.	<b>35.20</b>	35.07	<dl	<b>35.20</b>	<dl	30.61	30.61	<b>35.20</b>	<b>80.00</b>	<dl	<dl	63.96	40.00	50.00	40.00	63.96	<b>80.00</b>	63.96
	min.			35.07		<b>25.00</b>	<b>25.00</b>	<b>25.00</b>	40.00			51.27	35.00		35.00	50.00	<b>35.00</b>	50.00	

Based on their less-mobile elements contents, all of these 27 bulk and individual band samples, independent of their overall compositions (metachert or iron oxides) are classified as “pure” (detritus-free) BIFs. They display very low contents of detritus proxies, such as  $Al_2O_3 < 0.2$  wt%,  $Ti < 105$  ppm,  $Zr < 2$  ppm,  $Th < 0.25$  ppm, and  $Hf < 0.1$  ppm.

In general, the BIFs show lower Th/U ratios compared to chondritic and upper-crustal values (*e.g.*, Th/U: 3.6 ([Anders and Grevesse, 1989](#)) to 3.9 ([Condie, 1993](#) [Rudnick and Gao, 2003](#)). The Th/U ratios in Serra Sul are variable, but not as much as in Serra Norte (Fig. 8a-b). Relatively higher Th/U ratios are shown by bulk BIFs in Serra Sul (2.00-3.03), when compared to bulk BIFs from Serra Norte (0.17-2.26). Considering the individual bands, slightly higher Th/U values are shown by Fe (1.25-9.70) compared to Si (<3.22) bands; especially by iron band N4E-1421-009.5 (4.17) and GTCH-FD01-545.2 (9.70). The majority of samples show fractionated and elevated Zr/Hf ratios compared to the chondritic ratios suggested by [Münker et al. \(2003; Zr/Hf = 34.3\)](#) and [Anders and Grevesse, 1989;](#)

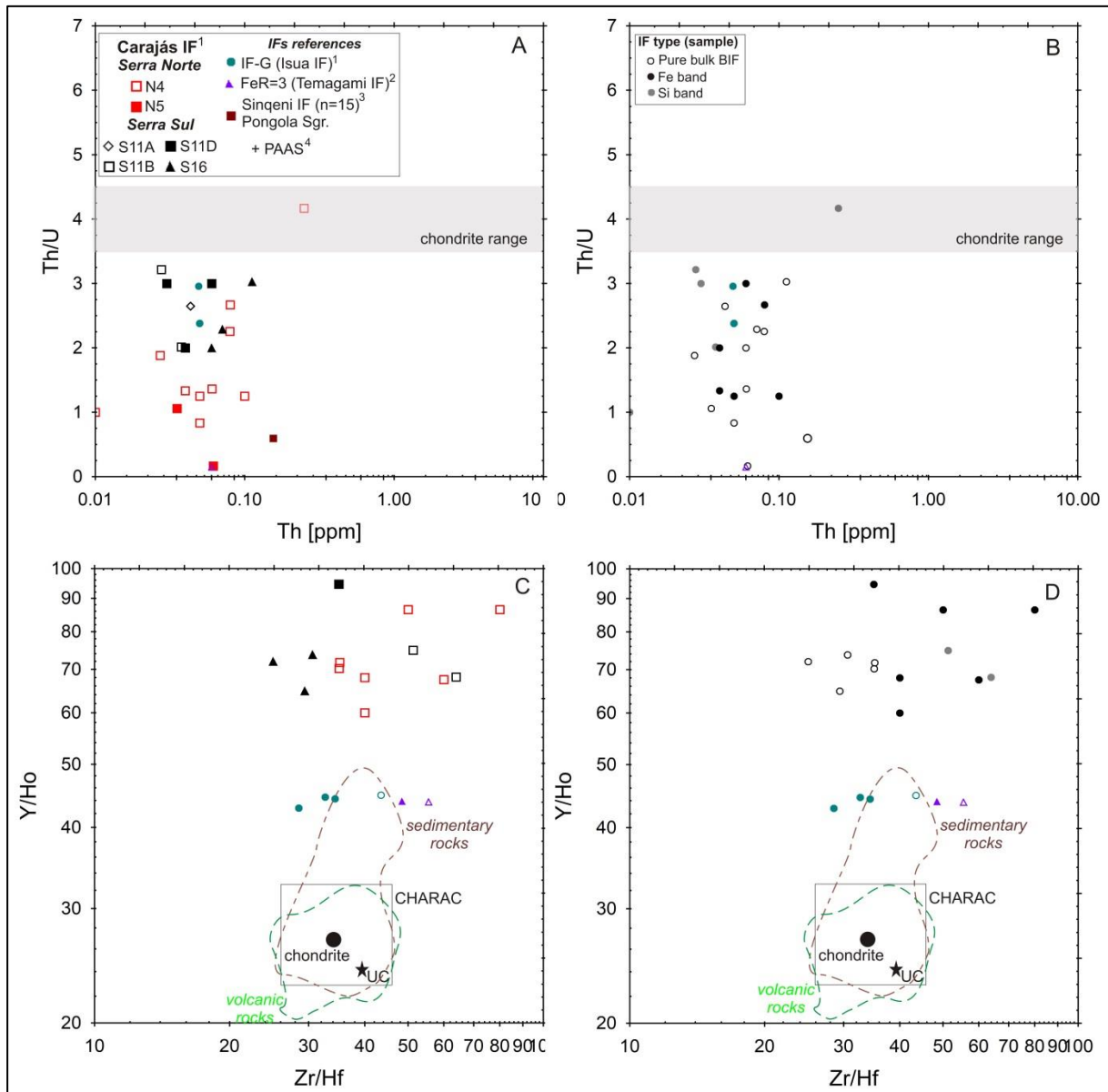
Zr/Hf = 38); especially the microdrilled individual Fe (Zr/Hf: 35-80) and Si (50-63.96) bands show high ratios, while bulk BIFs show values closer to chondrite (25-35.2, Fig 8c-d).



**Fig. 7:** PAAS normalized REY<sub>S</sub> patterns of Carajás IFs and international standard (*IF-G* and *FeR-3*) analysis of data respective digestion (044-17, 059-17, 060-17, 068-17) made from May to August, 2017 (reference values for *FeR-3*: <sup>1</sup>Dulski, 2001 and *IF-G*: <sup>2</sup>Dulski, 2001). BIFs from **Serra Norte**: *a*) three bulk BIF samples, N4E-1421-004 and N4WN-1103-005, -005 (*N4*); *b*) six Fe/Si individual bands N4E-1421-008.1-6 (*N4*); *c*) five Fe/Si individual bands N4E-1421-009.1-5 (*N4*). BIFs from **Serra Sul**: *d*) one bulk BIF, ALFA-FD01-460 (*S11A*) and five individual Fe and Si bands, GTCH-FD01-545.1-2, -555.1 (*S11B*); *e*) three Fe and Si bands, S11D-191-009.1-3 (*S11D*); *f*) three bulk BIF, 0138-FD01-482, 484, 485 (*S16*).

Concentration levels of REE ( $\Sigma$ REE) are variable, but a general decrease occurs from Fe bands (3.34 – 67.69 ppm) to bulk BIF (2.66 – 7.90 ppm) and Si bands (0.45 – 5.53 ppm). REY fractionation

ratios are variable even among bulk BIFs. They show both HREY enrichment and depletion relative to LREE, quantified by the  $Yb/Pr_{SN}$  ratio (0.50 - 1.36). The  $Nd/Yb_{SN}$  ratio quantifies middle REE (MREE) enrichment/depletion relative to HREY, and fluctuates from 0.65 to 1.45, while the fractionation of LREE relative to MREE, as quantified by the  $Pr/Sm_{SN}$  ratio, displays an enrichment tendency (0.58 - 2.23). Bulk BIFs from Serra Norte are higher in REE than those from Serra Sul (Tab. 2).

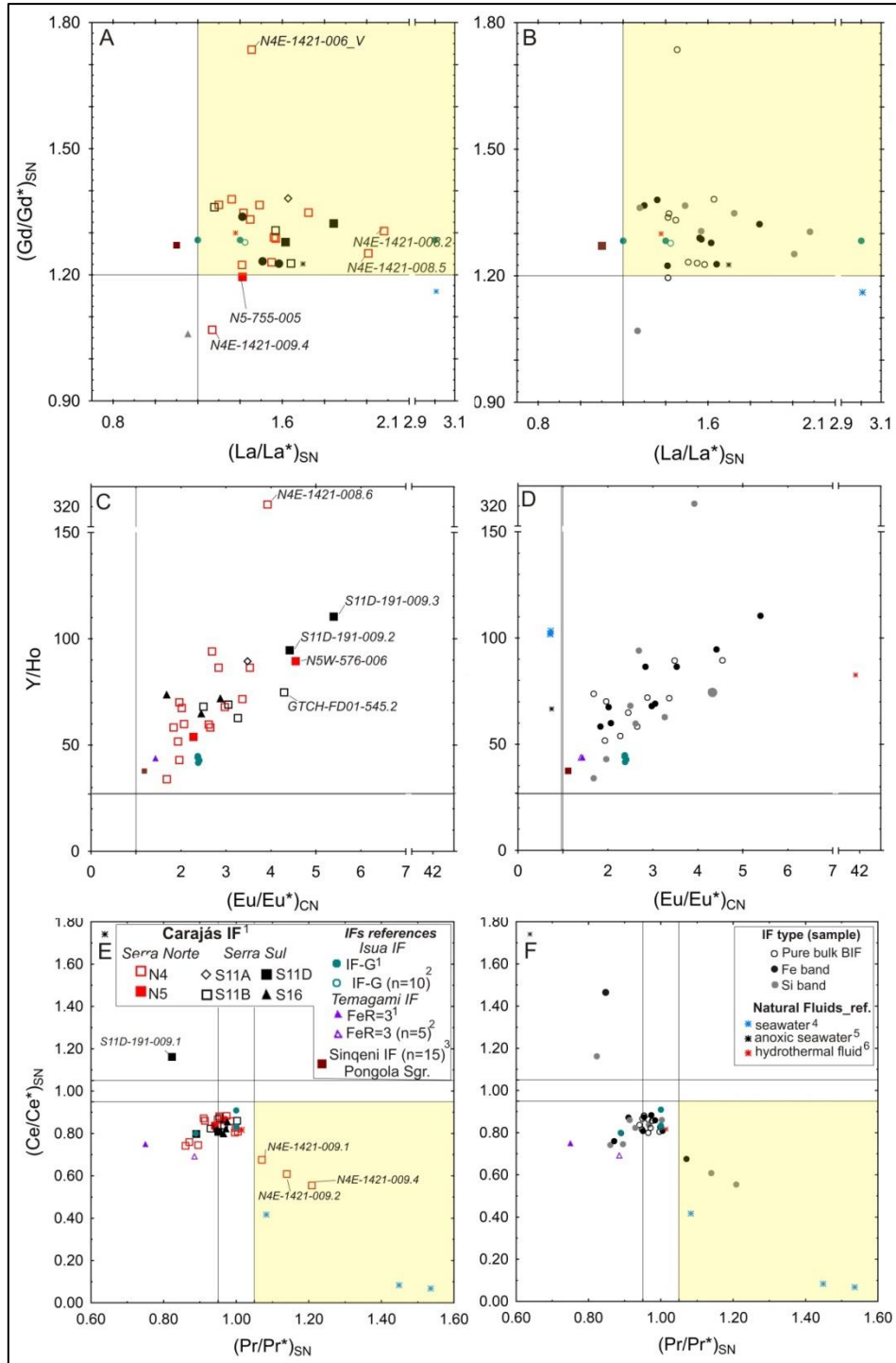


**Fig. 8:** *a-b*) Graph of Th/U ratio vs. Th concentration for Carajás IF, as reference samples IF-G and FeR-3. The great majority of Carajás IF samples plot outside the Th/U range (grey bar) defined by chondrites (Anders and Grevesse, 1989). Non-crustal Th/U ratios suggestive of oxidative fractionation of U from Th in the respective source area of dissolved U in Carajás seawater. *b*) Graph of Y/Ho vs. Zr/Hf ratios for Carajás IF with typical fields of CHARAC (*charge and radius controlled* - Bau, 1996), volcanic and clastic sedimentary rocks from Carajás (Justo et al., unpublished data). In *a*) and *c*), the IFs types are classified according to their iron ore bodies. In *b*) and *d*) IFs types are further classified as pure bulk BIF and Fe or Si bands.

The BIFs display rather unusual REY<sub>SN</sub> patterns when compared to “typical” Neoproterozoic BIFs such as the Temagami BIF (Fig. 7). The patterns are nearly sub parallel flat to concave upwards patterns with marked positive Eo<sub>n</sub> anomalies and super-chondritic Y/Ho ratios and local irregular LREE contents, producing enrichment in the lightest LREE over HREY, MREE and their successive LREE. In Serra Norte and Serra Sul, slight enrichment of LREE relative to HREY and to MREE are common, prevailing in Fe (Yb/Pr<sub>SN</sub>: 0.37 - 1.07; Pr/Sm<sub>SN</sub>: 0.88 – 3.95) and Si (Yb/Pr<sub>SN</sub>: 0.05 – 3.19 / Pr/Sm<sub>SN</sub>: 0.66 – 3.12) bands. Exceptions to this “non-HREY enrichment tendency” exist, as shown in N4 ore bodies (*Serra Norte*) by few Si (N4E-1421.008.6: Yb/Pr<sub>SN</sub> = 1.04 and N4E-1421.009.4: Yb/Pr<sub>SN</sub> = 1.69; Pr/Sm<sub>SN</sub> = 0.66) and Fe (N4E-1421.009.5: Yb/Pr<sub>SN</sub> = 1.07) band samples (Fig 7a-c); but also locally in Serra Sul, where LREE enrichments over HREY have not been observed (Yb/Pr<sub>SN</sub>: 1.52 - 4.91) (Fig 7e). Simultaneously, and especially in individual bands, MREE depletion relative to HREY (Nd/Yb<sub>SN</sub>: 0.17 – 0.50) and LREE enrichment relative to MREE (Pr/Sm<sub>SN</sub>: 1.30 – 2.26) may also occur (Fig. 7e-f).

With only few exceptions, positive Le<sub>ans</sub> (1.05 - 2.46), Go<sub>dson</sub> (0.97 – 3.61; Fig. 9a,b) and Eo<sub>n</sub> (1.68 – 5.39) anomalies, super-chondritic Y/Ho ratios (34 – 321; Fig. 9c,d), and lack of negative Ce<sub>n</sub> anomalies (Fig. 9e,f) are the typical features for both the bulk BIFs and the individual bands, regardless of their location or mineralogical composition. However, some bands from the N4E (N4E-1421-009), N8 (N8-054-009) and S11D (GT52-FD01-488) ore bodies show negative Ce<sub>SN</sub> anomalies, possibly due to oxygenated conditions during secondary alteration (*e.g.*, upgrading of the ore).





**Fig. 9:** Diagrams showing  $(La/La^*)_{SN}$ ,  $(Gd/Gd^*)_{SN}$ ,  $(Eu/Eu)_{CN}$ ,  $(Ce/Ce^*)_{SN}$  anomalies and suprachondritic Y/Ho ratios for the BIFs from Carajás: **a-b**)  $(La/La^*)_{SN}$  vs.  $(Gd/Gd^*)_{SN}$  diagram; **b-c**)  $(Eu/Eu)_{CN}$  vs. Y/Ho diagram. In **a**), **c**), and **e**) BIFs types are classified according to the iron ore bodies they belong to, with indication of detritic contribution (*\_detr*) **e-f**)  $(Pr/Pr^*)_{SN}$  vs.  $(Ce/Ce^*)_{SN}$  diagram for the BIFs from Carajás. The highlighted area corresponds to the field of true negative  $(Ce/Ce^*)_{SN}$  anomalies, to avoid bias due to La enrichment in seawater and in most of the samples (see [Bau and Dulski, 1996](#)). In **b**), **d**) and **f**) BIFs types are further classified as pure or impure IF and Fe or Si bands. For dataset and reference values comparison: <sup>1</sup>this work; <sup>2</sup>IF-G and FeR-3 ([Dulski, 2001](#)); <sup>3</sup>detritic contaminated Pongola IFs, [Alexander et al., 2008](#)); <sup>4</sup>North Pacific seawater ([Alibo and Nozaki, 1999](#)); <sup>5</sup>anoxic seawater from Tyro Basin ([Bau et al. 1997](#)); <sup>6</sup>hydrothermal fluid from Mid-Atlantic Ridge ([Schmidt et al., 2007](#)). For dataset and reference values comparison see legend from Fig. 8.

## 5. Discussion

### 5.1 Carajás's IF as paleoseawater archives: paleoenvironmental constrains

Reliable paleoenvironmental information related to chemical precipitation into paleobasins can be provided by detritus-free IFs.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and less-mobile trace elements contents (Zr, Th, Hf, Ti) can be used as proxies for a detrital component in BIFs (*e.g.*, Bau, 1993; Alexander et al., 2009; Viehmann et al., 2015a,b). The studied samples from the Carajás IF were first screened for their contents of these proxies for detrital input. The low concentrations of such elements in the Carajás IFs are indicative of their pure, *i.e.* detritus-free nature (see Fig. 6).

The BIFs from Carajás preserve some primary textural features and a predominantly diagenetic to low grade metamorphic mineralogical composition. In Serra Norte, mainly hematitic BIFs predominate, if compared to the generally magnetite-rich BIFs from Serra Sul and other ore bodies (Fig. 5). Such variation of the dominant redox species of iron may possibly be related to post-depositional local fluctuation of redox conditions through the evolution of the paleobasin BIFs. The latter hypothesis seems to be compatible to the Th/U ratios of bulk BIFs, generally much lower (0.17 to 3.03) than chondritic and upper-crustal values (Th/U: 3.6 to 3.9). The same is observed for the Fe (1.25 – 3.00) and Si bands (<3.22); except for the iron bands N4E-1421-009.5 (4.17) and GTCH-FD01-545.2 (9.61), probably due to some local U mobilization.

Decoupling of Th and U is commonly attributed to oxidation of immobile  $\text{U}^{4+}$  to mobile  $\text{U}^{6+}$  during oxic weathering and/or diagenesis, eventually resulting in a seawater Th/U ratio far below unity (Collerson and Kamber, 1999, and references therein). The fractionated Th/U ratios of Carajás IFs, as previously discussed for the Mozaan (Alexander et al., 2008) and Temagami IFs (Bau and Alexander, 2009) suggest that their respective ambient seawater had received preferential U input, which suggests mildly oxidizing conditions in the source area of U.

In contrast to the low Th/U ratios mentioned above, the lack of negative  $\text{Ce}_{\text{SN}}$  anomalies in the Carajás IFs is indicative of anoxic conditions in the atmosphere-hydrosphere system when these IFs precipitated (< $10^{-5}$  PAL, Pavlov and Kasting, 2002). Such anoxic conditions are similar to those estimated for most Archean and Paleoproterozoic BIFs (Fig. 8e,f), but different from post-Paleoproterozoic BIFs and modern seawater. The few negative  $\text{Ce}_{\text{SN}}$  anomalies found at both Serra Norte and Serra Sul are probably the result of post-depositional overprint.

The shaded areas of the spidergrams shown in figure 10(a-i) illustrate the range of REY patterns of the Carajás IFs, allowing them to be compared to natural waters, sedimentary rocks (including carbonates), microbial mats and other Neoproterozoic to Paleoproterozoic IFs. The variation among average REY patterns of each individual detritus-free BIF group (bulk BIFs, Fe and Si individual bands) is shown in figure 10i. Such flat tendency is disturbed by extremely high  $\text{Eu}_{\text{CN}}$  and Y

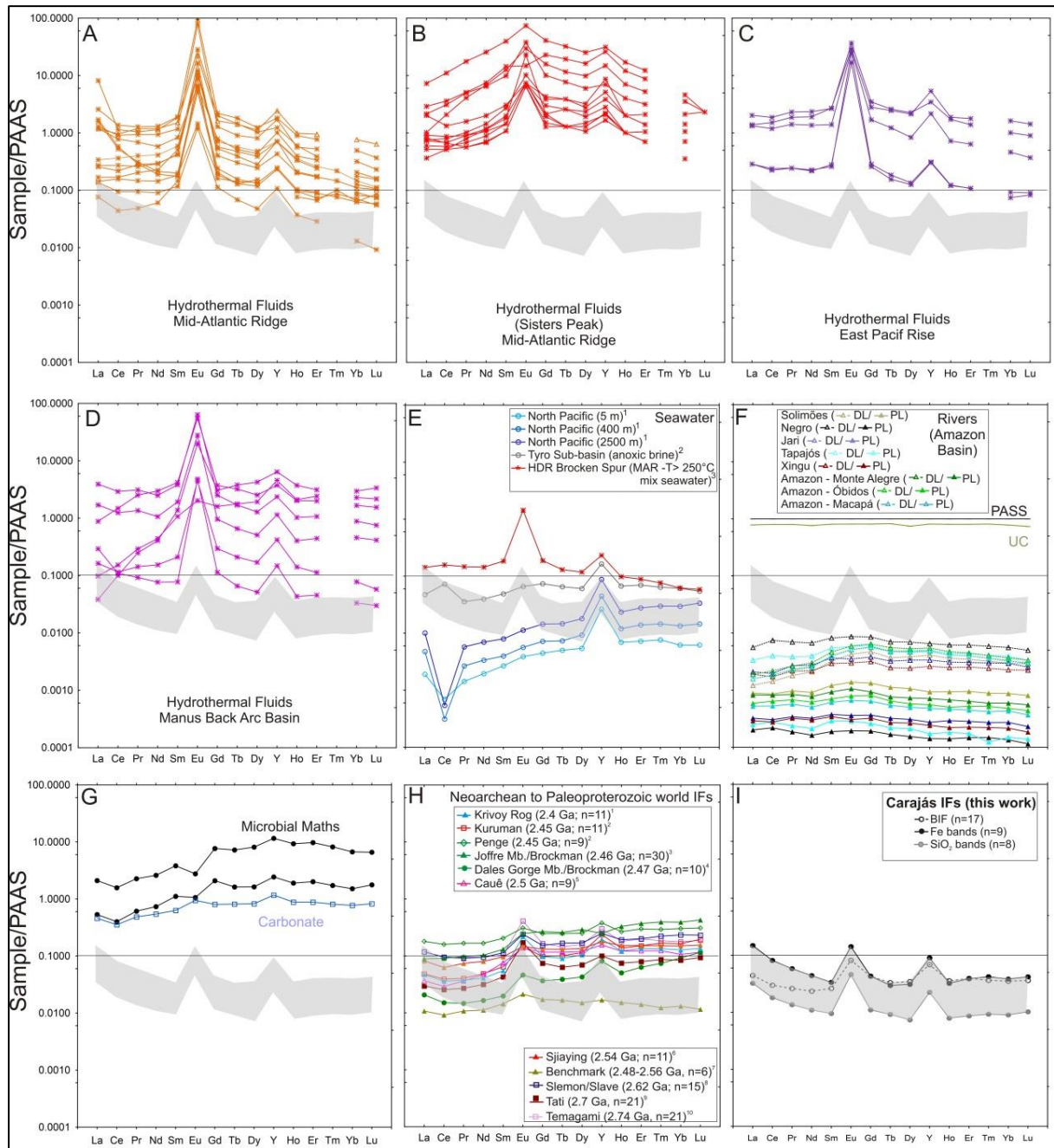
anomalies. Unlikely the REY patterns shown by seawater (Fig. 10e), hydrogenetic sediments (Fig. 10g) and most of the Precambrian IFs worldwide (Fig. 10h), conspicuous HREE-enriched REY distributions are missing from most of the detritus-free IFs from Carajás which show variable Yb/Pr<sub>SN</sub> ratios (0.05 – 4.91).

The causes of the unusual REY signatures shown by the Carajás IFs may correspond to close proximity to hydrothermal vents; or they may also be due to some secondary factor that altered the pristine seawater signature. However, this last hypothesis is unlikely, since most of the studied samples of the Carajás IFs do not show any secondary alteration apt to affect REY distributions.

A rather exceptional feature shown by the REY<sub>SN</sub> patterns of the Carajás IFs is their enrichment in the lighter elements within the LREE group itself, quantified as the LREE enrichment over MREE (Pr/Sm<sub>SN</sub>: 0.48 – 3.95). Previous studies on jaspilites of Serra Norte suggest a marine origin from resurgent waters, based on Fe isotopic compositions (Fabre et al., 2011) and REE patterns (Lindemayer et al., 2001; Klein and Ladeira, 2000). LREE enriched trends and positive Eu<sub>CN</sub> anomalies in the jaspilites were interpreted as a product of REY input from hydrothermal vents and bottom seawater.

Several studies suggest that secular trends in the magnitude of Eu anomalies are related to variations in the hydrothermal flux controlled by thermal mantle evolution (e.g., Derry and Jacobsen 1990; Planavsky et al. 2010b). Positive Eu<sub>CN</sub> anomalies are only observed in IFs older than 2.5 Ga. Both positive and negative Eu<sub>CN</sub> anomalies are observed in IFs deposited between 2.5 – 2.3 Ga. After the Proterozoic, the disappearance of the positive Eu<sub>CN</sub> anomalies may indicate a decrease of high-temperature hydrothermal fluid discharge into seawater, reflecting global changes in the thermal evolution of the oceanic crust (Danielson et al., 1992; Viehmann et al., 2015b).

In the modern marine environment only high-temperature hydrothermal solutions display positive Eu<sub>CN</sub> anomalies (e.g., Bau and Dulski, 1999). REY patterns of hydrothermal fluids sampled in different black smoker environments (Fig. 10a-d) display a general enrichment in LREE relative to HREE, large positive Eu<sub>CN</sub> anomalies and chondritic Y/Ho ratios. Some of the hydrothermal fluids from Manus Back Arc Basin (Fig. 10d) show slightly flatter trends, with positive Eu<sub>CN</sub> anomalies and super-chondritic Y/Ho ratios that could indicate some analogous conditions to the seawater from which Carajás IFs precipitated. A predominantly riverine REY source is rather unlikely, as river water does neither show positive Eu<sub>SN</sub> anomalies nor super-chondritic Y/Ho ratios (e.g., Merschel et al., 2017a,b).



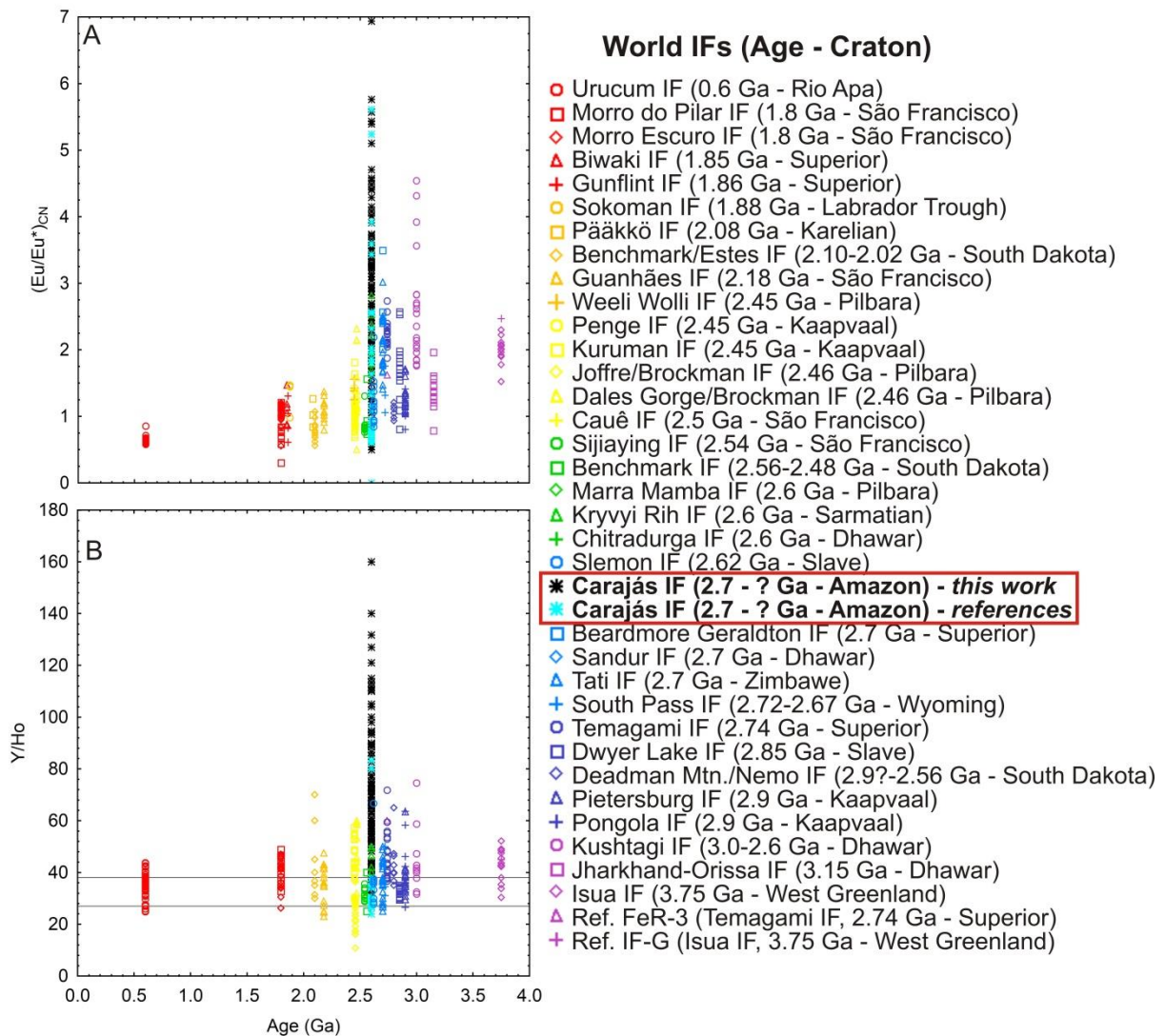
**Fig. 10:** PAAS normalized REY patterns of natural waters, sedimentary rocks, carbonate, microbial mats and Neoproterozoic world IFs compared to Carajás IFs (gray shaded areas): *a*) Hydrothermal fluids (HDR) from Mid-Atlantic Ridge (MAR) (Klinkhammer et al., 1995; Douville et al., 1999; 2002; Bau and Dulski, 1999; Schmidt et al., 2007, 2010); *b*) HDR from Sisters Peak (MAR) (Schmidt et al., 2010); *c*) HDR from East Pacific Rise (Douville et al., 1999); *d*) HDR from Manus Back Arc Basin (Douville et al., 1999); *e*) Seawater: <sup>1</sup>Alibo and Nozaki, 1999; <sup>2</sup>Bau et al., 1997; <sup>3</sup>Bau and Dulski, 1996; *f*) Rivers of the Amazon Basin: diluted (DL) and particulated (PL) loads (Merschel et al., 2017a,b), PASS (McLennan, 1989) and Upper Crust (UC – Taylor and McLennan, 1985); *g*) Microbial Mats (Heim et al., 2015) and Carbonate (Tostevi et al., 2016); *h*) mean (n=x) REY patterns for world Neoproterozoic BIFs: <sup>1</sup>Viehmann et al. (2015b); <sup>2</sup>Bau and Dulski (1996); <sup>3</sup>Haugaard et al. (2016); <sup>4</sup>Pecoits et al. (2009); <sup>5</sup>Spier et al. (2007); <sup>6</sup>Wang et al. (2017); <sup>7</sup>Frei et al. (2008); <sup>8</sup>Haugaard et al. (2017); <sup>9</sup>Dossing et al. (2009); <sup>10</sup>Bau and Alexander (2009); *i*) mean (n=x) REY patterns for bulk BIF, Fe and Si individual bands of Carajás IFs.

Both IFs and vent fluids are characterized by positive  $Eu_{CN}$  anomalies which are indicative of

high-temperature alteration of volcanic rocks (Derry and Jacobsen, 1990; Graf, 1978; Klein and Beukes, 1992). Although this model is generally accepted, systematic differences in the intensity of the  $Eu_{CN}$  anomaly exist. In general, the size of the positive  $Eu_{CN}$  anomaly decreases as the depositional age gets younger. It is compatible with decreasing mantle heat flow, which reduces total length of spreading ridges and subduction zones (e.g., Viehmann et al., 2015, and references therein). Algoma-type IFs are characterized by much larger  $Eu_{CN}$  anomalies ( $>1.8$ ) than Superior-type IFs ( $<1.8$ ). This difference suggests that there is a much larger component of volcanic-related hydrothermal emanations in Algoma-type IFs, consistent with their close association with greenstone belts. When compared to Algoma-type IFs, the relatively smaller  $Eu_{CN}$  anomalies that characterize Superior-type IFs suggest lower input from volcanic-related hydrothermal emissions and higher contribution from other sources, including oceanic bottom waters (Huston et al., 2004).

$Eu_{CN}$  anomalies and Y/Ho ratios obtained for Carajás IFs are both very high if compared to global IFs (FIG. 11ab). Considering the large positive  $Eu_{CN}$  anomalies (1.68 – 5.39), the most plausible scenario for Carajás IFs deposition would imply intense hydrothermal fluids contribution. However, this cannot explain the unusually high Y/Ho ratios of Carajás the IFs (31.80 – 321.24) which surpass even the seawater values ( $\sim 105$ ) compiled by Nozaki et al. (1997). Terrestrial iron oxide precipitates display non-chondritic Y/Ho ratios (e.g., Bau et al., 1998) while hydrothermal Fe (and Mn) crusts from marine vent sites often display super-chondritic Y/Ho. As igneous and epiclastic rocks show chondritic Y/Ho ratios, small admixtures of any detritus would depress seawater-like Y/Ho ratios (Bolhar et al., 2004).

A similar logic can be applied to Zr/Hf ratio, which is a valuable tool to discriminate seawater Hf from detrital Hf (Bau and Alexander, 2009; Viehmann et al., 2014). The decoupling of the geochemical twins Zr and Hf, which leads to non-chondritic Zr/Hf ratios, is confined to aqueous geochemical systems (Bau, 1996). Particle-scavenging is favored at oceans margins, if compared to mid-oceanic ridge adjacent areas (Amakawa et al., 1996). Zr/Hf ratios typically increase from coastal to open ocean seawater due to preferential sorption of Hf over Zr onto particulate Fe- and Mn-(oxyhydr) oxide surfaces (Viehmann et al., 2018). The majority of bulk BIF samples from Carajás display Zr/Hf ratios (25 – 35) lower than chondrite, while super-chondritic ratios are shown by the individual Fe (35 - 80) and Si (50 – 64) bands. Such high Zr/Hf ratios indicate that at least a significant fraction of Hf was not detrital, but derivate from ambient seawater. As seen in modern oceans, Hf seems to have been preferentially removed from paleoseawater relative to Zr during IF deposition (Bau and Alexander, 2009).



**Fig. 11:** (a)  $Eu_{CN}$  anomaly vs. Age (Ga) and (b) Y/Ho vs. Age (Ga) calculated for Carajás IFs compared to other IFs worldwide (references values from world BIFs: Urucum: [Viehmann et al. \(2016\)](#); Morro Escuro and Morro do Pilar: [Silveira Braga et al. \(2015\)](#); Gunflint and Sokoman: [Danielson et al. \(1992\)](#); Benchmark/Estes, Benchmark, South Pass and Deadman Mtn: [Frei et al. \(2008\)](#); Guanhães: [Barrote et al. \(2017\)](#); Kuruman and Penge: [Bau and Dulski \(1996\)](#); Joffre Mb.-Brockman: [Haugaard et al. \(2016\)](#); Dales Gorge Mb.-Brockman: [Pecoits et al. \(2009\)](#), [Alibert \(2016\)](#); Cauê: [Spier et al. \(2007\)](#); Sjiaying: [Wang et al. \(2017\)](#) Krivoy Rog: [Viehmann et al. \(2015b\)](#); Chitradurga: [Rao and Naqvi \(1995\)](#); Kushtagi: [Kahn et al. \(1996\)](#); Carajás\_refs: [Figueiredo Silva \(2009\)](#), [Cabral et al. \(2013\)](#), [Dantas et al. \(2014\)](#); Slemon-Slave: [Haugaard et al. \(2017\)](#); Sandur: ([Manikyamba et al., 1993](#); [Manikyamba and Naqvi, 1995](#)); Tati: [Dossing et al. \(2009\)](#); Temagami: [Bau and Alexander \(2009\)](#); Dwyer Lake: [Haugaard et al. \(2016\)](#); Pietersburg: [Alexander et al. \(2009\)](#); Pongola: [Alexander et al. \(2008\)](#); Jharkhand-Orissa: [Bhattacharya et al. \(2007\)](#); Isua: [Frei and Polat \(2007\)](#); Weeli Wolli/Marra Mamba (Brockman) and Pääkkö IF: [Danielson et al., 1992](#).

## 6. Conclusions

The main IF from Carajás were deposited in one or in a set of sub-basins tectonically installed on Mesoarchean TTG-GB and granitoid associations' basement in the south-eastern border of Amazon Craton, during its Neoproterozoic to Paleoproterozoic biogeodynamic evolution. Deep faulting and crustal

discontinuities would have served as ducts for fissural volcanism in the early stages of basin development, with intense fumaroles activity followed by a period of relative tectonic stability and low rates of clastic sediment input, favoring very high intensity of chemical sedimentation processes.

The classification of IFs based on their less-mobile element contents has been proved to be more effective to REY distribution analysis than the one based on macroscopic classification according to the relative proportion of two endmembers (chert/jasper). The chert-jasper proportion apparently did not play a relevant role on REY distribution in BIFs (jaspilite, cherty and mixed cherty-jasper BIF), and is here only used as a macroscopic facies classification. In general, no regional variation of the REY patterns is shown.

The set of mineral paragenesis and textural/structural features from Carajás IFs suggest them to be reliably preserved archives of the pristine paleoenvironmental conditions operating during IFs precipitation. As shown by previous studies in IFs worldwide (*e.g.*, Mel'kin, 1982; Klein and Bricker, 1977), metastable mineral assemblages are thought to have formed as amorphous silica and di- and trivalent iron (oxy)hydroxides turned into dispersed microcrystalline hematite, magnetite, siderite, greenalite, stilpnomelane, and occasionally pyrite and pyrrhotite. Considering the mineral assemblages found in this study, it also appears to be the case of the Carajás IFs.

The Carajás IFs can be considered detritus-free, based on their low contents of immobile elements in aqueous solutions, such as Al, Ti, Zr, Hf, Y, Nb, Th, Ta or Sc. Although the LREE-enriched REY patterns of the Carajás IFs differ from those typical of seawater and other Precambrian IFs, they consistently preserved positive La/La<sub>SN</sub>\* and slightly positive Gd/Gd<sub>SN</sub>\* anomalies and display super-chondritic Y/Ho ratios. The positive Eu<sub>CN</sub> anomalies of the detritus-free Carajás IFs are the largest observed yet in Precambrian IFs. These unusually large positive Eu<sub>CN</sub> anomalies could be evidences of high hydrothermal vent inputs in probable restrict basin/sub-basins, spatially and time distributed through the Neoproterozoic biogeodynamic evolution of the Carajás Basin.

The typical super-chondritic Y/Ho and Zr/Hf ratios shown by Carajás BIFs suggest open ocean environments, since these ratios typically increase from coastal to open ocean seawater due to preferential sorption of Hf and Ho over Zr and Y, respectively, onto particulate Fe- (oxyhydr)oxide surfaces.

The general lack of negative Ce<sub>SN</sub> anomalies attests to anoxic paleoenvironmental conditions, although few samples with true negative anomalies may indicate post-depositional alteration. These few exceptions, in turn, are conforming to the low Th/U ratios shown by most the Carajás IFs. The low Th/U ratios may indicate oxidizing transitional conditions during terrestrial weathering, and reflect preferential U input into the ocean in response to the oxidation of immobile U<sup>4+</sup> to more mobile U<sup>6+</sup>.

It is unlikely that the anomalous light to heavy fractioning of Carajás' IFs could reflect post-

depositional REY mobilization due widespread hydrothermal basinal scale processes; once their mineralogical and textural aspects do not show secondary alterations affecting REY distributions.

### Acknowledgements

We acknowledge CNPq (308312/2014-7 and 454272/2014-6) and CAPES (133242/2016-01) for providing research funding; the support from the Geological Survey of Brazil (CPRM) for the field campaigns and from Vale S.A for granting access to the mining areas and to drill-core material. We also acknowledge the technical/financial support given by IG-UnB, CPRM and Vale S.A. to the confection of thin-sections, preparation and analyzes of the geochemical and isotopic samples. We are very grateful to the Geochemistry Lab team of Jacobs University Bremen, for the support on the high-resolution geochemistry analyses.

### References

- Alexander, B., 2008. Trace element analyses in geological materials using low resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS). Technical Report No. 18, August, 2008, School of Engineering and Science, Jacobs University Bremen, 78pp.
- Alexander, B.W., Bau, M., Andersson, P., 2009. Neodymium isotopes in Archean seawater and implications for the marine Nd cycle in Earth's early oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* 283, 144–155. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.04.004>
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 378–394. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.028>
- Alibert, C., 2016. Rare earth elements in Hamersley BIF minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 184, 311–328. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.03.026>
- Alibo D.S. and Nozaki Y., 1999. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 363–372.
- Amakawa, H., Nozaki, Y., Masuda, A., 1996. Precise determination of variations in the  $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$  ratios of marine ferromanganese nodules. *Chem. Geol.* 131, 183–195. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(96\)00066-6](https://doi.org/10.1016/0009-2541(96)00066-6)
- Anders, E. and Grevesse, N., 1989. Abundances of the Elements. Meteoritic and Solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 197–214. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90286-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90286-X)
- Barley, M.E., Pickard, A.L., Hagemann, S.G., Folkert, S.L., 1999. Hydrothermal origin for the 2 billion year old Mount Tom Price giant iron ore deposit, Hamersley Province, Western Australia. *Miner. Depos.* 34, 784–789. <https://doi.org/10.1007/s001260050238>
- Barrote, V.R., Rosiere, C.A., Rolim, V.K., Santos, J.O.S., McNaughton, N.J., 2017. The Proterozoic Guanhanes banded iron formations, southeastern border of the São Francisco Craton, Brazil: Evidence of detrital contamination. *Geol. USP - Ser. Cient.* 17, 303–324. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v17-352>
- Bau, M., 2016. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 123, 323–333. <https://doi.org/10.1007/s004100050159>
- Bau, M., 1993. Effects of syn- and post-depositional processes on the rare-earth element distribution in Precambrian iron-formations. *Eur. J. Mineral.* 5, 257–268. <https://doi.org/10.1127/ejm/5/2/0257>
- Bau, M., 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chem. Geol.* 93, 219–230. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90115-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90115-8)
- Bau, M., 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim.*



- Cosmochim. Acta 63, 67–77. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00014-9)
- Bau, M., Alexander, B., 2006. Preservation of primary REE patterns without Ce anomaly during dolomitization of Mid-Paleoproterozoic limestone and the potential re-establishment of marine anoxia immediately after the “Great Oxidation Event.” *South African J. Geol.* 109, 81–86. <https://doi.org/10.2113/gssajg.109.1-2.81>
- Bau, M., Alexander, B.W., 2009. Distribution of high field strength elements (Y, Zr, REE, Hf, Ta, Th, U) in adjacent magnetite and chert bands and in reference standards FeR-3 and FeR-4 from the Temagami iron-formation, Canada, and the redox level of the Neoproterozoic ocean. *Precambrian Res.* 174, 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2009.08.007>
- 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. *Chem. Geol.* 155, 77–90. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00142-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00142-9)
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and. *Precambrian Res.* 79, 37–55.
- Bau, M., Dulski, P., 1994. Evolution of the Yttrium-Holmium Systematics of Seawater Through Time. *Mineral. Mag.* 58A, 61–62. <https://doi.org/10.1180/minmag.1994.58A.1.35>
- Bau, M., Dulski, P., 1992. Small-Scale Variations of the Rare-Earth Element Distribution in Precambrian Iron-Formations. *Eur. J. Mineral.* 4, 1429–1433. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1127/ejm/4/6/1429>
- Bau, M., Dulski, P., Möller, P., 1995. Yttrium and Holmium in South Pacific Seawater: Vertical distribution and possible fractionation mechanisms. *Chemie der Erde.* [https://doi.org/10.18960/seitai.65.2\\_115](https://doi.org/10.18960/seitai.65.2_115)
- Bau, M., Koschinsky, A., 2009. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochem. J.* 43, 37–47. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0005>
- Bau, M., Möller, P., 1993. Rare earth element systematics of the chemically precipitated component in early precambrian iron formations and the evolution of the terrestrial atmosphere-hydrosphere-lithosphere system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2239–2249. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90566-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90566-F)
- Bau, M., Möller, P., Dulski, P., 1997. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. *Mar. Chem.* 56, 123–131. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(96\)00091-6](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(96)00091-6)
- Bau M., Möller P., Dulski P., 1991. Rare-earth element systematics of Precambrian iron-formations: I. Physico-chemical controls and application of an extended two-component mixing model. *Proceedings of the conference on Precambrian Sedimentary Basins of Southern Africa, Pretoria.* Terra abstracts, 3/3, 1.
- Bau, M., Usui, A., Pracejus, B., Mita, N., Kanai, Y., Irber, W., Dulski, P., 1998. Geochemistry of low-temperature water-rock interaction: Evidence from natural waters, andesite, and iron-oxyhydroxide precipitates at Nishiki-numa iron-spring, Hokkaido, Japan. *Chem. Geol.* [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00086-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00086-2)
- Beisiegel V.R., Bemardelli A.L., Drumond N.F., Ruff A.W., Tremaine J.W., 1973. *Geologia e recursos minerais da Serra do Carajás.* *Rev. Bras. Geoc.*, 3(4):215-242.
- Bekker A., Slack J.F., Planavsky N., Krapež 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. *Econ. Geol.*, 105: 467-508.
- Bekker A., Planavsky N., Krapež B., Rasmussen B., Hofmann A., Slack J.F., Rouxel O.J., Konhauser K.O., 2013. Iron Formation: Their Origins and Implications for Ancient Seawater Chemistry. *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed., 561-628.; doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00719-1>
- Bhattacharya H.N., Chakraborty I., Ghosh K.K. 2007. Geochemistry of some banded iron-formations of the archaean supracrustals, Jharkhand-Orissa region, India. *J. Earth Syst. Sci.* 116(3): 245-259.
- Bolhar R., Kamber B.S., Moorbath S., Fedo C.M., Whitehouse M.J. 2004. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 222: 43- 60.
- Byrne, R.H. and Kim, K.-H., 1990. Rare earth element scavenging in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2645–2656.
- Byrne R.H. and Lee J.H., 1993. Comparative yttrium and rare earth element chemistries in seawater. *Marine Chemistry*, 44:121-130.
- Byrne R.H. and Li B., 1995. Comparative complexation behaviour of the rare earths. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(22): 4575-4589.
- Cabral A.R., Creaser R.A., Nägler T., Lehmann B., Voegelin A.R., Belyatsky B., Pasava J., Seabra Gomes Jr. A.A., Galbiatti H., Böttcher M.E., Escher P. 2013. Trace-element and multi-isotope geochemistry of Late-Archaean black shales in the Carajás iron-ore district, Brazil. *Chemical Geology*, 362: 91-104.
- Canfield D.E. 2005. The Early History of Atmospheric Oxygen: Homage to Robert M. Garrels. *Annu. Rev.*

- Earth Planet. Sci. 2005. 33:1–36, doi: 10.1146/annurev.earth.33.092203.122711
- Cantrell K.J. and Byrne R.H. 1987. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51:597-605.
- Cloud P. 1973. Paleogeological significance of the banded iron-formation. *Econ.Geol.*, 68: 1135-1143.
- Collerson K.D., Kamber B.S. 1999. Evolution of the continents and the atmosphere inferred from Th–U–Nb systematics of the depleted mantle. *Science* 28:1519–1522.
- Condie K.C. 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.* 104:1–37.
- Costa U.A.P, Paula R.R., Silva D.P.B., Barbosa J.P.O., Silva C.M.G., Tavares F.M., Oliveira J.K.M., Justo A.P. 2015. Programa Geologia do Brasil-PGB. Mapa de integração geológico-geofísica da ARIM Carajás. 1 mapa colorido, 90,0 x 160,0 cm. Estado do Pará. Belém: CPRM,2015. Escala 1:250.000.
- CVRD/CMM. 1972a. Distrito Ferrífero da Serra dos Carajás, Estado do Pará - Brasil. Rezende N.P. de (resp. téc.) e Barbosa A.L. de M. (coord.). Relatório Final de Pesquisa - DNPM/CVRD/CMM, 205 p.
- CVRD/CMM. 1972b. Distrito Ferrífero da Serra dos Carajás. In: Cong. Bras. Geol., 26, Belém, 1972. Anais...Belém, SBG. Resumo das Comunicações, Boletim nº2, 78-80.
- Dalstra H.J. and Guedes S. 2004. Giant hydrothermal hematite deposits with Mg-Fe metasomatism: A comparison of the Carajás, Hamersley, and other iron ores. *Economic Geology*, 99: 1793-1800.
- Danielson A., Möller P. e Dulski P. 1992. The europium anomalies in banded iron formations and the thermal history of the oceanic crust. *Chemical Geology*, 97: 89-10.
- Dantas E.L., Oliveira C.G. de, Souza V.S., Buhn B., Santos R.V., Justo A.P., Freitas-Silva F.H. 2014. Nd Isotopes in iron and manganese formations of the Carajás region - PA. 9th South American Symposium on Isotope Geology.
- De Baar H.J.W., Bacon M.P., Brewer P.G., 1985. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 1943-1959.
- Derry L.A. and Jacobsen S.B. 1990. The chemical evolution of Precambrian seawater: evidence from REEs in banded iron formation, *Geochim. Cosmochim. Acta* 54:2965-2977.
- DOCEGEO (Rio Doce Geologia e Mineração). 1988. Revisão litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás, Pará. In: Congr. Bras. Geol., 35, Belém, 1988. Anexo...Belém, SBG, "Província Mineral de Carajás - Litoestratigrafia e Principais Depósitos Minerais": 10-54.
- Døssing L.N., Frei R., Stendalc H., Mapeod R.B.M. 2009. Characterization of enriched lithospheric mantle components in ?2.7 Ga Banded Iron Formations: An example from the Tati Greenstone Belt, Northeastern Botswana. *Precambrian Res.*, 172: 334-356.
- Douville E., Bienvenu P., Charlou J.L., Donval J.P., Fouquet Y., Appriou P., Gamo T. 1999. Yttrium and the rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 627-643.
- Douville E., Charlou J. L., Oelkers E. H., Bienvenu P., Colon C. F. J., Donval J. P., Fouquet Y., Prieur D. and Appriou P. 2002. The rainbow vent fluids (36 degrees 14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* 184(1–2). PII S0009-2541(01)00351-5.
- Dulski P. 2001. Reference Materials for Geochemical Studies: New Analytical Data by ICP- MS and Critical Discussion of Reference Values. *Geostandards Newsletter*, 25(1): 87-125.
- Elderfield H., 1988. The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* 325, 105–126.
- Fabre S., Nedelec A., Poitrasson F., Strauss H., Thomazo C., Nogueira A. 2011. Iron and sulphur isotopes from the Carajás mining province (Pará, Brazil): Implications for the oxidation of the ocean and the atmosphere across the Archean-Proterozoic transition. *Chemical Geology*, 289: 124-139.
- Figueiredo e Silva R.C. 2009. Evolução e gênese do minério de ferro hidrotermal nos depósitos da Serra Norte, Província Mineral de Carajás. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, 236p.
- Frei R. and Polat. A. 2007. Source heterogeneity for the major components of ~3.7 Ga banded iron formations (Isua Greenstone Belt, Western Greenland): tracing the nature of interacting water masses in BIF formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 253: 266-281.
- Frei R., Dahl P.S., Duke E.F., Frei K M., Hansen T.R., Frandsson M M. and Jensen L.A. 2008. Trace element and isotopic characterization of Neoproterozoic and Paleoproterozoic Fe formations in the Black Hills (South Dakota, USA): assessment of chemical change during 2.9-1.9 Ga deposition bracketing the 2.4-2.2 Ga first rise of atmospheric oxygen. *Precambrian Res.*, 162: 441-474.

- Fryer B.J. 1977. Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1977, 41: 361-367.
- Gibbs A.K., Wirth K.R., Hirata W.K., Olszewski Jr. W.S. 1986. Age and composition of the Grão Pará group volcanics, Serra dos Carajás. *Rev. Bras. Geoc.*, 16(2):201-211.
- Graf Jr. J.L. 1978. Rare earth elements, iron formations and seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta* 42:1845-1863.
- Hagemann S.G., Barley M.E., Folkert S.L., Yardley B.W., Banks, D.A. 1999. A hydrothermal origin for the giant Tom Price iron ore deposit. In: Stanley C.J. et al. (eds.) - *Mineral deposits: Processes to processing*: Rotterdam, Balkema, p. 41-44.
- Haugaard R., Pecoits E., Lalonde S., Rouxel O., Konhauser K.O. 2016. The Joffre banded iron formation, Hamersley Group, Western Australia: Assessing the palaeoenvironment through detailed petrology and chemostratigraphy. *Precambrian Research*, 273:12-37
- Haugaard R., Ootes L., Konhauser K. 2017. Neoarchean banded iron formation within a 2620 Ma turbidite-dominated deep-water basin, Slave craton, NW Canada. *Precambrian Research*, 292:130-151.
- Heim C., Simon K., Ionescu D., Reimer A., De Beer D., Quéric N-V., Reitner J., Thiel V. 2015. Assessing the utility of trace and rare earth elements as biosignatures in microbial iron oxyhydroxides. *Front. Earth Sci.* 3:6. doi: 10.3389/feart.2015.00006.
- Hirata W.K., Rigon, J.C., Kadekaru K., Cordeiro A.A.C., Meireles E.M. 1982. Geologia Regional da Província Mineral de Carajás. In: *Simp. Geol. Amaz.*, 1. Belém, 1982. Anais... Belém, SBG, 1:100-108.
- Holland H.D. 1984. *The Chemical Evolutions of the Atmosphere and the Oceans*. Princetown University Press Princeton, NJ, 582p.
- Huston D.L. and Logan G.A. 2004. Barite, BIFs and bugs: evidence for the evolution of the Earth's early hydrosphere. *Earth and Planetary Science Letters* 220:41-55.
- James H.L. 1954. Sedimentary facies of iron-formation. *Econ. Geol.* 49: 235-293.
- Justo A.P. and Lopes E.S. 2014. Programa Geologia do Brasil - PGB, Serra dos Carajás - SB.22-Z-A-II Estado do Pará - Carta Geológica. Belém: CPRM, 2014, 1 mapa colorido, Escala 1:100.000.
- Kamber B.S. and Webb G.E. 2001. The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: Implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65: 2509-2525.
- Kasting J.F. 2013. What caused the rise of atmospheric O<sub>2</sub>? *Chemical Geology*, Vol. 362, pp. 13-25.
- Kato Y., Yamaguchi K.E. e Ohmoto H. 2006. Rare earth elements in Precambrian banded Fe formations: secular changes of Ce and Eu anomalies and evolution of atmospheric oxygen. In: Kessler S. E., Ohmoto H. (eds.) - *Evolution of the Atmosphere, Hydrosphere, and Biosphere on Early Earth: Constraints from Ore Deposits*. Geological Society of America, Denver, 269-289 p.
- Kendall B., Anbar A.D., Kappler A., Konhauser K.O. 2012. The Global Iron Cycle. In: Knoll A.H., Canfield D.E. e Konhauser K.O. (eds). *Fundamentals of Geobiology*, 2012, Blackwell Publishing Ltd.
- Khan R.M.K., Sharma S.Das, Patil D.J., Naqvi S.M. 1996. Trace, rare-earth element, and oxygen isotopic systematics for the genesis of banded iron-formations: Evidence from Kushtagi schist belt, Archaean Dharwar Craton, India. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 3285-3294.
- Klein C. and Beukes N.J. 1989. Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation deposition in the Early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Economic Geology*, 84: 1733-1774.
- Klein C. and Beukes N.J. 1992. Time distribution, stratigraphy, and sedimentological setting, and geochemistry of Precambrian iron-formations, in: J.W. Schopf, C. Klein (eds.), *The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Approach*, Cambridge University Press, New York, 1992, 139-147.
- Klein C. and Bricker O.P. 1977. Some aspects of the sedimentary and diagenetic environment of Proterozoic banded iron-formations. *Economic Geology*, 72: 1457-1470.
- Klein C. and Ladeira E.A. 2000. Geochemistry and Petrology of Some Proterozoic Banded Iron-Formations of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Econ. Geol.*, Vol. 95, pp. 405-428.
- Klinkhammer G. P., Chin C. S., Wilson C., and German C. R. 1995. Venting from the Mid-Atlantic Ridge at 37°17'N: The Lucky Strike hydrothermal site. In *Hydrothermal Vents and Processes*. (eds. Parson L.M., Walker C.L., and Dixon D.R.), 87:87-96. Geological Society Special Publication No. 87, published by The Geological Society.
- Konhauser K.O., Pecoits E., Lalonde S.V., Papineau D., Nisbet E.G., Barley M.A., Arndt N.T., Zahnle K., Kamber B.S. 2009. Oceanic nickel depletion and a methanogen famine before the Great Oxidation Event. *Nature* 458:750-753.
- Konhauser K.O., Planavsky N.J., Hardisty C., Robbins L.J., Warchola T.J., Haugaard R., Lalonde S.V., Partin

- C.A., Oonk P.B.H., Tsikos H., Lyons T.W., Bekker A., Johnson C.M. 2017. Iron formations: a global record of Neoproterozoic to Paleoproterozoic environmental history. *Earth Science Reviews* 172: 140-177; doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.012>
- Krapež B., Barley M.E., Pickard A.L. 2003. Hydrothermal and ressedimented origins of the precursor sediments to banded iron formation: sedimentological evidence from the Early Paleoproterozoic Brockman Supersequence of Western Australia. *Sedimentology*, 50: 979-1011.
- Krymsky R.S., Macambira J.B., Macambira M.J.B. 2002. Geocronologia U-Pb em zircão de rochas vulcânicas da Formação Carajás, Estado do Pará. In: Simpósio Sobre Vulcanismo e Ambientes Associados, 2, Belém, Anais...Belém, p.41
- Krymsky R.S., Macambira M.J.B., Lafon J.M., Estumano G.S. 2007. Uranium-lead dating method at the Pará-Iso isotope geology laboratory, UFPA, Belém - Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 79(1): 115-128.
- Kump L.R., Kasting J.F., Barley M.E. 2001. Rise of atmospheric oxygen and the upside down Archean mantle, *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2 (2001) 2000GC000114.
- LASA Prospecções S/A. 2011. Projeto Aerogeofísico Tucuruí - Relatório Final do Levantamento e Processamento dos Dados Magnetométricos e Gamaespectrométricos - Volume 1, Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro.
- LASA Prospecções S/A. 2015a. Projeto Aerogeofísico Oeste Carajás - Relatório Final do Levantamento e Processamento dos Dados Magnetométricos e Gamaespectrométricos - Volume 1, Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro.
- LASA Prospecções S/A. 2015b. Projeto Aerogeofísico Oeste Carajás - Relatório Final do Levantamento e Processamento dos Dados Magnetométricos e Gravimétricos - Volume 1, Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro.
- Lawrence M. and Kamber B. S. 2006. The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing-revisited. *Marine Chemistry* 100:147-161.
- Lee J.H. and Byrne R.H.. 1993. Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57: 295-302.
- Lindenmayer Z.G., Laux J.H., Teixeira J.B.G., 2001. Considerações sobre a origem das formações ferríferas da Formação Carajás, Serra dos Carajás. *Rev. Bras. de Geoc.*, 31: 21-28.
- Lobato L.M., Rosière C.A., Baars F.J., Figueiredo e Silva R.C., Zucchetti M., Rios F.J., Seoane J.C.S., Pimentel, M., Lindenmayer Z.G., Mendes G.E., Maciel A.L. 2004. Timing of hydrothermal iron mineralisation, Carajás Province, PA. In: Simp. Bras. de Expl. Min., Ouro Preto, ADIMB, CD-ROM.
- Lobato L.M., Figueiredo e Silva R.C., Hagemann S., Thorne W., Zucchetti M. 2008. Hypogene alteration associated with high-grade BIF-related iron ore: Reviews in *Economic Geology*, 15:107-128.
- Macambira J.B. 2003. O ambiente deposicional da Formação Carajás e uma proposta de modelo evolutivo para a Bacia Grão Pará. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Belém, 217p
- Macambira J.B., Macambira M.J.B., Scheller T., Gomes A.C.B. 1996. Geocronologia Pb/Pb e tipologia de zircões de rochas vulcânicas da Formação Carajás-Pará: indicador da idade dos BIFs. In: Congr. Bras. Geol., 39, Salvador, SBG, Anais... Salvador, 6: 516-519.
- Machado N., Lindenmayer Z., Krogh T.E., Lindenmayer D. 1991. U-Pb geochronology of Archean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon shield, Brazil. *Precambrian Research*, 49: 329-354.
- Manikyamba C. and Naqvi S.M. 1995. Geochemistry of Fe-Mn formations of the Archaean Sandur schist belt, India - mixing of clastic and chemical processes at a shallow shelf. *Precambrian Research*, 72: 69-95
- Manikyamba C., Balaram V., Naqvi S.M. 1993. Geochemical signatures of polygenetic origin of a banded iron formation (BIF) of the Archaean Sandur greenstone belt (schist belt) Karnataka nucleus, India. *Precambrian Research*, 61: 137-164.
- Martins P.L.G. 2017. Petrologia e geoquímica dos basaltos da Formação Paraupébas: Implicações para o ambiente tectônico da Bacia Grão Pará, Província de Carajás. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 102p.
- Masuda A. and Ikeuchi Y. 1979. Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochem. J.* 13, 19-22.
- McLennan S.M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Rev. Mineral. Geochem.* 21:169-200.
- Meireles E.M., Hirata W.K., Amaral A.F., Medeiros Filho C.A., Gato W.C. 1984. Geologia das Folhas Carajás e

- Rio Verde, Província Mineral de Carajás, Estado do Pará. In: Congr. Bras. Geol., 33, Rio de Janeiro, Anais...Rio de Janeiro, SBG, 33(5):2164-2174.
- Meirelles M.R. 1986. Geoquímica e Petrologia dos jaspilitos e rochas vulcânicas associadas, Grupo Grão Pará, Serra dos Carajás-PA. Inst. de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Tese de Mestrado, 150 p.
- Mel'nik Y.P. 1982. Precambrian Banded Iron-Formations: Physicochemical Conditions of Formation. Amsterdam: Elsevier, 310 p
- Merschel G. 2017. Trace Element and Isotope Geochemistry of Particle-Reactive Elements in River Waters of the Amazon River Basin. PhD Thesis, Department of Physics and Earth Sciences, Jacobs University Bremen, 185p.
- Münker C., Pfänder J.A., Weyer S., Büchl A., Kleine T., Mezger K. 2003. Evolution of planetary cores and the earth-moon system from Nb/Ta systematics. *Science* 301, 84–87. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1084662>.
- Nozaki Y. and Alibo D.S. 2003. Importance of vertical geochemical processes in controlling the oceanic profiles of dissolved rare earth elements in the north eastern Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 205, 155– 172.
- Nozaki Y., Zhang J., Amakawa H. 1997. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth Planet. Sci. Lett.* 148: 329-340.
- Pavlov A.A. and Kasting J.F. 2002. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology*, 2: 27-41.
- Pearce J.A. and Cann J.R. 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth and Planetary Science Letters*, 19: 290-300.
- Pecoits E., Gingras M.K., Barley M.E., Kappler A., Posth N.R., Konhauser K.O. 2009. Petrography and geochemistry of the Dales Gorge banded iron formation: Paragenetic sequence, source and implications for palaeo-ocean chemistry. *Precambrian Res.*, 172: 163-187.
- Planavsky N.J., Bekker A., Rouxel O.J., Kamber B., Hofmann A., Knudsen A., Lyons T.W. 2010a. Rare earth element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: new perspectives on the significance and mechanisms of deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74(22): 6387-6405.
- Planavsky N.J., Rouxel O., Bekker A., Lalonde S., Konhauser K.O., Reinhard C.T., Lyons T.W. 2010b. The evolution of the marine phosphate reservoir. *Nature*, 467: 1088-1090.
- Pufahl P.K. and Hiatt E.E. 2012. Oxygenation of the Earth's atmosphere-ocean system: A review of physical and chemical sedimentologic responses. *Marine and Petroleum Geology* Vol. 32, pp.1-20.
- Rao T.G. and Naqvi S.M. 1995. Geochemistry, depositional environment and tectonic setting of the BIF' s of the Late Archaean Chitradurga Schist Belt, India. *Chemical Geology*, 121:217-243
- Ribeiro da Luz B. e Crowley J.K. 2012. Morphological and chemical evidence of stromatolitic deposits in the 2.75 Ga Carajás banded iron formation, Brazil. *Earth and Planetary Science Letters*, 355-356: 60–72.
- Rudnick R.L. and Gao S. 2003. Composition of the continental crust. In: Rudnick, R.L. (Ed.), *The Crust*, vol. 3. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, Elsevier-Pergamon, Oxford, 1–64 pp.
- Schmidt K., Garbe-Schönberg D., Bau M., Koschinsky A. 2010. Rare earth element distribution in >400°C hot hydrothermal fluids from 5 S, MAR: The role of anhydrite in controlling highly variable distribution patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 4058–4077.
- Schmidt K., Koschinsky A., Garbe-Schönberg D., Carvalho L.M. de, Seifert R. 2007. Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation. *Chemical Geology*, 242:1-21.
- Sholkovitz E.R., Landing W.M., Lewis B.L. 1994. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1567-1579. doi:10.1016/0016-7037(94)90559-2
- Sholkovitz E.R. 1992. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet. Sci. Lett.* 114, 77-84. doi:10.1016/0012-821X(92)90152-L
- Silveira Braga F.C., Rosière C.A., Queiroga G.N., Rolim V.K., Santos J.O.S., McNaughton N.J. 2015. The Statherian itabirite-bearing sequence from the Morro Escuro Ridge, Santa Maria de Itabira, Minas Gerais, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 58: 33-53
- Spier C.A., Oliveira S.M.B. de, Sial A.N., Rios F.J. 2007. Geochemistry and genesis of the banded iron formations of the Cauê Formation, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research*, 152:170-206
- Tang H.S., Chenb Y-J., Santosh M., Zhong H., Yang T. 2013. REE geochemistry of carbonates from the Guanmenshan Formation, Liaohe Group, NE Sino-Korean Craton: Implications for seawater compositional change during the Great Oxidation Event. *Precambrian Research*, 227:316-336.

- Tassinari C.C.G. e Macambira M.J.B. 1999. Geochronological Provinces of the Amazonian Craton. *Episodes*, 22(3): 174-182.
- Tassinari C.C.G. e Macambira M.J.B. 2004. A evolução tectônica do Craton Amazônico. In: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C.D.R., Brito Neves B.B. (eds.) - *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques Almeida*. São Paulo, Beca, 471-485.
- Tassinari C.C.G. 1996. O mapa geocronológico do Cráton Amazônico no Brasil: revisão dos dados isotópicos. Tese de Livre Docência, IG-USP, 139 p.
- Tavares F.M. 2014. Programa Geologia do Brasil - PGB, Rio Verde - SB.22-Z-A-III, Estado do Pará - Carta Geológica. Belém: CPRM, 2014, 1 mapa colorido, Escala 1:100.000
- Taylor S.R. and McLennan S.M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific, Oxford.
- Tolbert G.E., Tremaine J.W., Melcher G.C., Gomes C.B., 1971. The Recently Discovered Serra dos Carajás Iron Deposits, Northern Brazil. *Econ. Geol.*, 66: 985-994.
- Tostevin R., Shields G.A., Tarbuck G.M., He T., Clarkson M.O., Wood R.A. 2016. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology* 438: 146–162, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.027>
- Trendall A.F., Blockley J.G. 1970. The iron formations of the Precambrian Hamersley Group, Western Australia. *Geological Survey of Western Australia Bulletin* 1970, 119: 1-366.
- Trendall A.F., Basei M.A.S., DeLaeter J.R., Nelson D.R. 1998. SHRIMP zircon U-Pb constraints on the age of the Carajás formation, Grão Pará group, Amazon Craton. *Journal of South American Earth Sciences*, 11:265-277.
- Trendall A.F. 2002. The significance of iron-formation in the Precambrian stratigraphic record. *Spec. Publ. int. Ass. Sediment.*, (33):33-66
- Turner D., Whitfield M., Dickson A.G. 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45:855-881.
- VALE S.A. 2018. Formulário 20-F - U.S. Securities and Exchange Commission (SEC). Relatório Anual, de acordo com a seção 13 ou 15(d) da Lei de mercado de capitais de 1934 para o exercício encerrado em: 31 de dezembro de 2017, Nº de registro na Comissão: 001-15030. [http://www.vale.com/PT/investors/information-market/annual-reports/reference-form/Documents/docs-pt/FR\\_2017\\_2018\\_p.pdf](http://www.vale.com/PT/investors/information-market/annual-reports/reference-form/Documents/docs-pt/FR_2017_2018_p.pdf) - access on October, 2nd, 2018.
- Viehmann S., Bau M., Smith A.J.B., Beukes N.J., Dantas E.L., Bühn B. 2015a. The reliability of ~2.9 Ga old Witwatersrand banded iron formations (South Africa) as archives for Mesoarchean seawater: Evidence from REE and Nd isotope systematics. *Journal of African Earth Sciences*, 111: 322-334, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.08.013>
- Viehmann S., Bau M., Hoffmann, J.E., and Muenker, C., 2015b. Geochemistry of the Krivoy Rog Banded Iron Formation, Ukraine, and the impact of peak episodes of increased global magmatic activity on the trace element composition of Precambrian seawater *Precambrian Geology* 270, 165-180
- Viehmann S., Bau M., Bühn B., Dantas E.L., Andrade F.R.D., Walde D.H.G. 2016. Geochemical characterisation of marine Neoproterozoic habitats: Evidence from HFSE, REY and Nd isotopes of the Cyrogenian Urucum Fe-Mn formation, Brazil. *Precamb. Res.*, 282:74-96.
- Viehmann S., Bau M., Hoffmann J.E., Münker C. 2018. Decoupled Hf and Nd isotopes in suspended particles and in the dissolved load of Late Archean seawater. *Chemical Geology* 483: 111–118
- Wang C., Wu H., Li W., Peng Z., Zhang L., Zhai M. 2017. Changes of Ge/Si, REE+Y and Sm/Nd isotopes in alternating Fe- and Si-rich mesobands reveal source heterogeneity of the ~2.54 Ga Sijiaying banded iron formation in Eastern Hebei, China. *Ore Geology Reviews* 80:363-376.
- Wirth K.R., Gibbs A.K., Olszewski W.J. 1986. U-Pb ages of zircons from the Grão-Pará group and Serra dos Carajás granite, Pará, Brazil. *Rev. Bras. de Geoc.*, 16:195-200.

### 3. ARTIGO 2: NEODYMIUM ISOTOPES AND REE+Y SIGNATURES IN IRON FORMATIONS FROM CARAJÁS, AMAZON CRATON, BRAZIL

---

#### Submission Confirmation

2 mensagens

---

**GCA Editorial Office** <eesserver@eesmail.elsevier.com>  
Responder a: GCA Editorial Office <gca@elsevier.com>  
Para: apjusto@gmail.com, ana.justo@cprm.gov.br

19 de fevereiro de 2019 14:31

\*\*\* Automated email sent by the system \*\*\*

Article Type: Article

Dear Dr. Justo,

Your submission entitled "Neodymium isotopes and REE+Y signatures in the Archean- Paleoproterozoic Carajás Iron Formations, Amazon Craton, Brazil" has been received by *Geochimica et Cosmochimica Acta*

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <https://ees.elsevier.com/gca/>.

Your username is: [apjusto@gmail.com](mailto:apjusto@gmail.com)

If you need to retrieve password details, please go to: [http://ees.elsevier.com/GCA/automail\\_query.asp](http://ees.elsevier.com/GCA/automail_query.asp).

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

The Editorial Office  
*Geochimica et Cosmochimica Acta*

# Neodymium isotopes and REE+Y signatures in the Archean-Paleoproterozoic Carajás Iron Formations, Amazon Craton, Brazil

Ana Paula Justo<sup>a,b</sup>, Elton Luiz Dantas<sup>a</sup>, Michael Bau<sup>c</sup>, Flávio Henrique Freitas-Silva<sup>a</sup>, Roberto Ventura Santos<sup>a</sup>, Johann Hans Daniel Schorscher<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, DF, Brasil; <sup>b</sup> Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais/Serviço Geológico do Brasil; <sup>c</sup> Department of Physics and Earth Sciences, Jacobs University Bremen gGmbH, Germany; <sup>d</sup> Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Brazil

## ABSTRACT

Although the terminal episodes of the Neoproterozoic volcanism in the Carajás Basin have been interpreted as synchronous to the deposition of the Carajás IF, its precise depositional age is still unknown. Among all the IFs in the geological record, there is no coeval size-equivalent for the supposed Neoproterozoic Carajás IF, since the major iron provinces had all been deposited during the Paleoproterozoic. The Carajás IFs' predominant lithostratigraphic association with volcanic and volcanoclastic rocks, rather than sedimentary ones, has made it difficult to insert the Carajás IF into the commonly used classification scheme (Algoma-type vs. Superior-type IF). The set of mineral paragenesis, textural/structural features and relatively low contents of less-mobile elements indicate that these IFs are largely free of clastic detritus and had usually not been altered by post-depositional processes. The rare earths and yttrium (REY) patterns of the Carajás' IF show positive La ( $La/La_{SN}^*$ : 0.78 – 4.33) and slightly positive Gd ( $Gd/Gd_{SN}^*$ : 1.01– 5.41) anomalies, and invariably superchondritic Y/Ho ratios (29.5 – 143). Such positive anomalies of La, Gd, and Y are clear evidence of a marine origin of these IFs. However, most samples from the Carajás IFs analysed in this study show unusual enrichment of LREE relative to HREEY ( $Yb/Pr_{SN} = 0.45 – 4.46$ ) and large positive  $Eu_{CN}$  anomalies (1.18 – 5.88) compared to modern seawater and other Precambrian IFs. This suggests that their primary REY signature is either distinct from that of other BIFs or that the REY distribution had been modified by some unknown (post-depositional?) process(es). Previous studies have shown that the  $\epsilon Nd(t)$  values of Archean BIFs fall between those typical of contemporaneous mantle Nd and continental Nd. The  $\epsilon Nd$  values for most of the samples (with  $T_{DM}$  ages > 2.74 Ga) were calculated according to crystallization ages of the volcanic rocks of the Grão Pará Group (ca. 2.74 Ga). The IFs yield  $\epsilon Nd$  values from -3.6 to +1.35, remaining close to chondritic values. Younger TDM ages < 2.74 Ga were found for few samples that probably may correspond to a different IF unit that precipitated later in the Paleoproterozoic, and yielded positive  $\epsilon Nd$  values (+0.09 to +3.46), when calculated for 2.5, 2.2 and 2.0 Ga. This study yielded a set of isochrones based on distinct groups of IF samples, according to their geographical settings and the integrity of their Sm-Nd isotopic systems. In general, the most robust isochronal age roughly ranges from  $2786 \pm 140 Ma$  (MSWD=0.23) for the IFs from the



north to  $2567 \pm 180\text{Ma}$  (MSWD=0.35) for the IFs from the south of Carajás Basin; whose ages are the same within error. A general isochron of  $2704 \pm 110\text{Ma}$  (MSWD=0.67) was obtained for a set of IF samples distributed all over the province. Based on this study, the IFs were deposited between the Neoproterozoic and Paleoproterozoic. Depositional ages between ca 2.5 – 2.7 Ga corroborate the U-Pb published data from Grão-Pará volcanism (~2.74 Ga), as well as the main episode of global IF deposition preceding the Great Oxidation Event (2.4 - 2.2 Ga); they are also compatible with those of IFs in India, Africa, Australia, Ukraine and Canada.

*Keywords: Carajás, BIFs, REYs, Neoproterozoic-Paleoproterozoic transition*

## 1. Introduction

The assumption of some hypotheses about processes never before witnessed on Earth is required for the understanding of iron precipitation throughout the Precambrian Eon. It suggests how small are the margins among models, hypotheses and speculations (*e.g.*, [Loon, 2004](#)) ever proposed by the scientific community concerning the origin of iron formations (IFs). Composed mainly by iron (~30%) and siliceous (~50%) seawater precipitates, the detritus-free IFs are considered reliable archives for the paleoenvironmental conditions that prevailed over ~ 2 billion years during Precambrian Earth's history (*e.g.*, [Bau and Dulski, 1996](#); [Canfield, 2005](#); [Bekker et al., 2010](#); [Pufahl and Hiatt, 2012](#); [Kendall et al., 2012](#); [Kasting, 2013](#)). IFs that present rhythmically interlayered chert/jasper are termed banded iron-formation (BIF). The causes of the banding and their notable lateral continuity at all scales have been related in different ways to periodic phenomena, such as annual ([Trendall and Blockley, 1970](#)), solar/tide-controlled ([Walker and Zahnle, 1986](#)), Milankovitch cycles ([Pickard et al. 2004](#)), the balance between underwater hydrothermal vents *vs.* continental weathering processes ([Morris, 1993](#); [Hamade et al., 2003](#)) and microbial activity, including fossilization mechanisms ([Chi Fru et al., 2013](#)).

Distributed throughout all continents, IFs occur in major areas of early Precambrian rocks. Based on their depositional environment, the IFs are broadly subdivided into Algoma-type or Superior-type ([Gross, 1980](#)), although it may be more realistic to consider this classification as a continuum of intermediate varieties between these two endmembers ([Bekker et al., 2012](#); [Konhauser et al., 2017](#)). Algoma-type IFs are genetically related to volcano-sedimentary sequences within Archean greenstone belts. As products of hydrothermal processes related to submarine volcanism, they occur close to volcanic arcs and spreading centers (*e.g.*, [Gross, 1980, 1983](#)). Their composition reflects the influence of hydrothermal vent fluids ([Gourcerol et al., 2016](#)). Superior-type IFs correspond to more extensive, mainly Proterozoic units; developed after the evolution of stable continental shelves on passive-margins and generally associated to carbonates and black shales, without direct stratigraphic relations to volcanic rocks (*e.g.*, [Gross, 1980](#); [Trendall, 2002](#); [Bekker et al., 2010](#); [Konhauser et al., 2017](#)).

IFs are interpreted to have been precipitated directly from seawater (*e.g.*, James, 1966; Bekker et al., 2013) based on their spatial association with marine carbonates (*e.g.*, Klein and Beukes, 1989) and affiliated stratigraphic settings usually related to marine transgressions (Simonson, 1985; Simonson and Hassler, 1996); the preserved primary sedimentary structures (*e.g.*, Krapež, 2003; Pickard, 2004; Lascelles, 2007); the dimensions of the iron ore bodies (*e.g.*, Kimberley, 1989) and their seawater-like REE distribution patterns (Fryer, 1977; Graf, 1978). IFs are considered sedimentary products of the complex interaction among mantellic, lithospheric, tectonic, oceanic, atmospheric and biological processes (*e.g.*, Bekker et al., 2010). Some authors interpret the deposition of IFs independently of atmospheric oxygen levels, those probably having been formed on the ocean floor whenever mantle plumes activated sea floor spreading or underwater volcanism (*e.g.*, Kump et al., 2001; Barley et al., 2005; Lascelles, 2007).

Transient atmospheric oxygenation between 3.0 - 2.6 Ga are indicated by Cr, Mo, S and Fe isotope studies (Anbar et al. 2007, Wille et al. 2007, Frei et al., 2009, Fabre et al. 2011; Czaja et al. 2012; Cabral et al., 2013, Crowe et al., 2013). But irreversible oxidation of the atmosphere most likely occurred during or soon after the 2.51 to 2.45 Ga plume breakout; coinciding with a decline in BIF deposition and the maximum assembly of the Earth's first supercontinent by ~2.4 Ga (Barley et al., 2005; Lascelles, 2013). Between 2.45 - 2.33 Ga, geological and biological records point to a rapid and substantial increase in atmospheric O<sub>2</sub>, period termed the Great Oxygenation Event (GOE, Holland, 2002). The GOE triggered off significant changes on the Earth; it established a stage for the development of aerobic microbial metabolisms, oxidizing weathering processes, the indiscriminate chemical changes in seas and oceans and the evolution of biosphere as complex multicellular life forms (Pufahl and Hiatt, 2012). To understand the IF genesis depends on the comprehension of the co-evolution of Earth surface processes and microbial metabolism during the Archaean-Proterozoic transition (Konhauser et al. 2017).

At least with respect to the marine Fe cycle, Archean seawater during IF deposition was clearly distinct from modern seawater (Alexander et al., 2008). It is accepted two major sources of iron for IF deposition through seawater evolution; a predominantly hydrothermal, associated to submarine volcanic activity (Isley and Abbott, 1999; Barley et al., 1997; Jacobsen and Pimentel-Klose, 1988) and another associated to eolic/fluvial continental weathering (James, 1954, Derry and Jacobsen, 1990; Li et al., 2015). The importance of a Fe-rich hydrothermal flux in IFs has been attempted to be quantify through several REY studies, emphasizing Eu<sub>CN</sub> anomalies and samarium–neodymium (Sm–Nd) isotopes studies (*e.g.*, Miller and O'Nions, 1985; Jacobsen and Pimentel-Klose; 1988, b; Derry and Jacobsen, 1990; Alibert and McCulloch; 1993; Bau et al., 1997; Alexander et al., 2008; 2009).

The progressive reduction of the positive Eu<sub>CN</sub> anomaly from the Archean onwards Proterozoic is interpreted as the decrease in the contribution of high temperature alteration fluids to the marine environment (*e.g.*, Danielson et al., 1992). Shale-normalized REY<sub>SN</sub> patterns and Y/Ho are used to

verify a seawater origin of Nd in a BIF, characterized by positive anomalies of La, Gd, Y, and the HREE enrichment over LREE. Crustal differentiation results in different Sm/Nd ratios in oceanic and continental crust. In these reservoirs the subsequent decay of  $^{147}\text{Sm}$  to  $^{143}\text{Nd}$  show unique  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios, typically expressed as  $\epsilon\text{Nd}(t)$  (DePaolo and Wasserburg, 1976), describing the deviation of  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  in parts per  $10^4$  from CHUR (chondritic uniform reservoir, i.e., bulk silicate Earth) at time  $t$  (Alexander et al., 2009).

The low Sm/Nd ratio and little radiogenic  $^{143}\text{Nd}$  of the continental crust displays negative  $\epsilon\text{Nd}(t)$ , whereas oceanic crust derived from a depleted mantle show higher Sm/Nd ratios, more radiogenic  $^{143}\text{Nd}$ , and positive  $\epsilon\text{Nd}(t)$  values. In a sample of known age, Sm–Nd isotope ratios can distinguish whether Nd has been primarily derived from continental or oceanic crust. Without fractionating during deposition or dissolution of Fe-oxides, Nd isotopes have been used to discriminant between iron from mantle and continental sources (Miller and O’Nions, 1985; Li et al., 2015).

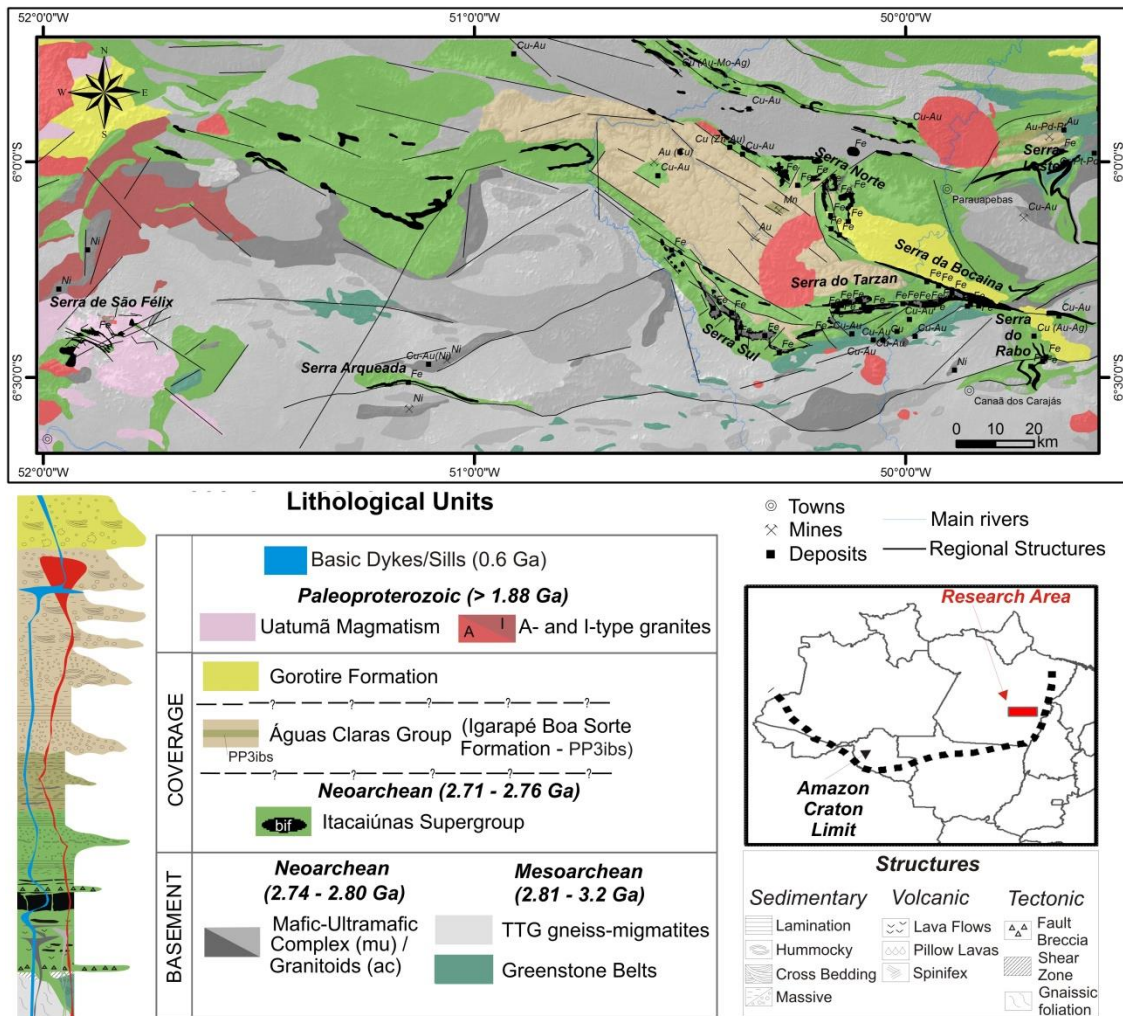
Cratonic areas in four of the post-Gondwana continents (South America, South Africa, India and Australia), host IFs in well preserved, little metamorphosed, supracrustal sequences, rather than in greenstone belts. These are denominated “Great Gondwana BIFs”, mainly represented by Carajás IF (Amazon Craton), Cauê Itabirite (São Francisco Craton), Kuruman IF and Penge IF (Kapaavaal Craton), Mulaingiri IF (Karnataka Craton) and Hamersley Group (Pilbara Craton) (Trendall, 2002).

Some of the main iron deposits of Carajás Mineral Province were selected for this study: Serra Norte (N1, N5), Serra Leste, Serra de São Félix and Serra Arqueada. Guided by field recognition, drill core logging and mineralogical, petrographic, lithogeochemical and isotopic data integration, it is intended to think Carajás IF’s deposition in south-eastern border of Amazon Craton from a paleoenvironmental perspective. Besides being the protolith of world-class high-grade iron ore reserves of the order of 18 Gt @ > 65% Fe (VALE, 2018), Carajás IFs are important global metallogenetic and paleoenvironmental markers. This study yields new data to advance the understanding of local and global physicochemical and possibly biological processes acting through the Neoproterozoic-Paleoproterozoic transition.

## 2. The Carajás Iron Formations

The Carajás Mineral Province is located in the Central-Amazonian Province, by the south-eastern border of Amazon Craton; a large continental lithospheric plate with Paleo- to Mesoproterozoic evolution attributed to successive episodes of crustal accretion around a nucleus formed and stabilized during Archean Eon (Tassinari, 1996; Tassinari and Macambira, 1999, 2004). The province hosts the Carajás Basin (Fig. 1), a ~350 km long per 100 km wide basin, filled by volcano-sedimentary rocks of the Itacaiúnas Supergroup, of low-greenschist metamorphic facies and local mineral assemblages of

amphibolite facies (DOCEGEO, 1988). Paleoproterozoic sediments cover the Itacaiúnas Supergroup through a regional erosive discordance (Fabre et. al., 2011; Bühn et al., 2012).



**Fig. 1:** Schematic geological map from CMP, highlighting the coverage sequences related to Carajás Basin (senso-lato). Adapted from VALE-DIPM, unpublished; Tavares, 2014, Justo and Lopes, 2014; Costa et al., 2015.

The main IFs are indiscriminately grouped into Carajás Formation that overlaps metavolcanic rocks assembled as Parauapebas Formation (Meireles et al., 1984), with ill-defined contact relations (concordant and/or tectonic). Based on the associated volcanic rocks U-Pb Zircon ages, the world-class iron deposits of Carajás IFs in the Serra Sul and Serra Norte are currently considered of Neoproterozoic age (~ 2.74 Ga, Gibbs et al., 1986; Wirth et al., 1986; Olszewski et al., 1989; Machado et al., 1991; Macambira et al., 1996; Trendall et al., 1998).

There is no synchronous size-equivalent for the Carajás IF among IFs world geological record, since other major iron provinces are all Paleoproterozoic in age (*ie.* Hamersley Basin, Superior Province). Also, due to Carajás IFs' predominant lithostratigraphic association with volcanic and volcanoclastic rocks, rather than sedimentary ones, it has been difficult to insert the Carajás IF into one of the classification schemes worldwide accepted (Algoma x Superior-type IF - *e.g.*, Gross,

1973). REE data (Lindemayer et al., 2001; Klein and Ladeira, 2000) and Fe isotopic studies (Fabre et al., 2011) of the Carajás IF samples have been interpreted as related to resurgent waters. Some reported REY patterns of LREE enrichment relative to HREE and the persistent strong positive  $\text{Eu}_{\text{CN}}$  anomalies were linked to hydrothermal vents and bottom ocean solutions (e.g., Lindenmayer et al., 2001; Halder, 2017).

Macambira et al. (1996) assigned a relative short time range for the deposition of the Parauapebas and Carajás formations, establishing the age of  $ca. 2757 \pm 18$  Ma for IFs. Later, Macambira (2003) interpreted their deposition between 2754 - 2744 Ma, related to periods of volcanic quiescence. A fast succession of volcanogenic/chemical depositional events is also corroborated by geochemical, isotopic and geochronological data (Martins et al., 2017). The low variation of  $\delta^{56}\text{Fe}$  values of magnetite in BIFs from N7 ore body suggest that the processes controlling BIF deposition remained stable over periods of several thousand years (Halder, 2017). A similar homogeneity of  $\delta^{56}\text{Fe}$  values for BIF of the 2.5 Ga Dales Gorge member (Hamersley, Australia) was also identified by detailed sampling at various scales, implying invariant proportions of hydrothermal and continental Fe sources over periods of  $10^0$ – $10^3$  y. It suggests no seasonal control on BIF deposition, although Fe sources varied on longer timescales of  $10^5$ – $10^6$  y, indicating them to be controlled by marine basin circulation (Li et al., 2015).

A Sm-Nd isochrone based on six jaspilite samples from the N4, N5 and N8 iron ore bodies (Lindenmayer et al., 2001) yields an age around  $2593 \pm 260$  Ma for the jaspilite deposition in the Serra Norte (Lobato et al., 2004). In Serra Sul, eleven samples of black shales intercalated with BIFs provided a Re-Os regression of  $2661 \pm 110$  Ma, while a subset of the five most reliable samples suggests an age of  $2710 \pm 38$  Ma and the Nd isotope systematics of these samples point towards a 2.8–3.1 Ga old source for the clastic components of the shales (Cabral et al., 2013).

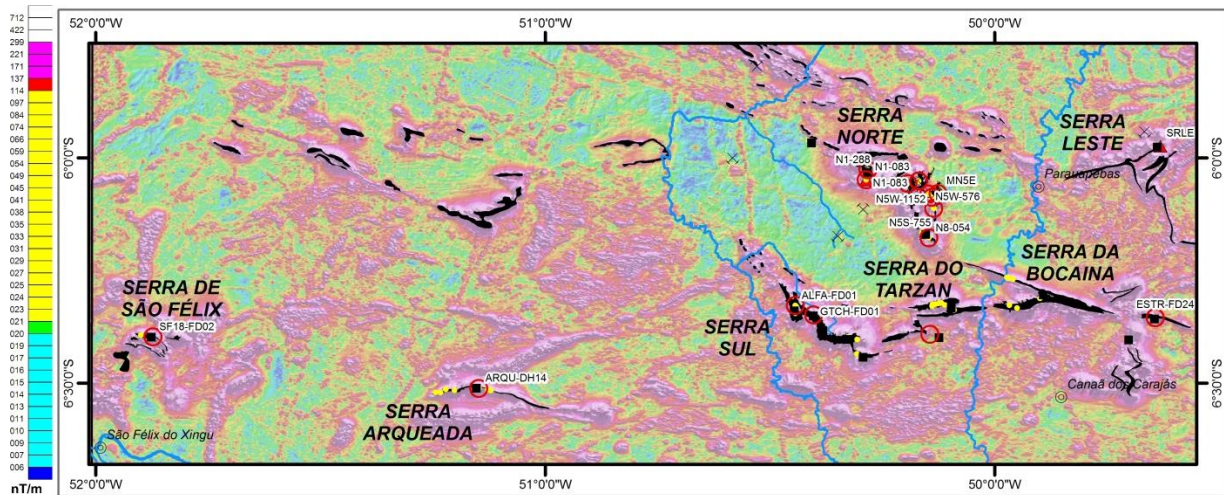
A preliminary Sm-Nd investigation of the basalts and BIFs from N5 iron mine together with the Paleoproterozoic siltstones, rhythmites, claystones and manganese formations from Azul manganese mine, yielded four  $T_{\text{DM}}$  model ages groups. The oldest group suggests Paleoproterozoic sources ranging from 3.4 to 3.6 Ga, whereas the second group shows Mesoproterozoic  $T_{\text{DM}}$  values from 3.0 to 3.2 Ga, suggesting contribution of mantle sources for the BIFs, since basalts and BIFs display similar Nd isotopic signatures and  $T_{\text{DM}}$  model ages around 3.0 Ga. The third group shows  $T_{\text{DM}}$  model ages around 2.8 Ga and positive  $\epsilon\text{Nd}_{(2.75 \text{ Ga})}$  values, indicating juvenile mantle sources contribution. The fourth group shows  $T_{\text{DM}}$  model ages between 2.2 and 2.4 Ga suggesting Paleoproterozoic sources or mixture with even younger sources (Dantas et al., 2014).

### **3. Sampling and analytical techniques**

#### ***3.1 Sampling strategy***

Four of the main iron deposits from Carajás were selected to make part of this work: Serra Norte

(N1), Serra de São Félix, Serra Arqueada e Serra Leste. Among the drill cores provided by Vale S.A., there were selected those considered the most representative of the chosen deposits (Fig. 2). The selection was oriented by a regional lithostratigraphic approach, concerning samples free from hydrothermal alteration (*e.g.*, [Figueiredo e Silva et al., 2008](#)). Exceptions are the hematitites analyzed for comparison purposes.



**Fig. 2:** Spatial distribution of the sampling through the main iron mines, deposits and prospects from PMC; over fusion of the amplitude of the analytical signal (ASA) and digital elevation model (DEM) of radar ASTER DGEM (NASA). Magnetometric data are from Tucuruí ([LASA Prospecções S/A, 2011](#)) and West of Carajás ([LASA Prospecções S/A, 2015a](#)) aerogeophysical surveys from Geological Survey of Brazil (CPRM).

Major and trace element concentrations in seven detritus-free (pure) and three impure bulk BIF samples, and in thirteen hematitites were determined in Jacobs University Bremen following the protocol of [Alexander \(2008\)](#) and the analytical methods previously described by [Bau and Alexander \(2009\)](#). Additionally performed were high-resolution (band-scale) analysis of fourteen individual microdrilled centimeter thick bands, seven of which were iron oxide (Fe) and seven silica (Si) bands, to assess the influence of the scale and composition in BIF geochemistry.

Sm-Nd isotopic analyses were performed on a LA-MC-ICP-MS (*Laser Ablation-Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*) for 41 bulk BIF samples. The equipment used is Finnigan NEPTUNE Double Focusing Multi Collector ICP-MS, equipped with Laser UV 213µm. Sm-Nd analyses were performed in the UnB Geochronology Laboratory according to the procedures described in [Gioia and Pimentel \(2000\)](#).

For the identification of primary phases in some IF samples, it was used a SEM (*Scanning Electron Microscope*), an equipment of the brand FEI, model Quanta 450 equipped with EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) and EBSD (*Electron Back Scatter Diffraction*) detectors, both of EDAX and controlled by the TEAM software and Gatan Chroma CL catodoluminescence system. The SEM has been operated with 20 kV voltage and spot from 4.0 to 6.0 for generation of high precision images, with increases from 70 to 14815 times. To

improve sample conductivity and image quality, polished slides were pre-metallized with carbon in the IG-UnB Electronic Microsonde Lab.

## 4. Results

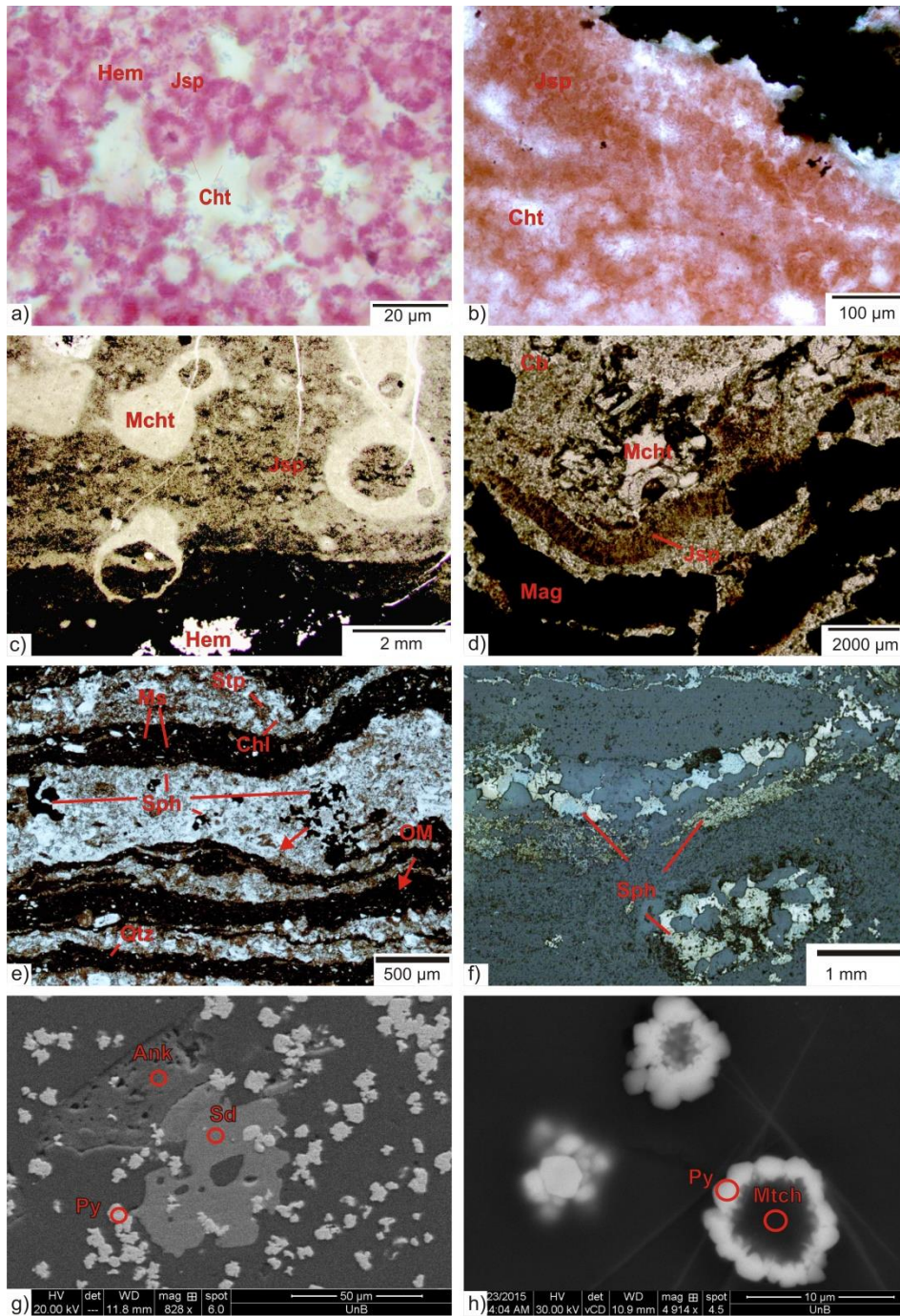
### 4.1. Petrographic aspects

Clusters of microscopic spheroidal structures (spherulites), usually with hematitic nucleus, intermediate cherty zones and jasper borders are common constituents of jaspilites from Serra Norte and Serra de São Félix (Fig. 3a-b). The submillimeter-sized spherulites differ from observed centimeter-sized and non-concentric metachert circular structures, replacing and truncating jaspilites (Fig. 3c). Locally in Serra Sul (S11A ore body), the rhythmic iron oxides- and metachert-rich lamination contains subconcordant elongated, vermiform, submillimeter- to millimeter-sized hollow jasper agglomerates (Fig. 3d). They are internally constituted of hollow subspheroidal structures (50x magnification), without recognized nucleus, as probable concentrations of hematite dust.

In S11D ore body occur sedimentary breccia of graphite carbonate metachert with fragments of presumed algal mats (Fig. 3e), in association with BIFs and black shales. Black shales stand out due to their paleoecological importance. They contain authigenic sulphides as subcentimeter-sized rounded nodules and as lenses concordantly alternated within lamination/banding, suggesting genesis by microbial mediation (Fig. 3f). Granulometric and compositional microbanding is developed between coarser siliciclastic layers and black shales rich in fine authigenic sulfides.

The black shales show fine lamination, corrugated by carbonaceous material, resembling algal mats (*e.g.*, [Schieber et al., 2007](#)). These black shales were previously described by [Cabral et al. \(2013\)](#) in the basal portions of S11D iron body. They are constituted by carbonaceous material with quartz, plagioclase, magnetite, detrital muscovite, biotite, chlorite and authigenic sulfides. Under SEM, ferruginous metachert intercalated to S11D black shales erratically contain scattered agglomerates of authigenic sulphides associated with chalcopyrite, ankerite and siderite (Fig. 3g).

In mixed cherty-jasper BIFs from Serra Norte (N5W), similar pyrite crystals occur as restricted agglomerates in metachert microbands including some conspicuous spheric structures with metachert nucleus and pyrite halos (5000x magnification - Fig. 3h). Graphite in the form of very fine cloudy crystals occurs together with hydrohematite phases (more translucent than hematite), radial hematite crystallites (generated from the nucleation of crystalline germs), and sulfides within cryptocrystalline chert nodules and magnetite within primary hematite. At extreme Serra Norte's south-east (N8), BIFs are found in gradual contact with marbles.



**Fig. 3:** Microphotographies (\*//N – parallel nicóis; TL - transmitted light; RL – reflected light): **a-b)** cherty-jasper spherulites crystalized after ferric iron oxide dust with hematitic cores (*hem*), intermediate chert zones and jasper external halos (*jsp*) into jasper bands of hematitic jaspilite (//N, TL) (*a*, NI-288-005, 142.52 – 145.88 m, N1, Serra Norte / *b*, SF03-FD01-455, 220.00-220.10 m, Serra de São Félix); **c)** elongated agglomerates of jasper interbanding locally discontinuous magnetite microbands with carbonate (*cb*) sindeposicional to diagenetic (//N, TL – ALFA-FD01-AP01, 178.75 – 178.90 m, S11A, Serra Sul); **d)** metachert circular structures replacing and/or involving jasper laminations in hematitic jaspilite (//N, TL - NI-288-005); **e-f)** corrugated laminations of carbonaceous material (*OM*) interspersed with bands composed by siliciclastic material, and lenses of autigenic carbonates and sulfides (*g*, //N, TL and *h*, RL, S11D-191-016, 308.10 – 309.45 m, S11D, Serra Sul). SEM images: **g)** microcrystalline pyrite concentrations in metachert band with traces of chalcopyrite and carbonates, such as, ankerite (*ank*) and siderite (*sd*) (BSE - S11D-191-21, 313.00 – 314.05 m, S11D, Serra Sul); **h)** spheric structures with metachert nucleous and pyrite halos (*l*, BSE - N5W-576-016).

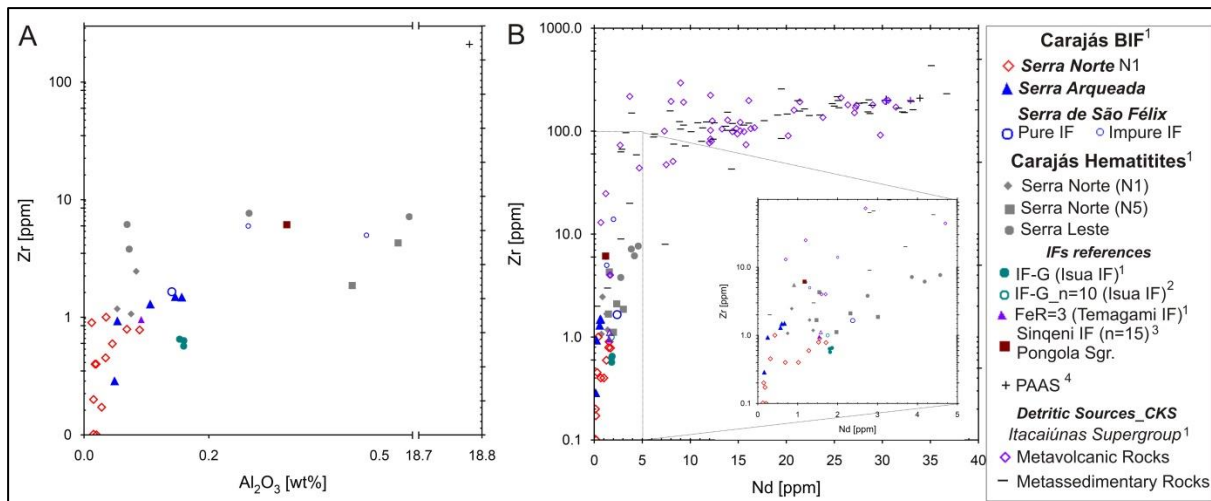


## 4.2 REY Patterns of the Carajás IF

The thirty seven samples analyzed at Jacobs University Bremen provide reliable REY concentrations and can be classified in different types: *bulk BIF* (n=7), individual centimeter-sized mesobands dominated by either *Fe* (n=7) or *Si* (n=7), and *hematitites* (n=13). The dataset was subdivided into “pure” and “impure” BIF, based on their contents of less-mobile elements considered indicative of the presence of detrital aluminosilicates (Bau, 1993; Alexander et al., 2009; Viehmann et al. 2015a,b). IFs classified as “pure” (detritus-free) show contents below 0.2 wt% Al, <105 ppm Ti, <2 ppm Zr, <0.25 ppm Th, and <0.1 ppm Hf.

Average, maximum and minimum total REY contents ( $\Sigma$ REY); REY<sub>SN</sub>; anomalies of La<sub>SN</sub>, Ce<sub>SN</sub>, Pr<sub>SN</sub>, Gd<sub>SN</sub> and Eu<sub>CN</sub>; Y/Ho ratios and diagnostic ratios (Yb<sub>SN</sub>/Pr<sub>SN</sub>, Nd<sub>SN</sub>/Yb<sub>SN</sub> and Pr<sub>SN</sub>/Sm<sub>SN</sub>) for “major REY fractionation processes” (HREY/MREE/LREE), were calculated for each entire IF group and according to the location of the deposit (Tab.1, see *supplementary data* for the complete dataset). HREY enrichment/depletion relative to LREE is quantified by the Yb<sub>SN</sub>/Pr<sub>SN</sub> ratio, while the Nd<sub>SN</sub>/Yb<sub>SN</sub> ratio quantifies HREY enrichment/depletion relative to middle REY (MREE). Fractionation of LREE relative to MREE is quantified by the Pr<sub>SN</sub>/Sm<sub>SN</sub> ratio.

Post Archean Australian Shale-normalized (PAAS after McLennan, 1989) REY patterns are shown for individual Fe- and Si-dominated bands from the N1 (Serra Norte, Figs. 4a-d), Serra Arqueada (Fig. 4e), and Serra de São Félix (Fig. 8f) iron ore bodies, and for hematitites from Serra Norte (N1 - Figs. 5a-b; N5E - Figs. 5c) and Serra Leste (Fig. 5d). Based on the detritus proxies discussed earlier, all individual band samples, independent of their compositions (metachert or iron oxides), were classified as *pure*.



**Fig. 4:** Less-mobile element relations as proxies for crustal detrital contribution: **A)** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. Zr and **B)** Nd vs. Zr diagrams.

### 4.2.1 BIFs

Bulk BIF and individual band samples from Serra Norte (N1 Fe ore body) are all detritus-free

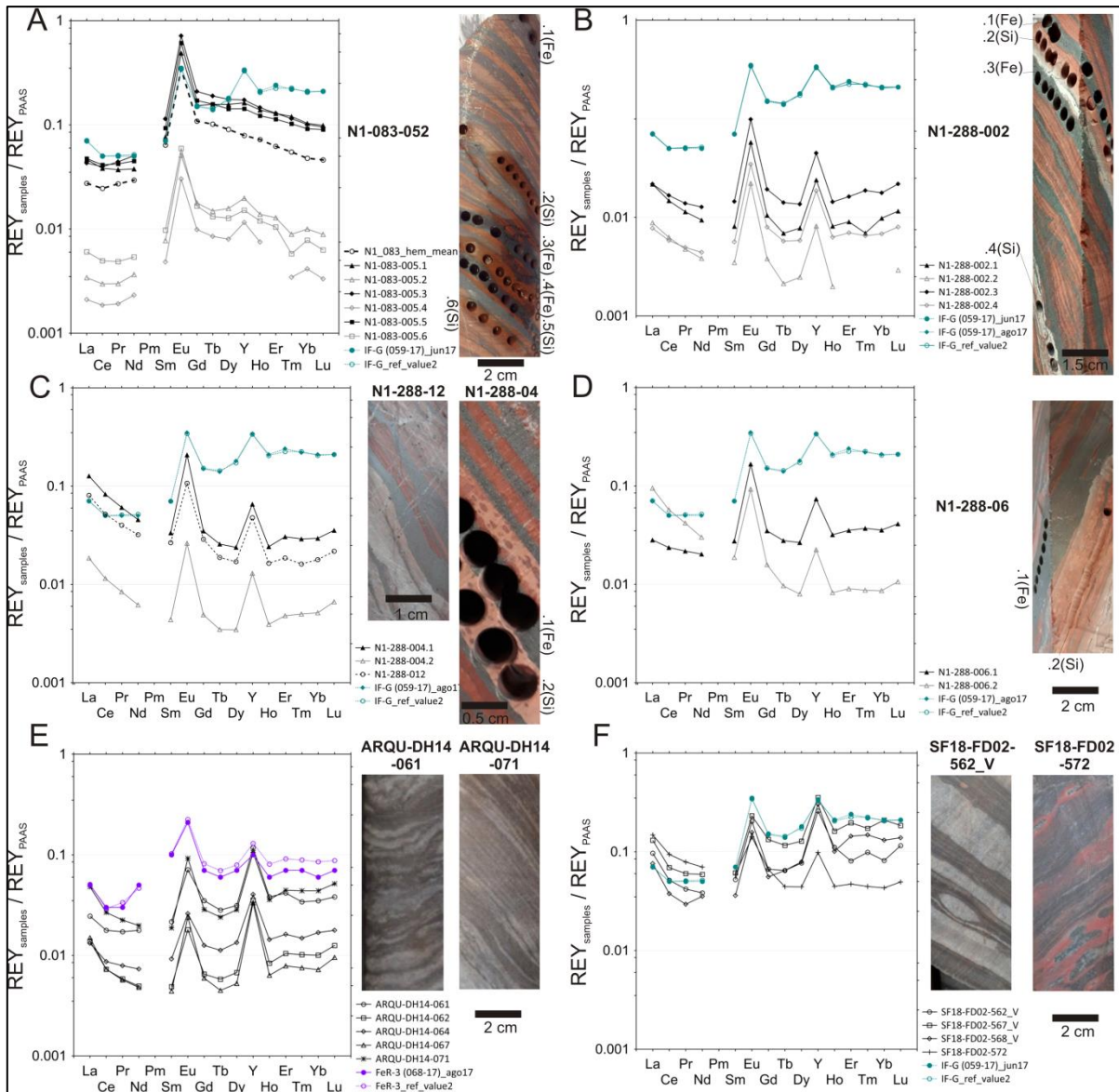
(Fig. 4). They show two main REY<sub>SN</sub> pattern trends, according to the sampled drill core (N1-083 vs. N1-288). In drill core N1-083, individual band patterns are uniform, with difference between the total REE ( $\Sigma$ REE) contents (Fig. 5a): higher  $\Sigma$ REE concentrations are shown by Fe-rich bands (9.84 - 11.14 ppm) compared to metachert bands (0.49 - 1.18 ppm). The REY patterns (including the presence of large positive Eu<sub>CN</sub> and lack of Y<sub>SN</sub> anomalies) of the samples from the N1-083 drill core resemble those of high-temperature hydrothermal fluids, while all samples from the N1-288 drill core display concave upwards REY patterns (Figs. 5b-d).

In the N1 iron ore body, BIFs show variable REY<sub>SN</sub> patterns without clear enrichments of HREE relative to LREE (Yb/Pr<sub>SN</sub>: 0.21 - 3.34), HREY relative to MREE (Nd/Yb<sub>SN</sub>: 0.37 - 3.49) and LREE relative to MREE (Pr/Sm<sub>SN</sub>: 0.39 - 2.24). In general, Th/U ratios are unusually low (0.07 - 2.33), while Zr/Hf ratios (when above the detection limit of both Zr and Hf) are chondritic to super-chondritic (33 - 45). Although displaying REY<sub>SN</sub> patterns different from those of seawater, BIFs from N1 show seawater-like REY features such as super-chondritic Y/Ho ratios (32- 121) and positive anomalies for La<sub>SN</sub> (La/La<sub>SN</sub><sup>\*</sup>: 1.29 - 2.04) and Gd<sub>SN</sub> (Gd/Gd<sub>SN</sub><sup>\*</sup>: 1.18 - 1.41). Individual Fe and Si bands from N1-288 display even larger positive Eu<sub>CN</sub> anomalies (Fe band: 3.61 - 4.40 / Si band: 3.30 - 4.15) compared to those from N1-083 (Fe band: 3.10 - 3.40 / Si band: 3.20 - 3.37).

In Serra Arqueada iron deposit, REY<sub>SN</sub> patterns of five pure bulk BIF roughly follow the concave upward trends shown by the N1 BIFs (Fig. 5e). Compared to pure bulk BIF samples from the other locations, they display relatively low  $\Sigma$ REE contents (2.43 - 8.49 ppm) and a stronger HREY enrichment relative to LREE (Yb/Pr<sub>SN</sub>: 1.26 - 2.14), but a similar unusual general enrichment of LREE over MREE (Pr/Sm<sub>SN</sub>: 0.79 - 1.29). These BIF samples also show the largest set of positive La/La<sub>SN</sub><sup>\*</sup> (1.46 - 3.47), Eu/Eu<sub>CN</sub><sup>\*</sup> (1.61 - 5.88) and Gd/Gd<sub>SN</sub><sup>\*</sup> (1.19 - 5.41) anomalies, as well as super-chondritic Y/Ho ratios (71 - 143), chondritic to super-chondritic Zr/Hf ratios (32.50 - 50.97) and rather low Th/U ratios (1.64 - 3.85).

**Tab. 1:** Average maximum and minimum calculated values (n=x samples) for  $\Sigma$ REY, shale-normalized (“<sub>SN</sub>” - PAAS, [McLenann, 1989](#)) La, Ce, Gd, Pr and chondrite-normalized (“CN” - C1, Anders and Grevesse, 1989) Eu anomalies; (Yb/Pr)<sub>SN</sub>, (Pr/Sm)<sub>SN</sub>, (Nb/Yb)<sub>SN</sub> and Y/Ho ratios of pure iron oxide (Fe) and metachert (Si) individual bands from Serra Norte (N1) ore body; pure (P) and impure (I) bulk BIF samples from Serra Norte, Serra de São Félix e Serra Arqueada ore-bodies and hematitites (Hem) from Serra Norte (N1 and N5) and Serra Leste. REY anomalies according to [Bolhar et al. \(2004\)](#): <sup>a</sup>(La/La<sub>SN</sub><sup>\*</sup>)<sub>SN</sub>=La<sub>SN</sub>/(3Pr-2Nd)<sub>SN</sub>; [Bau and Dulski \(1996\)](#): <sup>b</sup>(Ce/Ce<sub>SN</sub><sup>\*</sup>)<sub>SN</sub>=Ce<sub>SN</sub>/(0.5Pr+0.5La)<sub>SN</sub>; [Bau and Alexander \(2009\)](#): <sup>c</sup>(Pr/Pr<sub>SN</sub><sup>\*</sup>)<sub>SN</sub>=Pr<sub>SN</sub>/(0.5Ce+0.5Nd)<sub>SN</sub>; <sup>d</sup>(Eu/Eu<sub>CN</sub><sup>\*</sup>)<sub>CN</sub>=Eu<sub>CN</sub>/(0.67Sm+0.33Tb)<sub>CN</sub>, <sup>e</sup>(Gd/Gd<sub>SN</sub><sup>\*</sup>)<sub>SN</sub>=Gd<sub>SN</sub>/(0.33Sm+0.67Tb)<sub>SN</sub>.

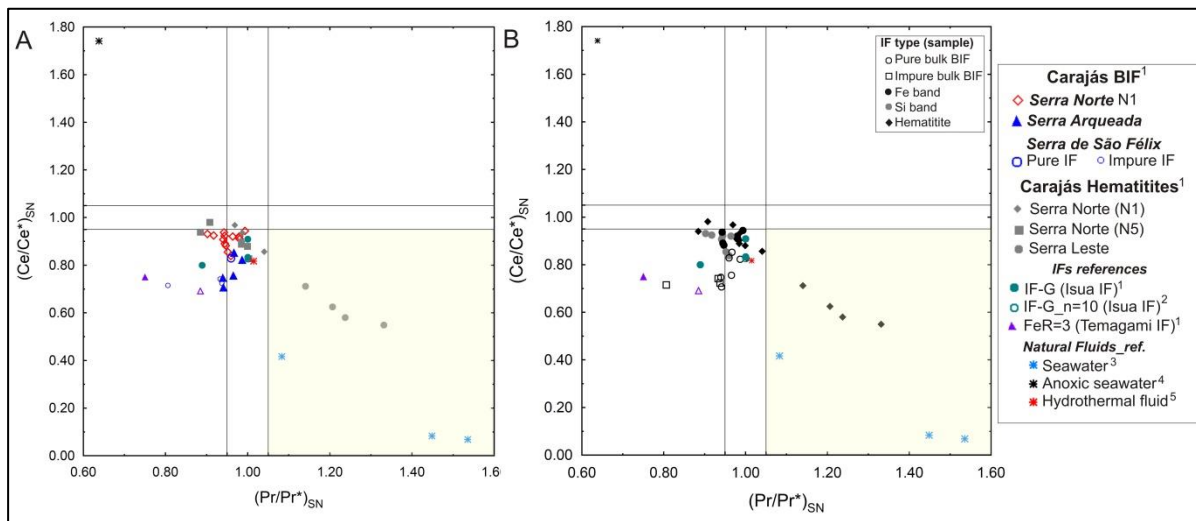
		Individual Bands				Bulk BIFs				Hematitites						
		SERRA NORTE - N1				SERRA NORTE (N1)	SERRA DE SÃO FÉLIX		SERRA ARQUEADA	SERRA NORTE			SERRA LESTE	TOTAL		
		Fe (n=7)		Si (n=7)		Pure	Pure	Impure	Pure	N1	N5	TOTAL	SELE			
		083 (n=3)	288(n=4)	083 (n=3)	288(n=4)	288 (n=1)	(n=1)	(n=3)	(n=5)	(n=4)	(n=5)	(n=9)	(n=4)	(n=13)		
ΣREE	avg	10.50	6.27	0.85	3.56	9.28	17.59	12.39	5.51	6.75	13.97	10.76	23.71	14.64		
	max.	11.14	14.45	1.18	9.96			8.49	8.31	19.12	19.12	27.49	27.49	27.49	27.49	
	min.	9.84	2.69	0.49	1.08			9.41	2.43	4.71	9.14	4.71	16.49	4.71	16.49	
(Yb/Pr) <sub>SN</sub>	avg	2.41	1.06	2.37	0.73	0.45	0.55	3.30	1.77	1.91	1.02	1.41	1.31	1.38		
	max.	2.78	1.63	3.34	1.38			4.46	2.14	2.16	1.55	2.16	1.98	2.16	2.16	
	min.	2.17	0.48	1.61	0.21			1.95	1.26	1.31	0.77	0.77	0.94	0.77	0.77	
(Pr/Sm) <sub>SN</sub>	avg	0.44	1.24	0.43	1.60	1.51	1.35	0.87	1.08	0.45	0.73	0.60	0.99	0.72		
	max.	0.49	1.82	0.50	2.24			1.29	0.86	0.86	0.53	0.86	0.86	1.03	1.03	
	min.	0.39	0.79	0.39	0.88			0.80	0.79	0.40	0.55	0.40	0.87	0.40	0.40	
(Nd/Yb) <sub>SN</sub>	avg	0.45	0.95	0.54	1.78	1.79	1.63	0.34	0.54	0.59	1.03	0.83	0.74	0.81		
	max.	0.50	1.55	0.69	3.49			0.47	0.67	0.81	1.35	1.35	0.99	1.35	1.35	
	min.	0.37	0.57	0.37	0.65			0.27	0.43	0.50	0.67	0.50	0.43	0.43	0.43	
(La/La*) <sub>SN</sub> <sup>a</sup>	avg	1.31	1.32	1.84	1.38	1.44	1.54	2.80	2.09	1.15	1.47	1.33	1.13	1.27		
	max.	1.36	1.41	2.04	1.45			4.33	3.47	1.55	1.62	1.62	1.22	1.62	1.62	
	min.	1.29	1.14	1.58	1.29			1.98	1.46	0.78	1.26	0.78	1.04	0.78	0.78	
(Ce/Ce*) <sub>SN</sub> <sup>b</sup>	avg	0.91	0.91	0.92	0.88	0.86	0.83	0.73	0.77	0.99	0.86	0.99	0.64	0.83		
	max.	0.92	0.94	0.93	0.92			0.74	0.85	1.21	0.99	1.21	0.79	1.21	1.21	
	min.	0.91	0.88	0.91	0.84			0.72	0.67	0.54	1.78	0.54	0.53	0.53	0.53	
(Pr/Pr*) <sub>SN</sub> <sup>c</sup>	avg	0.98	0.96	0.92	0.95	0.95	0.96	0.89	0.91	1.00	0.97	0.99	1.22	1.06		
	max.	0.98	0.99	0.94	0.96			0.94	1.01	1.75	1.06	1.18	1.33	1.33	1.33	
	min.	0.98	0.94	0.90	0.94			0.81	0.66	0.90	0.86	0.86	1.11	0.86	0.86	
(Eu/Eu*) <sub>CN</sub> <sup>d</sup>	avg	3.26	4.00	3.29	3.71	2.57	1.52	2.11	3.03	2.73	1.37	1.98	1.24	1.75		
	max.	3.40	4.40	3.37	4.15			2.22	5.88	2.94	1.60	2.94	1.27	2.94	2.94	
	min.	3.10	3.61	3.20	3.30			1.89	1.61	2.34	1.18	1.18	1.21	1.18	1.18	
(Gd/Gd*) <sub>SN</sub> <sup>e</sup>	avg	1.23	1.32	1.38	1.36	1.35	1.35	1.16	2.15	1.24	1.25	1.24	1.18	1.22		
	max.	1.27	1.44	1.41	1.48			1.36	5.41	1.28	1.41	1.41	1.24	1.41	1.41	
	min.	1.18	1.24	1.35	1.25			1.01	1.19	1.19	1.7	1.17	1.11	1.11	1.11	
Y/Ho	avg	31.94	89.02	38.40	85.65	79.29	59.96	68.55	93.78	32.30	37.71	35.30	46.65	38.80		
	max.	32.18	121.0	41.88	111.7			82.00	142.99	39.37	48.90	48.90	52.15	52.15	52.15	
	min.	31.80	66.33	34.47	61.0			60.00	71.25	29.54	29.93	29.54	42.26	29.54	29.54	
Th/U	avg	0.08	0.27	0.26	0.89	0.45	0.28	1.86	2.70	0.28	0.06	0.16	0.35	0.21		
	max.	0.09	0.5	0.52	2.33			3.50	3.85	0.49	0.17	0.49	0.69	0.69	0.69	
	min.	0.07	0.14	0.12	0.11			0.22	1.64	0.09	0.003	0.003	0.08	0.003	0.003	
Zr/Hf	avg	<dl	40.58	<dl	40.00	<dl	<dl	70.00	39.18	34.26	37.37	36.33	40.57	38.02		
	max.	<dl	45.00	<dl	40.00			<dl	<dl	70.00	50.97	35.70	41.95	41.95	42.54	42.54
	min.	<dl	33.33	<dl	40.00			<dl	<dl	70.00	32.50	32.81	33.07	32.81	39.05	32.81



**Fig. 5:** REY<sub>SN</sub> patterns for BIFs from N1 ore body (Serra Norte). Individual bands of Fe (black) and Si (gray) from Pure BIF: **a)** N1-083-005 (for comparison, the mean value of 3 hematitites (Fig.6) sampled at different ranges in this drill core is plotted); **b)** N1-288-002; **c)** N1-288-004 and the pure bulk BIF sample N1-288-012 (dashed line); **d)** N1-288-006 **e)** five bulk pure BIF samples (ARQU-DH014-061, -062, -064, -067, -071) from Serra Arqueada and **f)** one bulk pure (SF18-FD02-572) and three impure BIF samples (SF18-FD02-562\_V, -567\_V, -568\_V) from Serra de São Félix. To quality data control, reference standard IF-G (059-17) was analyzed in the same batch of sample digestions; for comparison published value (IF-G\_ref) from [Dulski \(2001\)](#) is plotted together.

In the Serra de São Félix iron deposit, the concave upward shape of the REY<sub>SN</sub> patterns is roughly reproduced by the only pure bulk BIF sample analysed. The remaining three rather impure bulk BIFs samples display general seawater-like REY patterns (Fig. 5f). The  $\Sigma$ REE contents of the impure bulk BIFs range from 9.41 to 16.39 ppm and in the pure bulk BIF, the  $\Sigma$ REE is 17.59 ppm. This pure bulk BIF shows slight HREY depletion relative to LREE ( $Yb_{SN}/Pr_{SN} = 0.55$ ), and enrichments of LREE relative to MREE ( $Pr_{SN}/Sm_{SN} = 1.35$ ) and of MREE relative to HREY ( $Nd_{SN}/Yb_{SN} = 1.63$ ); positive  $La_{SN}/La^*_{SN}$  (1.54),  $Eu_{CN}/Eu^*_{CN}$  (1.52) and  $Gd_{SN}/Gd^*_{SN}$  (1.35) anomalies, super-chondritic Y/Ho (59.96) and low Th/U (0.28). True negative Ce<sub>SN</sub> anomalies are not shown by any individual BIF band

or bulk BIF (Fig. 6).

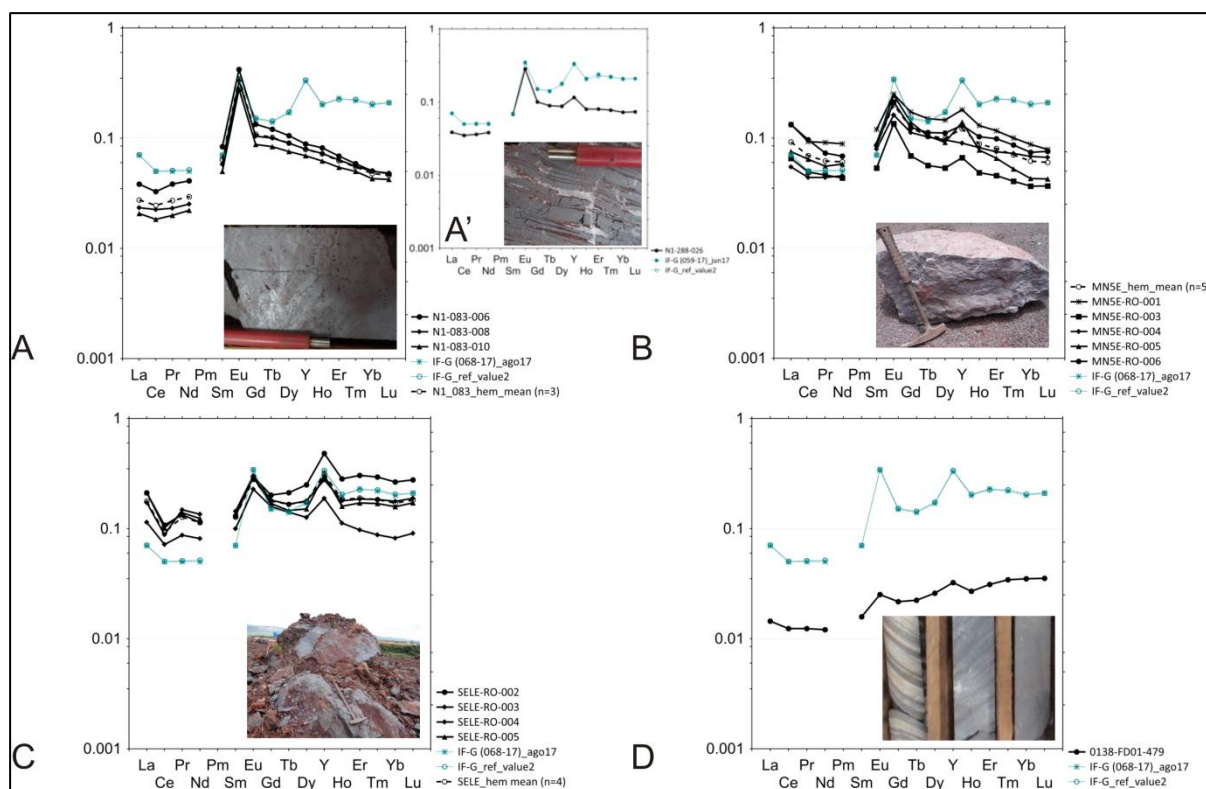


**Fig. 6:**  $(Pr/Pr^*)_{SN}$  vs.  $(Ce/Ce^*)_{SN}$  diagram for the BIFs from Carajás classified according to: **A)** their respective iron deposits; **B)** pure or impure bulk IF, Fe or Si individual bands. The highlighted area indicates true negative  $(Ce/Ce^*)_{SN}$  anomalies, avoiding bias due to La enrichment in seawater and in the samples (see Bau and Dulski, 1996).

#### 4.2.2. Hematitites

Higher  $Al_2O_3$  and detritus proxy concentrations are conspicuous features shown by all 13 hematitites (Fig. 4). Their  $REY_{SN}$  patterns appear to be controlled by their geographical distribution, as shown by the hematitites from N1, N5 and Serra Leste. The N1 iron deposit samples from drill core N1-083 (Fig. 7a) reveal remarkable differences compared to drill core N1-288 (Fig. 7b). N1-083 hematites display well-defined sub-parallel  $REY_{SN}$  patterns, mimicking the HREY depletion relative to MREE of the Fe bands from their hosting BIF (Fig. 5a). In contrast, the hematitite from drill core N1-288 displays incipient Y positive anomalies and flat HREY relative to MREE patterns. All hematitites from N1 show relatively low  $\Sigma REE$  concentrations (4.71 - 8.31 ppm), HREY enrichment relative to LREE ( $Yb_{SN}/Pr_{SN}$ : 1.31 - 2.16), depletion of LREE over MREE ( $Pr_{SN}/Sm_{SN}$ : 0.40 - 0.53) and of MREE over HREY ( $Nd_{SN}/Yb_{SN}$ : 0.50 - 0.81), low Th/U (0.09 - 0.49) and chondritic Zr/Hf (33 - 36) ratios.

Compared to  $REY_{SN}$  patterns of the hematitites from N1, those of from N5 are not as sub-parallel (Fig. 7c) and they show higher  $\Sigma REE$  contents (9.14 - 19.12 ppm). There is a tendency for enrichment of HREY over LREE ( $Yb_{SN}/Pr_{SN}$ : 0.77 - 1.55), MREE over HREY ( $Nd_{SN}/Yb_{SN}$ : 0.67 - 1.35); and LREE depletion relative to MREE ( $Pr_{SN}/Sm_{SN}$ : 0.55 - 0.86). They also show chondritic to mostly super-chondritic Y/Ho (30 - 49) and Zr/Hf (33 - 42) ratios, and very low Th/U ratios (0.003 - 0.17). In comparison to the other hematitites, the  $REY_{SN}$  patterns of those from Serra Leste (Fig. 7d) are similar in terms of light to heavy REE fractionation. The samples also show the highest  $\Sigma REE$  (16.49 - 27.49 ppm), Y/Ho (42 - 52) and Zr/Hf (39 - 43) ratios and low Th/U ratios (0.08 - 0.69).



**Fig. 7:** REY<sub>SN</sub> patterns for thirteen hematitites from **Serra Norte** (N1 and N5) and **Serra Leste**. **N1:** **a)** three hematitites from drill core N1-083 (N1-083-004, -006, -010), **b)** hematitite from drill core N1-288 (N1-288-026); **N5:** **c)** five hematitites from N5E open-pit (MN5E-RO-01, -03, -04, -05, -06), mean value of them is also plotted; **Serra Leste:** **d)** four hematitites from an outcropping area of future open-pit in Serra Leste (SELE-RO-02, -03, -04, -05).

In general, all the hematitites display positive La<sub>SN</sub>, Eu<sub>CN</sub> and Gd<sub>SN</sub> anomalies (including larger positive Eu<sub>CN</sub> anomalies than hematitites from the N1 iron deposit). True negative Ce<sub>SN</sub> anomalies are restricted to the hematitites from Serra Leste (Fig. 6).

### 4.3. Sm-Nd systematics

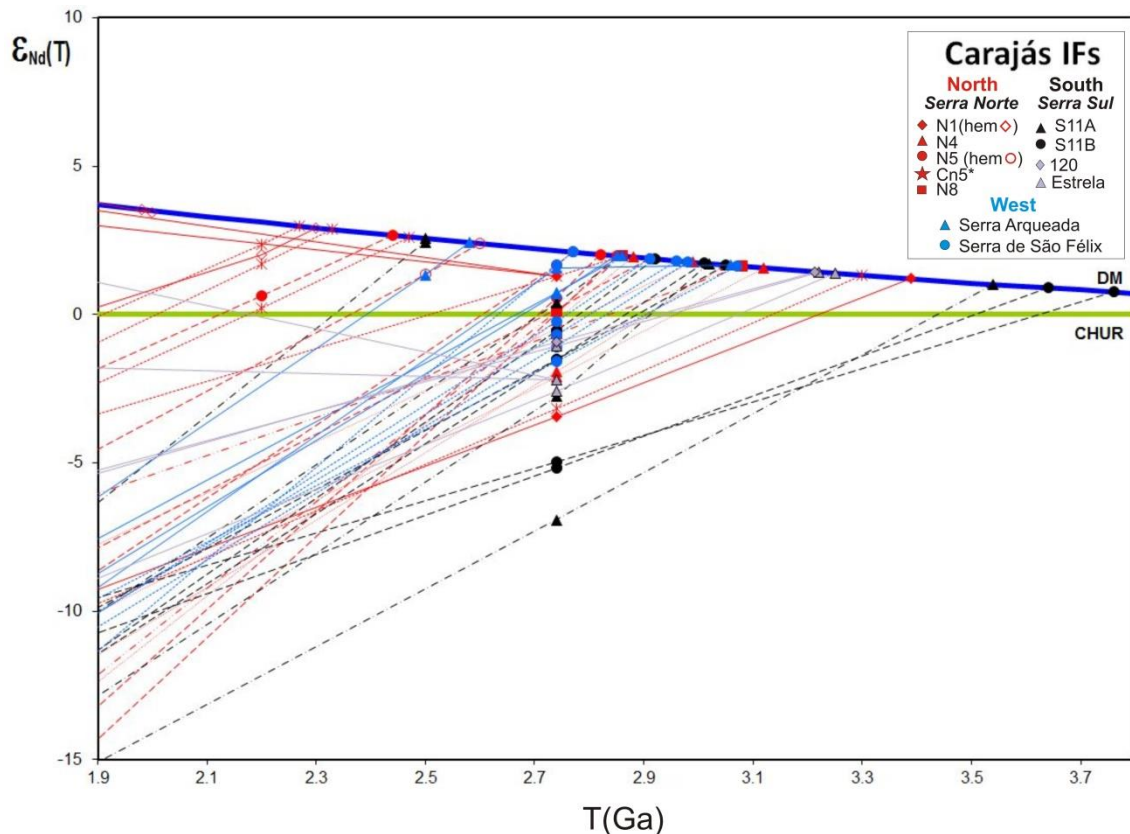
The Sm-Nd isotope systematics was investigated for forty-four IF samples to approximate the Nd sources (using  $\epsilon_{Nd}$ ) and to obtain T<sub>DM</sub> model ages. The results are shown in Table 2.

Although most of the Carajás IF' samples yielded Mesoarchean T<sub>DM</sub> model ages, a wide spectrum of IF's T<sub>DM</sub> model ages is shown (3.76 Ga to 1.98 Ga). This spectrum defines four groups: the one with the oldest T<sub>DM</sub> ages obtained in this study is comprised of nine samples and suggests Paleoproterozoic to Eoarchean sources, ranging from 3.21 to 3.76 Ga. A second group of twenty-two samples with T<sub>DM</sub> values ranging from 2.82 to 3.12 Ga shows that the dominant source of these rocks is of Mesoarchean age. A third group composed of five samples displays Neoproterozoic T<sub>DM</sub> model ages from 2.50 - 2.77 Ga. A fourth group shows Paleoproterozoic T<sub>DM</sub> model ages between 1.98 and 2.58 Ga.

**Tab. 2:** Sm-Nd results and estimate detrital contribution in IFs, according to their contents in relatively immobile elements through deposition processes under seawater (pure IF: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0,2 %, Ti < 233 ppm, Zr < 6 ppm; Th < 0,55 ppm e ΣREE < 84, ppm; impure IF higher contents in these elements). Each sample is addressed to the isochron(es) its participates in Fig. 9. \*N5 ore body, data compiled from Dantas et al. (2014).

Samples	Sm (ppm)	Nd (ppm)	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd ±2SE	εNd <sub>(0)</sub>	T <sub>DM</sub> (Ga)	εNd <sub>(&lt;2.74)</sub>	εNd <sub>(2.74)</sub>	Detritic Contribution	Isochrones (Fig. 9)
<i>Serra Norte</i>										
<i>N1</i>										
N1-0083-02	0.53	2.22	0.1429	0.511489 (17)	-22.42	3.39		-3.60	Pure Bulk BIF	A
N1-0083-10	0.34	0.93	0.2219	0.513145 (20)	9.89	1.98	3.46 <sub>(2.0)</sub>	1.08	Hematitite	ABC
N1-0083-11	0.22	0.63	0.2125	0.512989 (5)	6.85	-		1.32	Pure Bulk BIF	ABC
N1-0288-026	0.46	1.84	0.151	0.512079 (22)	-10.90	2.30	1.92 <sub>(2.2)</sub>	5.07	Hematitite	A
<i>N4</i>										
N4E-1421-08	0.17	1.22	0.0841	0.510592 (12)	-39.90	2.88		-0.54	Impure Bulk BIF	ABC
N4E-1421-09	0.16	0.90	0.1084	0.510944 (4)	-33.05	3.05		-2.17	Pure Bulk BIF	AB
N4WN-1103-05	0.10	0.44	0.1295	0.511398 (18)	-24.20	2.99		-0.69	Pure Bulk BIF	ABC
N4WN-1103-09	0.16	0.78	0.1234	0.511206 (67)	-27.93	3.12		-2.31	Pure Bulk BIF	AB
<i>N5</i>										
N5W-0576-06	0.08	0.74	0.0641	0.510242 (12)	-46.74	2.85		-0.38	Pure Bulk BIF	ABC
N5W-1152-03	0.19	0.86	0.1329	0.511746 (23)	-17.41	2.44	0.50 <sub>(2.2)</sub>	4.91	Pure Bulk BIF	A
N5S-0755-05	0.18	1.05	0.1015	0.511001 (9)	-31.93	2.77		1.35	Pure Bulk BIF	AC
CNS-6*	2.72	12.09	0.1359	0.511377 (18)	-24.60	3.30		-3.34	Bulk BIF	A
CNS-8*	0.10	0.45	0.1311	0.511699 (18)	-18.31	2.47	0.09 <sub>(2.2)</sub>	4.62	Bulk BIF	A
CNS-10*	0.48	1.87	0.1538	0.511928 (25)	-13.85	2.86		1.15	Bulk BIF	AC
CNS-11*	0.28	1.33	0.1282	0.511732 (16)	-17.67	2.33	1.55 <sub>(2.2)</sub>	6.28	Bulk BIF	A
CNS-12*	0.11	0.51	0.1338	0.511846 (34)	-15.46	2.27	2.20 <sub>(2.2)</sub>	6.54	Bulk BIF	A
MN5E-RO-003	0.36	1.80	0.1203	0.511448 (5)	-23.22	2.60	1.15 <sub>(2.5)</sub>	3.50	Hematitite	A
MN5E-RO-006	0.61	2.99	0.1224	0.511303 (21)	-26.04	2.91		-0.06	Hematitite	ABC
MN5E-RO-009	0.10	0.85	0.0694	0.510365 (1)	-44.33	2.82		0.17	Pure Bulk BIF	ABC
<i>N8</i>										
PFC-N8-0054-08	0.09	0.68	0.0834	0.510596 (3)	-39.83	2.86		-0.22	Pure Bulk BIF	ABD
PFC-N8-0054-018	0.19	0.76	0.1469	0.511705 (13)	-18.19	3.08		-0.79	Pure Bulk BIF	ABD
<i>Serra Sul</i>										
<i>S11A BIF</i>										
ALFA-FD01-451	0.09	0.53	0.1034	0.51081 (22)	-34.66	3.02		-3.04	Pure Bulk BIF	AD
ALFA-FD01-459	0.09	0.47	0.121	0.510917 (26)	-33.57	3.54		-7.10	Pure Bulk BIF	A
ALFA-FD01-460	0.11	0.67	0.1006	0.51092 (19)	-33.51	2.86		0.09	Pure Bulk BIF	ABD
ALFA-FD01-470	0.08	0.58	0.0828	0.510885 (22)	-34.19	2.50	2.13 <sub>(2.5)</sub>	5.63	Pure Bulk BIF	A
<i>S11B BIF</i>										
GTCH-FD01-540	0.34	1.32	0.1544	0.51162 (21)	-19.86	3.76		-5.07	Pure Bulk BIF	A
GTCH-FD01-542	0.18	0.74	0.1453	0.511445 (30)	-23.27	3.64		-5.30	Pure Bulk BIF	AD
GTCH-FD01-544	0.17	0.84	0.1193	0.511162 (21)	-28.79	3.05		-1.73	Impure Bulk BIF	ABD
GTCH-FD01-545	0.15	0.85	0.1049	0.510902 (17)	-33.86	3.01		-1.77	Pure Bulk BIF	ABD
GTCH-FD01-558	0.04	0.24	0.0971	0.510810 (13)	-35.65	2.92		-0.84	Pure Bulk BIF	ABD
<i>Estrela (Fe Prospect)</i>										
ESTR-FD24-155	0.04	0.17	0.1579	0.511883 (21)	-14.73	3.22		-1.16	Impure Bulk BIF	ABD
ESTR-FD24-156	0.05	0.15	0.2004	0.512592 (22)	-0.90	-		-2.19	Pure Bulk BIF	ABD
ESTR-FD24-157	0.08	0.35	0.1383	0.511451 (18)	-23.15	3.25		-2.74	Impure Bulk BIF	ABD
<i>120 (Fe Prospect)</i>										
AP-246A	0.37	1.44	0.1557	0.51185 (7)	-15.37	3.21		-1.04	Impure Bulk BIF	ABD
<i>Serra de São Félix</i>										
SF18-FD02-562	0.31	1.55	0.1228	0.511222 (20)	-27.62	3.07		-1.78	Impure Bulk BIF	ABD
SF18-FD02-565	0.22	1.24	0.1059	0.510984 (27)	-32.26	2.91		-0.52	Impure Bulk BIF	ABD
SF18-FD02-572	0.36	2.82	0.0765	0.510549 (10)	-40.75	2.77		1.28	Pure Bulk BIF	ABD
SF18-FD02-574	0.07	0.36	0.1101	0.511038 (5)	-31.20	2.96		-0.93	Pure Bulk BIF	ABD
SF18-FD02-576	0.20	1.11	0.1092	0.511001 (7)	-31.93	2.98		-1.34	Impure Bulk BIF	ABD
<i>Serra Arqueada</i>										
ARQU-DH14-61	0.13	0.63	0.1201	0.511290 (7)	-26.29	2.86		0.49	Pure Bulk BIF	ABD
ARQU-DH14-64	0.11	0.68	0.0995	0.511104 (24)	-29.93	2.58	1.07 <sub>(2.5)</sub>	4.06	Pure Bulk BIF	A
ARQU-DH14-68	0.18	1.01	0.1095	0.511097 (6)	-30.07	2.85		0.43	Impure Bulk BIF	ABD
ARQU-DH14-69	0.25	1.09	0.1382	0.511450 (13)	-23.18	3.25		-2.72	Impure Bulk BIF	AB
ARQU-DH14-71	0.11	0.68	0.0972	0.51073 (49)	-37.22	3.06		-2.43	Pure Bulk BIF	AB

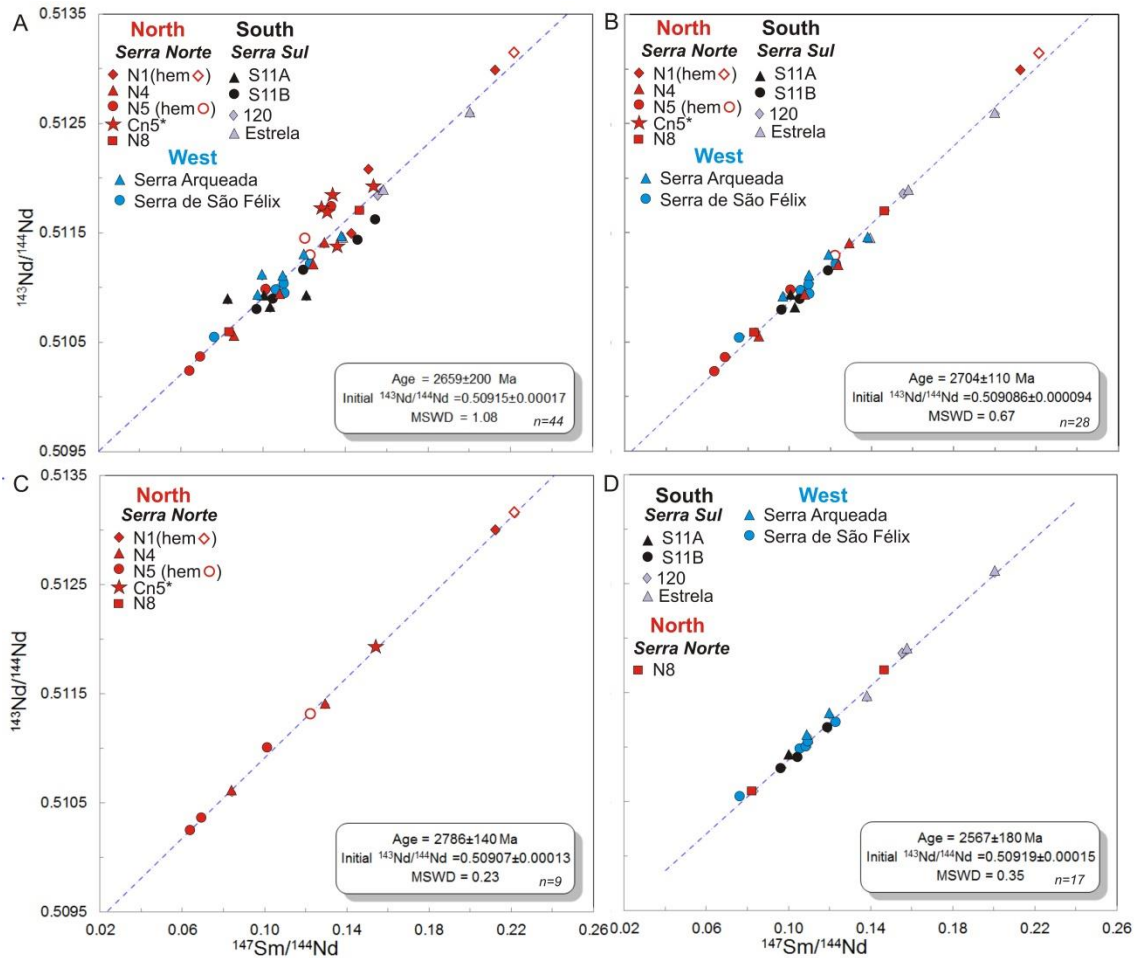
The  $\epsilon_{Nd}$  values for most of the samples (with  $T_{DM}$  ages  $>2.74$  Ga) were calculated accordingly to the crystallization ages of the volcanic rocks of the Grão Pará Group (*ca.* 2.74 Ga); which is interpreted, in the literature as coeval to the Carajás IF deposition. These IFs yield  $\epsilon_{Nd}$  values closer to chondrites, from -3.6 to +1.35, except for three samples with more enriched  $\epsilon_{Nd}$  signals (-7.10 to -5.07). Also, there were obtained few younger  $T_{DM}$  ages, around 2.4 - 2.0 Ga, whose  $\epsilon_{Nd}$  values calculated for 2.5, 2.2 and 2.0 Ga, yielded a positive range of  $\epsilon_{Nd}$  values (+0.09 to +3.46; see Tab. 2, Fig. 8).



**Fig. 08:**  $\epsilon_{Nd}$  calculated for 2.74, 2.5, 2.2 and 2.0 Ga, according to IFs' respective  $T_{DM}$  model ages. In detail,  $T_{DM}$  model ages (Ga) x  $\epsilon_{Nd}(2.74\text{Ga})$  of the analyzed Carajás IFs samples; \*N5 ore body, data from [Dantas et al. \(2014\)](#).

In figure 9 some isochrones were tentatively calculated considering different sets of samples. An isochronal age of  $2659 \pm 200$  Ma (MSWD = 1.08, Fig. 9a) were obtained considering all samples measured. A sub-set of these showing better alignment gives an isochone that suggest an age of  $2704 \pm 110$  Ma (MSWD = 0.67, Fig. 9b). An isochrone calculated with samples from Serra Norte yields an age of  $2786 \pm 140$  Ma (MSWD = 0.23, Fig. 9c), while samples from southern and western portion of Carajás Basin yield an isochrone age of  $2567 \pm 180$  Ma (MSWD = 0.35, Fig. 9d). The last set of samples comprised two samples from the N8 ore body in Serra Norte, which were grouped together because of their similarities to IFs from Serra Sul (S11A, S11B).





**Fig. 9:** Isochrones for bulk IF samples considering different set of samples, according to their geographical distribution: **a)** the total of 44 IFs sampled all over the entire Carajás Province; **b)** a better alignment with 28 samples select from (a); **c)** IFs from Serra Norte; **d)** IFs from Serra Sul, Serra Arqueada, Serra de São Félix and N8 ore body, given the similarity of this latter (in Serra Norte) with the ones from south portion of the Carajás Province.

## 5. Discussion

### 5.1. REY signature of Carajás IFs: input from high-temperature hydrothermal fluids and possible evidence of biogenic processes

Due to the early-diagenetic mineral assemblage, textural/structural features of the Carajás IF and its relatively low contents of elements indicative of detrital aluminosilicates (*e.g.*, Al, Ti, Zr, Hf, Y, Nb, Th, Ta or Sc), such iron-rich chemical sediments represent reliable paleoseawater archives (*eg.*, Bau, 1993; Alexander *et al.*, 2009; Viehmann *et al.* 2015ab, Schier *et al.*, 2018). The REY patterns of the Carajás IF consistently preserved positive  $La_{SN}/La_{SN}^*$  and  $Gd_{SN}/Gd_{SN}^*$  (up to 4.33 and 5.41, resp.) anomalies and super-chondritic Y/Ho ratios (29 – 143), corroborating their marine origin.

However, most of the samples show unusually high LREE/HREY, LREE/MREE, and LREE/HREY ratios (*e.g.*,  $Yb/Pr_{SN}$ ,  $Pr/Sm_{SN}$ , and  $Tb/Yb_{SN}$  up to 4.46, 2.24, and 2.43, resp.), besides large positive  $Eu_{CN}$  anomalies (<5.88). This is very unusual for seawater and other Precambrian IFs and may suggest that the REY signature of seawater in their depositional environment had been

distinct from that in other parts of the ocean (*eg.*, [Cantrell and Byrne, 1987](#)). This could either be related to higher-than-usual high-temperature hydrothermal input or to unusually strong REY complexation with ligands with strong preference for HREE, the latter potentially biologically induced. However, the IF's REY signatures could also have been modified by some still poorly understood post-depositional alteration processes which were able to lower HREE/LREE ratios without disrupting primary sedimentary structures.

BIF samples of drill core N1-083 reflect REY patterns typical of hydrothermal plumes not yet diluted with seawater. Such patterns, characterized by significant HREE depletion relative to MREE ( $Tb_{SN}/Yb_{SN}$ ), are also shown by the hematitites from the same location. Bulk BIF and individual BIF bands from drill core N1-288 do not display the negative slope from Gd to Lu ( $Tb_{SN}/Yb_{SN} > 1$ , as in N1-083), but they show an uncommon LREE enrichment relative to MREE ( $Pr_{SN}/Sm_{SN}$  as high as 2.24). Such patterns are not observed in modern seawater or other detritus-free Precambrian BIFs. However, a similar steeply decreasing slope from La to Sm is shown by monazite minerals from the Brockman IF ([Alibert, 2016](#)) and by impure BIFs from the Dwyer Lake IF ([Hauggaard et al., 2016](#)).

Experimental studies on REY concentrations in estuarine mixing show concomitant REE and iron oxide removal strongly associated with organic matter due to flocculation of iron-organic matter colloids ([Hoyle et al., 1984](#); [Sholkovitz, 1995](#)), what produces HREE enrichment, but not depletion (*e.g.*, [Tepe et al., 2016](#); [Merschel et al., 2017](#)). Preferential LREE>HREE removal in estuaries is also shown to be a result of the release of REE from river particles with increasing salinity of water (*i.e.*, increasing ionic strength) yielding complex element-specific removal reactions ([Sholkovitz, 1995](#)). There are clearly separate salinity regions where different behaviors control the relative abundance of the REE. In low salinity region ( $S = 0-5$ ), the extent of removal follows the order LREE>MREE>HREE>Y>La; ([Lawrence and Kamber, 2006](#)).

Different from such HREE enrichment tendencies, anomalous LREE enrichment associated to strong positive  $Eu_{SN}$  anomalies were found in soft ore samples (friable hematitites) from Serra Norte (N8) and Serra Sul (S11D) by [Halder \(2017\)](#). He related it either to sedimentation in the direct vicinity of submarine hydrothermal vents or to preferential mobilization of HREE during weathering. According to [Nelson et al. \(2003\)](#) this could be due to the preference of carbonate, hydroxide, fluoride and organic anions to form complexes with HREE in neutral to slightly alkaline waters, at ambient temperatures. But the HREE also form more stable surface-complexes with OH groups and fit easier into the crystal lattice of most secondary minerals. This usually successfully counteracts the effects of preferential solution-complexation of the HREE.

Our data confirm the LREE enrichment not only in the hematitites, but show it also in bulk BIFs and individual BIF bands. A possible cause for the unusual REY signatures of Carajás IFs may be a low carbonate content in Carajás' paleoseawater due to low pH, which reduced the importance of mono- and dicarbonate complexes for REY speciation. It may, however, also be a source signal, reflecting dominant REY input from high-temperature hydrothermal fluids and deposition in close

proximity to hydrothermal vents. It seems unlikely that the anomalous LREE-HREE fractionation of the Carajás IFs is a post-depositional phenomenon, as it appears to be a basin-wide signature that is not accompanied by textural modification of the BIF.

Recent studies have attested that the energy involved in transforming  $\text{Fe}^{2+}$  into  $\text{Fe}^{3+}$ , and vice versa, has been widely used in biological systems (Taylor and Konhauser, 2011). Some models postulate high-frequency alternation between primary ferric oxyhydroxides and silica precipitation, as the result of biological oxidation mechanism operating in the photic zone, directly via  $\text{O}_2$  produced by cyanobacteria or by photoferotrophs in early Precambrian oceans (Cloud, 1965, 1973; Konhauser et al., 2002, 2007; Kappler et al., 2005; Bekker et al. 2010).

Some textural features observed in the Carajás IFs may also be interpreted as potential evidences of biological processes. The spherulites from Serra Norte's jaspilites were interpreted by some authors as related to organic processes (Meirelles, 1986; Macambira, 2003; Ribeiro da Luz and Crowley, 2012). In samples from N4 jaspilites, Ribeiro da Luz and Crowley (2012) described spherulites (rosettes) present in metachert bands, as ring structures (~ 5-10  $\mu\text{m}$  in diameter) composed of silica, hematite and kerogen. Values obtained from  $\delta^{13}\text{C}$  (-24.5 ‰) indicated biogenic origin. Raman analysis, MEV images and X-ray dispersive wavelength maps showed kerogen within the spherulites. In jaspilites from Serra de São Félix, spherulitic structures occur associated to cherty matrix with proportions of ferrous silicates and carbonates.

An inorganic origin was first attributed to the spherulites, as a result of the crystallization of silica gel with homogeneously distributed iron (e.g. Lesher, 1978; Macambira, 2003). On the other hand, Ribeiro da Luz and Crowley (2012) interpreted the spherulites in metachert bands and the tubular structures (0.5-5  $\mu\text{m}$ ) in iron oxide bands as algal mats associated with the origin of Serra Norte jaspilites. Due to their undisturbed lamination, suggestive of water depths beyond ca. 200 m, the same authors proposed the spherulites to represent microfossils of dissimilatory iron-reducing bacteria (DIR). For them, spherulitic and tubular structures would represent two different species/phases of a bacterium life cycle developed in algal mats.

## 5.2. Sources materials and Sm-Nd systematics of Carajás IFs

Several hypotheses try to explain the sources of silica and iron, their transport, deposition and precipitation as IFs in Precambrian seas. In marine and freshwater environments, there is a close association of REE with Fe, suggestive that they were derived from the same source, as shown by the similar Fe/Nd ratios ( $\sim 10^5$ ) in IFs and modern hydrothermal waters (Jacobsen and Pimentel-Klose, 1988). Two main sources of iron are widely assumed, a predominantly hydrothermal, associated to submarine volcanic activity (Isley and Abbott, 1999; Barley et al., 1997; Jacobsen and Pimentel-Klose, 1988) and another related to eolic/fluvial continental weathering (James, 1954; Derry and Jacobsen, 1990; Haugaard et al., 2013; Li et al., 2015).

Studies in IFs older than 2.3 Ga (Alexander et al., 2009) suggest that in the Archean the ocean was not well-mixed with respect to its Nd isotopic composition; deep waters, typically dominated by hydrothermal Nd sources, display  $\epsilon\text{Nd}(t)$  values around +1 to +2, while shallow waters, dominated by terrestrial Nd sources display  $\epsilon\text{Nd}(t)$  values as low as -3. According to modern inter-oceanic differences in  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios, Nd has a short residence time (around 1000-1500 yrs, i.e. shorter than the mixing time of the oceans) and reflects small to negligible oceanic mantle and dominant continental sources (Amakawa et al., 1996). Nd isotope compositions from deep waters tend to be more homogeneous than the highly variable ratios found in surface waters; which may also reflect the age of the surrounding continental crust (Goldstein and Hemming, 2003). However, the marine residence time of Nd in the anoxic Neoproterozoic ocean should have been longer than in the modern ocean.

The Carajás Basin probably developed in Neoproterozoic to early Paleoproterozoic times. Compilations of Nd isotope data from Archean to Palaeoproterozoic IFs highlight the fact that most IFs have  $\epsilon\text{Nd}(t)$  values that are intermediate between those of the depleted mantle and ancient continental crust (Alexander et al., 2009; Viehmann et al., 2015a; Konhauser et al., 2017). According to Konhauser et al. (2017), mantle-derived primitive orogenic crust would have  $\epsilon\text{Nd}(t)$  values that are similar to those of the mantle. Thus, in the cases where a continental component is only slightly older than the depositional age of the IF, the former would be underestimated. In such a case, however, the BIF would show either a small or no positive  $\text{Eu}_{\text{CN}}$  anomaly.

Previous studies have been successful in approximating the depositional age of BIFs by calculating Sm-Nd isochrones from bulk rock data (Alibert and McCulloch 1993; Viehmann et al., 2014), although this has been questioned by some authors (e.g., Frei and Polat, 2007, Li et al., 2015). Sm-Nd isochrones do not provide precise depositional ages, but they indicate the preservation of the isotope system. Our dataset which is comprised of IF samples spatially distributed all over the Carajás Basin, yields a Neoproterozoic isochrone age, in spite of a large error range ( $2659 \pm 200$  Ma, MSWD = 1.08, Fig. 9a). A better alignment yields a slightly older isochrone age with a smaller error ( $2704 \pm 110$  Ma, MSWD = 0.67, Fig. 9b). The isochrone built for Serra Norte yields an even older age ( $2786 \pm 140$  Ma, MSWD = 0.23, Fig. 9c), while samples from southern and western portion of Carajás Province, plus the N8 ore body from Serra Norte, yield an isochrone age of  $2567 \pm 180$  Ma (MSWD = 0.35, Fig. 9d).

Our Nd isotope data may indicate that two interacting water masses controlled the deposition of the Carajás IFs. The first, related to marine hydrothermal fluids with positive  $\epsilon\text{Nd}(t)$ , and the second derived from ambient surface seawater, whose negative  $\epsilon\text{Nd}(t)$  is similar to an early continental-type Nd signature. Positive  $\epsilon\text{Nd}(t)$  values reflect hydrothermal fluid interaction with a depleted mantle source associated with high Fe fluxes. Negative  $\epsilon\text{Nd}(t)$  signatures are generally associated with high Si fluxes and have been interpreted in different ways (e.g., Alibert and McCulloch, 1993; Alexander et al., 2008; Frei et al., 2008; Døssing et al., 2009; Haugaard et al., 2013; Wang et al., 2014c). Their sources

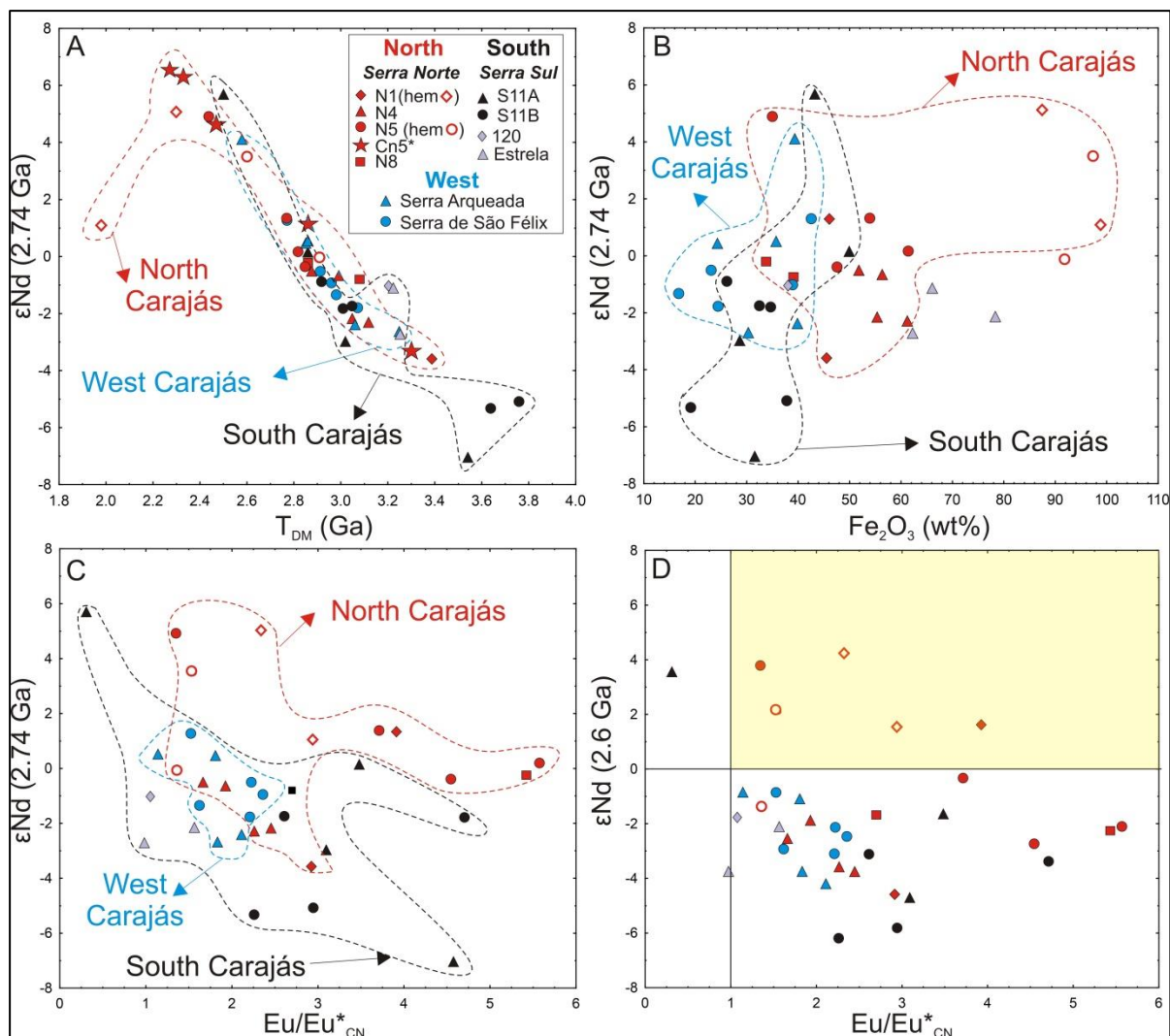
could be related to higher riverine REE input derived from weathering of locally exposed enriched continental crust; or to additional REE input from submarine hydrothermal fluids that had interacted with terrigenous clastic sediments that covered oceanic spreading centers or underlying enriched continental crust. Negative  $\epsilon\text{Nd}(t)$  values could still have a significant REE input coming from seafloor-vented hydrothermal fluids derived from the interaction with a locally enriched mantle source (Bau and Möller, 1993; Wang et al., 2016).

Hence, the Nd isotopes, as well as the Fe and Si sources of the Carajás IF, may be derived from the leaching of basalt and komatiites of the ocean floor, by hydrothermal fluids (*e.g.*, Klein and Beukes, 1992; Bau and Möller, 1993; Kato et al., 1998). Most of the Carajás IF' samples yielded Mesoarchean  $T_{\text{DM}}$  model ages, and  $\epsilon\text{Nd}(t=2.74 \text{ Ga})$  yielded values close to chondrites (-3.6 to +1.35). This may suggest an enriched mantle source in the Mesoarchean basement of the Carajás IF and possibly point towards a continental back arc environment. Hence, the Fe in the IFs may originate from the erosion of ultramafic rocks in the greenstone belts (2.8-2.9 Ga) of Carajás Basin's Mesoarchean basement, while the silica source may have been mobilized from the Neoproterozoic basalts (2.7 Ga).

Also, few  $T_{\text{DM}}$  ages around 2.4 - 2.0 Ga may indicate the existence of a younger Nd source, which is still not well understood. It would imply in the existence of younger IFs, related to a different iron precipitation event, other than that of the Neoproterozoic Carajás IF. Alternatively, these Paleoproterozoic  $T_{\text{DM}}$  ages may represent the opening of the Nd isotopic system, although no mineralogical evidence was found for that. Such possible younger IFs had their  $\epsilon\text{Nd}$  values calculated for 2.5, 2.2 and 2.0 Ga (Tab. 2, Fig. 8), yielding a positive range of  $\epsilon\text{Nd}$  values (+0.09 to +3.46).

In general,  $\epsilon\text{Nd}(2.74)$  values show a negative trend when plotted against  $T_{\text{DM}}$  ages (Fig. 10a), with positive  $\epsilon\text{Nd}(2.74)$  values associated with younger  $T_{\text{DM}}$  ages (1.98 – 3.76 Ga) and with the highest total Fe content (calculated as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wt%, Fig. 10b). When plotted against Eu anomalies,  $\epsilon\text{Nd}(2.74)$  varies independently of the size of the Eu anomalies (Fig. 10c). The majority of the samples show negative  $\epsilon\text{Nd}(2.6)$  and are associated to positive Eu anomalies (Fig. 10d). This is to be expected, because the  $\text{Eu}_{\text{CN}}$  anomaly is a temperature proxy whereas  $\epsilon\text{Nd}$  is a source proxy (Bau and Möller, 1993; Alexander et al., 2008).

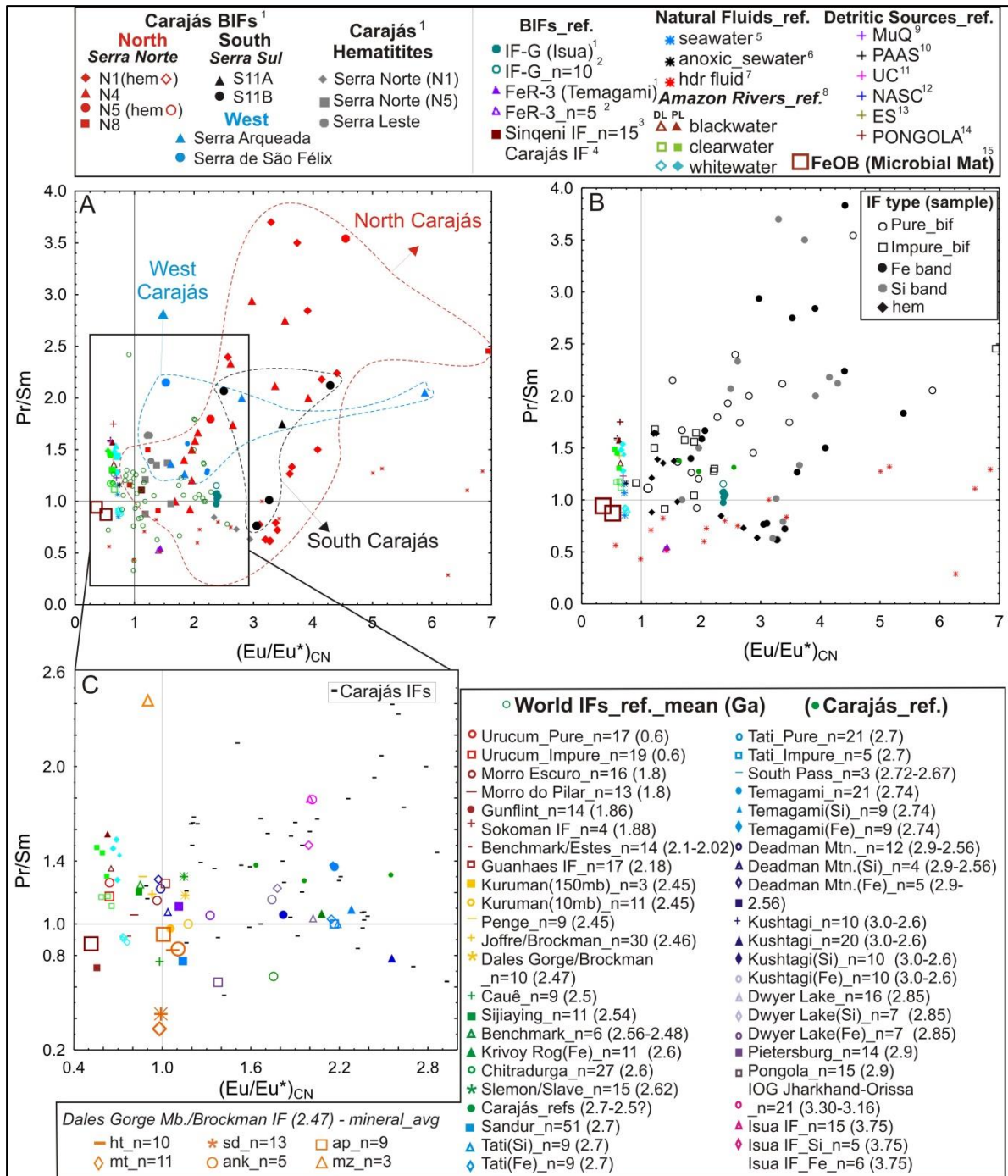
The isochronal ages around 2.6 - 2.7 Ga obtained for Carajás' IF suggest that its deposition was not a fast event synchronous to the main volcanism at 2.7 Ga. The IF deposition may have lasted from the Neoproterozoic close to the Paleoproterozoic transition. In Serra Norte, IF deposition developed in a succession of high temperature black smoker fields, with increasing contribution of juvenile material by the Paleoproterozoic. It is shown by the few IF' samples that concentrate positive  $\epsilon\text{Nd}(2.6)$  values with large positive Eu anomalies, restricted to Serra Norte (North Carajás, N1 and N5 ore bodies - Fig. 10d). Towards Serra Arqueada (West Carajás) and Serra Sul (South Carajás), the sources of the IFs materials are older, and predominantly more enriched than Serra Norte. Such materials may have been derived from an enriched mantle within a metasomatized mantle wedge setting, or by erosion of



**Fig. 10:** Diagrams relating Carajás IF's  $\epsilon\text{Nd}(2.74 \text{ Ga})$  with: *a*) their respective  $T_{\text{DM}}$  model ages (Ga), showing a general negative relation; *b*) total iron (recalculated as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wt%) contents; *c*)  $\text{Eu}/\text{Eu}^*_{\text{CN}}$  anomalies and *d*) these latter x  $\epsilon\text{Nd}(2.6 \text{ Ga})$  \*N5 ore body data (Dantas et al., 2014).

an inferred paleocontinental crust (i.e. the source of the IFs with TDM  $\sim 3.76 \text{ Ga}$ ).

This scenario could be compared to that of the Cleaverville IF in the Pilbara Craton, where Kato et al. (1998) observed that the changes in the size of the Eu anomaly were controlled by near-vent to off-ridge depositional environment distribution, probably due to the migration from mid-oceanic spreading centers to convergent plate boundary settings. In the East Pacific Rise (EPR), Piper and Graef (1974) observed enrichment of HREEs in sediments near the rise crest and no enrichment of HREEs in the flank sediments. It may be interpreted as an increasing of LREE/HREE with increasing distance from the ridge crest. Similar additional results were also interpreted by German et al. (1990) as a continued preferential uptake of LREEs compared to HREEs. So, distal chemical sediments that precipitated further away from the ridge crest show positive Eu anomaly attenuated by subsequent overprinting of seawater-derived REEs. On the other hand, such overprinting also increases  $\sum\text{REE}$  contents and the degree of LREE - HREE fractionation process, which, in distal



**Fig. 11:  $\text{Eu}/\text{Eu}^*_{\text{CN}}$  vs.  $\text{Pr}/\text{Sm}$ .** <sup>1</sup>this study. *BIF's ref.\_stand.:* <sup>2</sup>Dulski (2001); <sup>3</sup>Alexander et al. (2008). *Natural fluids\_ref.:* <sup>4</sup>Figueiredo Silva et al. (2009), Cabral et al. (2013), Dantas et al. (2014); <sup>5</sup>Alibo and Nozaki (1999); <sup>6</sup>Bau et al. (1997); <sup>7</sup>Klinkhammer et al. (1995), Bau and Dulski (1999); Douville et al. (1999, 2002), Schmidt et al. (2007, 2010); <sup>8</sup>Merschel (2017). *Detritic Source\_ref.:* <sup>9</sup>Kamber et al. (1989); <sup>10</sup>McLennan (1989); <sup>11</sup>Taylor and McLennan (1989); <sup>12</sup>Gromet et al. (1984) and <sup>13</sup>Haskin and Haskin (1966), *apud* Rollinson (1993). *Pongola shales:* <sup>14</sup>Alexander et al. (2008). FeOB: <sup>15</sup>Heim et al. (2015). **World BIFs\_refs:** *Urucum:* Viehmann et al. (2016); *Morro Escuro and Morro do Pilar:* Silveira Braga et al. (2015); *Gunflint and Sokoman:* Danielson et al. (1992); *Benchmark/Estes, Benchmark, South Pass and Deadman Mtnn:* Frei et al. (2008); *Guanhães:* Barrote et al. (2017); *Kuruman and Penge:* Bau and Dulski (1996); *Joffre Mb.-Brockman:* Haugaard et al. (2016); *Dales Gorge Mb.-Brockman:* Pecoits et al. (2009), Alibert (2016); *Cauê:* Spier et al. (2007); *Sjiaying:* Wang et al. (2017) *Krivoy Rog:* Viehmann et al. (2015); *Chitradurga:* Rao and Naqvi (1995); *Kushtagi:* Kahn and Naqvi (1996); *Carajás\_refs:* Figueiredo Silva et al. (2009), Cabral et al. (2013), Dantas et al. (2014); *Slemon-Slave:* Haugaard et al. (2017); *Sandur:* Manikyamba et al. (1993, 1995); *Tati:* Dossing et al. (2009); *Temagami:* Bau and Alexander et al. (2009); *Dwyer Lake:* Haugaard et al. (2016); *Pietersburg:* Alexander et al. (2009); *Pongola:* Alexander et al. (2008); *Jharkhand-Orissa:* Bhattacharya et al. (2007); *Isua:* Frei and Polat (2007).

hydrothermal sediments, became less HREE-enriched, leading to flat and most REE-enriched patterns in distal hydrothermal sediments.

Concerning this, the Carajás IF shows an opposite relation, in which the large positive Eu anomalies are more enriched in LREE, compared to HREE (Fig.11). This is an unusual situation in most of the iron formations globally distributed, and it suggests that Carajás IF may register enrichment in LREE due to continued fractionation process; increasing in distance from hydrothermal vents and reaching open sea environments. So, the large Eu anomalies of the Carajás IF may be associated with LREE enrichment and large Y/Ho ratios. These facts may additionally indicate a hypothetical anomalous hydrothermal circulation through Carajás seawater. Such hydrothermal circulation would be able to continued supply of high temperatures fluids, generating large Eu anomalies even in regions were the preferential LREE enrichment over HREE points to progressive seawater – chemical sediments equilibrium conditions, over space and time.

## 6. Conclusions

Carajás IFs precursor sediments are thought to have evolved as metastable chemical systems composed of amorphous silica and di- and trivalent iron hydroxides. These were mainly assembled with dispersed hematite and magnetite microcrystalline phases, and minor amounts of siderite, greenalite, stilpnomelane, pyrite and pyrrhotite. The Carajás IFs preserve mineralogical and textural diagenetic features and are mainly detritus-free, as shown by the low contents of elements indicative of detrital aluminosilicates. Hematitic IFs predominate in the north of Carajás (Serra Norte), compared to the mostly magnetitic-rich IFs from southern iron ore bodies.

The REY patterns of Carajás' IF consistently preserve positive La and slightly positive Gd anomalies, invariably displaying super-chondritic Y/Ho ratios. Large positive EuCN anomalies, if compared to modern seawater and others typical Precambrian IFs, suggest proximity of hydrothermal vents of intense activity. Although, the positive Eu anomalies, together with high LREE/MREE ratios and partially high MREE/HREY and LREE/HREY ones, may alternatively suggest an anomalous hydrothermal circulation through Carajás seawater. Such widespread hydrothermal circulation would be able to reach open sea, hydrothermal vent-distal areas, where the conditions for LREE enrichment and large Y/Ho ratios could be accomplished.

The Nd isotopic composition of the seawater from which the Carajás IF precipitated, may have been controlled by two interacting water masses; one with positive  $\epsilon\text{Nd}(t)$ , related to seafloor-vented hydrothermal fluids and other with negative  $\epsilon\text{Nd}(t)$ , derived from ambient surface seawater. The negative  $\epsilon\text{Nd}(t)$  signal may be strongly influenced the surrounding Eo- (inferred) and Mesoarchean terranes, or related to an enriched mantle source, or even derived from a depleted mantle hydrothermal system developed on a sediment-covered ridge, whose sediments were derived from enriched



continental sources.

Despite any limitations of representativeness in our sampling (i.e., the most juvenile endmembers), it can be supposed that the northern portion of Carajás (N1 and N5) was associated to more intense hydrothermal activity in black smokers fields (high temperature with greater precipitation of metals) compared to southern (S11A and S11B) and western (Serra Arqueada / Serra de São Félix) portions of Carajás. In some IFs from Serra Arqueada, anomalous Ca and Ba contents (beyond the purpose of this study) may indicate the presence of white smoker's fields (of lower temperature with minor precipitation of metals).

The general homogeneous REY pattern is roughly reproduced throughout the entire basin, suggesting that the IFs were deposited in a same basin with distinct source areas and paleobathymetry; or in a set of sub basins with analogous paleoenvironmental conditions. Based on the isochrones obtained in this study, the Carajás IF probably were not deposited as a single event synchronously to the main volcanism of the basin at 2.7 Ga, but spatially and time distributed through the Neoproterozoic (2.6 -2.7 Ga) biogeodynamic evolution of the Carajás Basin.

IF's isochronal ages around 2.6 – 2.7 Ma, within their error ranges, are consistent to U-Pb published and new data from Grão-Pará volcanism (~2.74 Ga), whose terminal episodes are considered to be synchronous to Carajás IFs' deposition. As well, an isochron around 2.56 Ga obtained for Carajás IFs is compatible with the IFs of India, Africa and Canada. The analytical error inherent to Sm-Nd isochronal ages (up to 110 Ma) makes it also possible an younger depositional interval for these IFs, maybe extending up to 2.5 Ga, which would be compatible with the main deposition interval of the global IFs, such as the ones from Hamersley Basin and Cauê, Krivoy Rog, Kuruman and Penge IFs; immediately preceding the Great Oxygenation Event (2.4 - 2.2 Ga).

### **Acknowledgements**

We acknowledge CNPq (308312/2014-7 and 454272/2014-6) and CAPES (133242/2016-01) for providing research funding; the support from the Geological Survey of Brazil (CPRM) for the field campaigns and from Vale S.A for granting access to the mining areas and to drill-core material. We also acknowledge the technical/financial support given by IG-UnB, CPRM and Vale S.A. to the confection of thin-sections, preparation and analyzes of the geochemical and isotopic samples. We are very grateful to the Geochemistry Lab team of the Jacobs University Bremen gGmbH, for the support on the high-resolution geochemistry analyses.

### **References**

- Alexander B.W. (2008) Trace element analyses in geological materials using low resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS). Technical Report No. 18, August, 2008, School of Engineering and Science, Jacobs University Bremen, 78 p.
- Alexander B.G., Bau M., Anderson 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. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **72**, 378-394.
- Alexander B.G., Bau M., Anderson P. (2009) Neodymium isotopes in Archean seawater and implications for the marine Nd cycle in Earth's early oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* **283**, 144-145.
- Alibert C. e McCulloch M.T. (1993) Rare earth element and neodymium isotopic compositions of the banded iron-formations and associated shales from Hamersley, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57**, 187-204.
- Alibert C. (2016) Rare earth elements in Hamersley BIF minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **184**, 311-328
- Amakawa H., Nozaki Y., Masuda A. (1996) Precise determination of variations in the <sup>138</sup>Ce/<sup>142</sup>Ce ratios of marine ferromanganese nodules. *Chem. Geol.* **131**, 183-195
- Anbar A.D., Duan Y., Lyons T.W., Arnold G.L., Kendall B., Creaser R.A., Kaufman A.J., Gordon G.W., Scott C., Garvin J., Buick R. (2007) A whiff of oxygen before the Great Oxidation Event? *Science.* **317**, 1903-1906.
- Anders E. and Grevesse, N. (1989) Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **53**, 197–214
- Barley M .E., Pickard A.L., Sylvester P.J. (1997) Emplacement of a large igneous province as a possible cause of banded iron formation 2 .45 billion years ago. *Nature.* **385**, 55-58.
- Barley M.E, Bekker A., Krapez B. (2005) Late Archean to Early Paleoproterozoic global tectonics, environmental change and the rise of atmospheric oxygen. *Earth Planet. Sci. Lett.* **238**, 156– 171
- Bau M. (1993) Effects of syn- and post-depositional processes on the rare-earth element distribution in Precambrian iron-formation. *Eur. J. Mineral.* **5**, 257-267.
- Bau M. and Alexander B.W. (2009) Distribution of high field strength elements (Y, Zr, REE, Hf, Ta, Th, U) in adjacent magnetite and chert bands and in reference standards FeR-3 and FeR-4 from the Temagami iron-formation, Canada, and the redox level of the Neoproterozoic ocean. *Precamb. Res.* **174**, 337-346.
- Bau, M. Dulski, P. (1996) Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precamb. Res.* **79**., 37–55.
- Bau M., Höndorf A., Dulski P., Beukes N.J. (1997) Sources of rare-earth elements and iron in Paleoproterozoic iron-formations from the Transvaal Supergroup, South Africa: evidence from neodymium isotopes. *J. Geol.* **105**, 121–129.
- Beard B.L., Johnson C.M., Cox L., Sun H., Nealson K.H., Aguilar C. (1999) Iron isotope biosignatures. – *Science*, **285**, 1889 – 1892.
- Beard B.L., Johnson C.M., Skulan J.L, Nealson K.H., Cox L., Sun H. (2003) Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. – *Chem. Geol.*, **195**, 87 – 117.
- Bekker A., Krapež B., Slack J., Planavsky N., Hofmann A., Konhauser K.O., Rouxel O.J. (2012) Iron formation: the sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes – a reply. *Econ. Geol.* **107**, 379–380.
- Bekker A., Planavsky N., Krapež B., Rasmussen B., Hofmann A., Slack J.F., Rouxel O.J., Konhauser K.O. (2013) Iron Formation: Their Origins and Implications for Ancient Seawater Chemistry. *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed., pp. 561-628.; doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00719-1>
- Bekker A., Slack J.F., Planavsky N., Krapež 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. *Econ. Geol.*, **105**, 467-508.
- Bolhar R., Kamber B.S., Moorbath S., Fedo C.M., Whitehouse M.J. (2004) Characterisation of early

- Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **222**, 43- 60.
- Bolhar R., van Kranendonk M., Kamber B.S. (2005) A trace element study of siderite–jasper banded iron formation in the 3.45 Ga Warrawoona Group, Pilbara Craton - Formation from hydrothermal fluids and shallow seawater. *Precamb. Res.* **137**, 93–114.
- Brown D.A., Gross G.A., Sawicki J.A. (1995) A Review of the microbial geochemistry of banded iron-formations. *The Canad. Min.* **33**, 1321-1333.
- Bühn B., Santos R.V., Dardenne M.A., Oliveira C.G. de. (2012) Mass-dependent and mass-independent sulfur isotope fractionation ( $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{33}\text{S}$ ) from Brazilian Archaean and Proterozoic sulfide deposits by laser ablation multi-collector ICP-MS. *Chem. Geol.* **312-313**, pp.163-176.
- Cabral A.R., Creaser R.A., Nägler T., Lehmann B., Voegelin A.R., Belyatsky B., Pasava J., Seabra Gomes Jr. A.A., Galbiatti H., Böttcher M.E., Escher P. (2013) Trace-element and multi-isotope geochemistry of Late-Archaean black shales in the Carajás iron-ore district, Brazil. *Chem. Geol.* **362**, 91-104.
- Canfield D.E. (2005) The early history of atmospheric oxygen: homage to Robert M Garrels. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **33**, 1–36.
- Cantrell, K.J. and Byrne, R.H. (1987) Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**, 597-605.
- Chi Fru E.C., Ivarsson M., Kiliyas S.P., Bengtson S., Belivanova V., Marone F., Fortin D., Broman C., Stampanoni M. (2013) Fossilized iron bacteria reveal a pathway to the biological origin of banded iron formation. *Nature Commun.* 1-7p. DOI: 10.1038/ncomms3050 |www.nature.com/naturecommunications.
- Cloud P. (1973) Paleocological significance of the banded ironformation, *Econ. Geol.* **68**,1135-1143.
- Cloud P. (1965) Significance of the Gunflint (Precambrian) microflora. *Science* **148**, 27–35.
- Collerson K.D., Kamber B.S. (1999) Evolution of the continents and the atmosphere inferred from Th–U–Nb systematics of the depleted mantle. *Science* **28**, 1519–1522.
- Costa U.A.P, Paula R.R., Silva D.P.B., Barbosa J.P.O., Silva C.M.G., Tavares F.M., Oliveira J.K.M., Justo A.P. (2015) Programa Geologia do Brasil-PGB. Mapa de integração geológico-geofísica da ARIM Carajás. 1 mapa colorido, 90,0 x 160,0 cm. Estado do Pará. Belém: CPRM,2015. Escala 1:250.000.
- Crosby H.A., Roden E.E., Johnson C.M., Beard B.L. (2007) The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by *Shewanella putrefaciens* and *Geobacter sulfurreducens*. – *Geobiol.*, **5**, 169 – 189.
- Crowe S.A., Dossing L.N., Beukes N.J., Bau M., Kruger S.J., Frei R., Canfield D.E. (2013) Atmospheric oxygenation three billion years ago. *Nature* **501**,535-539.
- Czaja A.D., Johnson C.M., Roden E.E., Beard B.L., Voegelin A.R., Nägler T.F., Beukes N.J., Wille M. (2012) Evidence for free oxygen in the Neoproterozoic ocean based on coupled iron–molybdenum isotope fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **86**, 118–137. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.03.007>.
- Danielson A., Möller P., Dulski P. (1992) The europium anomalies in banded iron formations and the thermal history of the oceanic crust. *Chem. Geol.* **97**, 89-10.
- Dantas E.L., Oliveira C.G. de, Souza V.S., Buhn B., Santos R.V., Justo A.P., Freitas-Silva F.H. (2014) Nd Isotopes in iron and manganese formations of the Carajás region - PA. 9th South American Symposium on Isotope Geology.
- DePaolo D.J. and Wasserburg G.J. (1976) Inferences About Magma Sources and Mantle Structure From Variations of  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . *Geoph. Res. Lett.* **3**: doi: 10.1029/GL003i012p00743. issn: 0094-8276.

- Derry L.A. and Jacobsen S.B. (1990) The chemical evolution of Precambrian seawater: Evidence from REEs in banded iron formations. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **54**, 2965-2977.
- DOCEGEO (Rio Doce Geologia e Mineração). (1988) Revisão litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás, Pará. In: Congr. Bras. Geol., 35, Belém, 1988. Anexo...Belém, SBG, Província Mineral de Carajás - Litoestratigrafia e Principais Depósitos Minerais, pp. 10-54.
- Døssing L.N., Frei R., Stendal H., Mapeo R.B.M. (2009) Characterization of enriched lithospheric mantle components in 2.7 Ga banded iron formations: an example from the Tati Greenstone Belt, Northeastern Botswana. *Precamb. Res.* **172**, 334–356.
- Dulski P. (2001) Reference Materials for Geochemical Studies: New Analytical Data by ICP- MS and Critical Discussion of Reference Values. *Geostand. Newslet.* **25**, 87-125.
- Fabre S. Nedelec A., Poitrasson F., Strauss H., Thomazo C., Nogueira A. (2011) Iron and sulphur isotopes from the Carajás mining province (Pará, Brazil): Implications for the oxidation of the ocean and the atmosphere across the Archean-Proterozoic transition. *Chem. Geol.* **289**, 124-139.
- Figueiredo e Silva R.C., Lobato L.M., Rosière C.A., Zucchetti M., Hagemann S.H., Baars F.J., Morais R., Andrade I. (2008) A hydrothermal origin for the jaspilite hosted, giant iron ore of the Serra Norte deposits in the Carajas Province, Para State, Brazil. In: Hagemann S.G., Rosière C.A., Gutzmer J., Beukes N.J. (Eds.), BIF-related High-grade Iron Mineralization. *Rev. Econ. Geol.* **15**, 255-290 pp
- Frei R., Polat. A. (2007) Source heterogeneity for the major components of ~3.7 Ga banded iron formations (Isua Greenstone Belt, Western Greenland): tracing the nature of interacting water masses in BIF formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **253**, 266-281.
- Frei R., Dahl P.S., Duke E.F., Frei K.M., Hansen T.R., Frandsson M.M., Jensen L.A. (2008) Trace element and isotopic characterization of Neoarchean and Paleoproterozoic iron formations in the Black Hills (South Dakota, USA): assessment of chemical change during 2.9–1.9 Ga deposition bracketing the 2.4–2.2 Ga first rise of atmospheric oxygen. *Precamb. Res.* **162**, 441–474.
- Frei R., Gaucher C., Poulton S.W., Canfield D.E. (2009) Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes. *Nature.* **461**, 250-254; doi:10.1038/nature08266
- Fryer B.J. (1977) Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **41**, 361-367.
- German C.R., Barreiro B.A., Higgs N.C., Nelson T.A., Ludford E.M., Palmer M.R. (1995) Seawater-metasomatism in hydrothermal sediments (Escanaba Trough,northeast Pacific). *Chem. Geol.* **119**, 175–190.
- German C.R., Klinkhammer G.P., Edmond J.M., Mitra A. and Elderfield H. (1990) Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean. *Nature.* **345**, 516-518.
- Gibbs A.K., Wirth K.R., Hirata W.K., Olszewski Jr. W.S. (1986) Age and composition of the Grão Pará group volcanics, Serra dos Carajás. *Rev. Bras. Geoc.*, **16**, 201-211.
- Gioia S.M.C.L. and Pimentel M.M. (2000) The Sm-Nd isotopic method in the Geochronology Laboratory of the University of Brasília. *An. Acad. Bras. Cienc.*, **72**, 219-245.
- Goldstein S.L., Hemming S.R. (2003) Long-lived isotopic tracers in oceanography, paleoceanography and ice sheet dynamics. In: Elderfield, H. (Ed.), Treatise on Geochemistry. Elsevier, Oxford, pp. 453–489.
- Gross G.A. (1973) The depositional environment of principal types of Precambrian iron-formations. In: KIEV SYMPOSIUM, 20-25 august 1970 Genesis of Precambrian iron and manganese deposits. Proceedings... Paris, Unesco Earth Sciences, n. 9, pp. 15-21.
- Gross G.A. (1980) A classification of iron-formations based on depositional environments. *Can. Mineral.* **100**, 1511–1527.
- Gross G. (1983) Tectonic systems and the deposition of iron-formation. *Precamb. Res.* **20**, 171–187.

- Gourcerol B., Thurston P.C., Kontak D.J., Côté-Mantha O., Biczok J. (2016) Depositional setting of Algoma-type banded iron formation. *Precamb. Res.* **81**, 47–79.
- Halder S. (2017) Genesis of BIF-hosted iron ore deposits in the Carajás mineral province, Brazil: constraints from in-situ Fe isotope analysis and whole-rock geochemistry. Ph. D. thesis. Faculty of Energy and Management Science, Clausthal University of Technology, 131 p.
- Haugaard R., Frei R., Stendal H., Konhauser K. (2013) Petrology and geochemistry of the ~2.9 Ga Itilliarsuk banded iron formation and associated supracrustal rocks, West Greenland: source characteristics and depositional environment. *Precamb. Res.* **229**, 150–176.
- Haugaard R., Pecoits E., Lalonde S., Rouxel O., Konhauser K.O. (2016) The Joffre banded iron formation, Hamersley Group, Western Australia: Assessing the palaeoenvironment through detailed petrology and chemostratigraphy. *Precamb. Res.* **273**, 12-37
- Heim C., Simon K., Ionescu D., Reimer A., De Beer D., Quéric N-V., Reitner J., Thiel V. (2015) Assessing the utility of trace and rare earth elements as biosignatures in microbial iron oxyhydroxides. *Front. Earth Sci.* **3**, 6. doi: 10.3389/feart.2015.00006.
- Heimann A., Johnson C.M., Beard B.L., Valley J.W., Roden E.E., Spicuzza M.J., Beukes N.J. (2010) Fe, C, and O isotope compositions of banded iron formation carbonates demonstrate a major role for dissimilatory iron reduction in ~2.5 Ga marine environments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **294**, 8–18.
- Holland H.D. (2002) Volcanic gases, black smokers, and the Great Oxidation Event. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **66**:, 3811-3826.
- Hoyle J., Elderfield H., Gledhill A., Greaves M. (1984) The behaviour of the rare earth elements during mixing of river and sea waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 143–149. doi:10.1016/0016-7037(84)90356-9
- Ionescu D., Heim C., Polerecky L., Thiel V., De Beer D. (2015) Biotic and abiotic oxidation and reduction of iron at circumneutral pH are inseparable processes under natural conditions. *Geomicrobio. Jour.* **32**, 221-230
- Isley A.E. e Abbott D.H. (1999) Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron formation. *Jour. of Geoph. Res.* 104(B7), **15**, 461- 477.
- Jacobsen S.B., Pimentel-Klose M.R. (1988) A Nd isotopic study of the Hamersley and Michipicoten banded iron formations: the source of REE and Fe in Archean oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* **87**, 29-44.
- James, H.L. (1954) Sedimentary facies of iron-formation. *Econ. Geol.* **49**, 235-293.
- James H.L. (1966) Chemistry of the Iron-rich Sedimentary Rocks. In: Fleischer M. (Ed.), Data of Geochemistry 6th ed. Geological Survey Professional Paper, 440-W, Washington, USA, pp. 1-66.
- Johnson C.M., Beard B.L., Beukes N.J., Klein C., O'Leary J.M., (2003) Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton. *Contrib. Mineral. Petrol.* **144**, 523–547.
- Johnson C.M., Beard B.L., Roden E.E. (2008a) The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in the modern and ancient Earth. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **36**, 457–493. doi:10.1146/annurev.earth.36.031207.124139.
- Johnson C.M., Beard B.L., Klein C., Beukes N.J., Roden E.E. (2008b) Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**, 151–169
- Johnson C.M., Ludois J.M., Beard B.L., Beukes N.J., Heimann A. (2013) Iron formation carbonates: paleoceanographic proxy or recorder of microbial diagenesis? *Geology.* **41**, 1147–1150.
- Johnson C.M., Roden E.E., Welch S.A., Beard B.L. (2005) Experimental constraints on Fe isotope fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric

- oxide reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**, 963–993.
- Justo A.P., Lopes E.S. (2014) Programa Geologia do Brasil - PGB Serra dos Carajás - SB.22-Z-A-II Estado do Pará - Carta Geológica. Belém: CPRM, 2014, 1 mapa colorido, Escala 1:100.000
- Kappler A., Pasquero C., Konhauser K.O., Newman D.K., (2005) Deposition of banded iron formations by anoxygenic phototrophic Fe(II)-oxidizing bacteria. *Geology*. **33**, 865–868.
- Kasting J.F. (2013) What caused the rise of atmospheric O<sub>2</sub>? *Chem. Geol.*, **362**, pp. 13-25.
- Kato Y., Ohta I., Tsunematsu T., Watanabe Y., Isozaki Y., Maruyama S., Imai N. (1998) Rare earth element variations in mid-Archean banded iron formations: Implications for the chemistry of ocean and continent and plate tectonics. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **62**: 3475–3497
- Kendal B., Anbar A.D., Kappler A., Konhauser K.O. (2012) The Global Iron Cycle. In: Knoll A.H., Canfield D.E. e Konhauser K.O. (eds). *Fundamentals of Geobiology*, 2012, Blackwell Publishing Ltd.
- Kimberley M.M. (1989). Exhalative origins of iron formations: *Ore Geol. Rev.* **5**, 13-145.
- Klein C. and Beukes N.J. (1989) Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation deposition in the Early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Econ.Geol.* **84**, 1733-1774.
- Klein C., Beukes N.J. (1992) Time distribution, stratigraphy, and sedimentological setting, and geochemistry of Precambrian iron-formations, in: J.W. Schopf, C. Klein (Eds.), *The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Approach*, Cambridge University Press, New York, 1992, pp. 139-147.
- Klein C. and Ladeira E.A. (2000) Geochemistry and Petrology of Some Proterozoic Banded Iron-Formations of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Econ. Geol.* **95**, 405–428.
- Klinkhammer G.P., Chin C.S., Wilson C. and German C.R. (1995) Venting from the Mid-Atlantic Ridge at 37°17'N: The Lucky Strike hydrothermal site. In *Hydrothermal Vents and Processes*. (eds. Parson L.M., Walker C.L., and Dixon D.R.), published by The Geological Society. *Geol. Soc. Spec. Publ. No.* **87**, 87-96.
- Klinkhammer G.P., Elderfield H., Edmond J.M., Mitra A. (1994) Geochemical implications of rare-earth element patterns in hydrothermal fluids from midocean ridges. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5105–5113.
- Konhauser K.O. (1997) Bacterial iron biomineralization in nature. *FEMS Microbiol. Rev.* **20**, 315–326. doi:10.1111/j.1574-6976.1997.tb00317.x., 1997
- Konhauser K.O., Hamade T., Riaswell R. Morris R.C., Ferris F.G., Southam G., Canfield D.E. (2002) Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formations? *Geology* **12**, 1097-1082.
- Konhauser K.O., Amskold L., Lalonde S.V., Posth N.R., Kappler A., Anbar A. (2007) Decoupling photochemical Fe(II) oxidation from shallow-water BIF deposition. *Earth Planet. Sci. Lett.* **258**, 87-100.
- Konhauser K.O., Kappler A., Roden E.E. (2011a) Iron in microbial metabolisms. *Elements* **7**, 89-93.
- Konhauser K.O., Lalonde S., Planavsky N., Pecoits E., Lyons T., Mojzsis S., Rouxel O., Fralick P., Barley M., Kump L., Bekker A. (2011b) Aerobic bacterial pyrite oxidation and acid rock drainage during the Great Oxidation Event. *Nature* **478**, 369-373.
- Konhauser K.O., Planavsky N.J., Hardisty C., Robbins L.J., Warchola T.J., Haugaard R., Lalonde S.V., Partin C.A., Oonk P.B.H., Tsikos H., Lyons T.W., Bekker A., Johnson C.M. (2017) Iron formations: a global record of Neoproterozoic to Paleoproterozoic environmental history. *Earth Sci. Rev.* **172**, 140-177; doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.012>
- Krapež B., Barley M.E., Pickard A.L. (2003) Hydrothermal and ressedimented origins of the precursor sediments to banded iron formation: sedimentological evidence from the Early Paleoproterozoic

- Brockman Supersequence of Western Australia. *Sediment*. **50**, 979-1011.
- Kump L.R.; Kasting J.F., Barley M.E. (2001) Rise of atmospheric oxygen and the upside down Archean mantle, *Geochem. Geophys. Geosyst.* **2**
- LASA Prospecções S/A. (2011) *Projeto Aerogeofísico Tucuruí - Relatório Final do Levantamento e Processamento dos Dados Magnetométricos e Gamaespectrométricos - Volume 1*, Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro.
- LASA Prospecções S/A. (2015) *Projeto Aerogeofísico Oeste Carajás - Relatório Final do Levantamento e Processamento dos Dados Magnetométricos e Gamaespectrométricos - Volume 1*, Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro.
- Lascelles D.F. (2007) Black smokers and density currents: An uniformitarian model for the genesis of banded iron-formations. *Ore Geol. Rev.* **32**, 381-411.
- Lascelles D.F. (2013) Plate tectonics caused the demise of banded iron formations. *Appl. Earth Sci.(Trans. Inst. Min. Metall. B)* **122**, 230-241.
- Lawrence M. and Kamber B. S. (2006) The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing-revisited. *Mar. Chem.* **100**, 147–161.
- Leshner C.M. (1978) Mineralogy and petrology of the Sokoman Iron Formation near Ardua Lake, Quebec. *Can. J. Earth Sci.* **15**, 480-500.
- Li Y-L., Konhauser K.O., Cole D.R., Phelps T.L. (2011) Mineral ecophysiological data provide growing evidence for microbial activity in banded-iron formations. *Geology* **39**, 707–710; doi:10.1130/G32003.1.
- Li Y-L., Konhauser K.O., Kappler A., Hao X-L. (2013) Experimental low-grade alteration of biogenic magnetite indicates microbial involvement in generation of banded iron formations. *Earth Planet. Sci. Lett.* **361**, 229–237.
- Li W., Beard B.L., Johnson C.M. (2015) Biologically recycled continental iron is a major component in BIF. *Proceed. of the Nat. Acad. of Sci. of the Unit. Sta. of Amer.* **112**, 8193-8198.
- Lindenmayer Z.G., Laux J.H., Teixeira J.B.G. (2001) Considerações sobre a origem das formações ferríferas da Formação Carajás, Serra dos Carajás. *Rev. Bras. de Geoc.* **31**, 21-28.
- Lobato L.M., Rosière C.A., Baars F.J., Figueiredo e Silva R.C., Zucchetti M., Rios F.J., Seoane J.C.S., Pimentel, M., Lindenmayer Z.G., Mendes G.E., Maciel A.L. (2004) Timing of hydrothermal iron mineralisation, Carajás Province, PA. In: Simp. Bras. de Expl. Min., Ouro Preto, ADIMB, CD-ROM.
- Loon A.J. van. (2004) From speculation to model: the challenge of launching new ideas in the earth sciences. *Earth Sci. Rev.* **65**, 305-313, doi:10.1016/j.earscirev.2004.01.001
- Macambira J.B. (2003) O ambiente deposicional da Formação Carajás e uma proposta de modelo evolutivo para a Bacia Grão Pará. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Belém, 217 p.
- Macambira J.B., Macambira M.J.B., Scheller T., Gomes A.C.B. (1996) Geocronologia Pb/Pb e tipologia de zircões de rochas vulcânicas da Formação Carajás-Pará: indicador da idade dos BIFs. In: Congr. Bras. Geol., 39, Salvador, SBG, *Anais...* Salvador, **6**, 516-519.
- Machado N., Lindemayer Z., Krogh T.E., Lindemayer D. (1991) U-Pb geochronology of Archean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon shield, Brazil. *Precamb. Res.* **49**, 329-354.
- Martins P.L.G. (2017) Petrologia e geoquímica dos basaltos da Formação Paraupebas: Implicações para o ambiente tectônico da Bacia Grão Pará, Província de Carajás. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 102 p.

- McLennan S.M. (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Rev. Mineral. Geochem.* **21**, 169–200.
- Meirelles M.R. (1986) Geoquímica e Petrologia dos jaspilitos e rochas vulcânicas associadas, Grupo Grão Pará, Serra dos Carajás-PA. Instituto. de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Tese de Mestrado, 150 p.
- Merschel G., Bau M., and Dantas E.L. (2017) Contrasting impact of organic and inorganic nanoparticles and colloids on the behavior of particle-reactive elements in tropical estuaries: An experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **197**, 1–13.
- Miller, R.G. and O’Nions, R.K. (1985) Source of Precambrian chemical and elastic sediments. *Nature* **314**, 325-329.
- Nelson B.J., Wood S.A., Osiensky J.L. (2003) Partitioning of REE between solution and particulate matter in natural waters: a filtration study. *Jour. of Sol. Sta. Chem.* **171**, 51-56.
- Olszewski W.J., Wirth K.R., Gibbs A.K., Gaudette H.E. (1989) The age, origin, and tectonics of the Grao Para Group and associated rocks, Serra dos Carajas, Brazil: Archean continental volcanism and rifting. *Precamb. Res.* **42**, 229-254.
- Pecoits E., Gingras M.K., Barley M.E., Kappler A., Posth N.R., Konhauser K.O. (2009) Petrography and geochemistry of the Dales Gorge banded iron formation: Paragenetic sequence, source and implications for palaeo-ocean chemistry. *Precamb. Res.* **172**, 163-187.
- Pickard A.L., Barley M.E., Krapež B. (2004) Deep-marine depositional setting of banded iron formation: sedimentological evidence from interbedded clastic sedimentary rocks in the early Paleoproterozoic Dales Gorge Member of Western Australia. *Sediment. Geol.* **170**, 37-62.
- Piepgas D.J., Wasserburg G.J. (1980) Neodymium isotopic variations in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* **50**, 128-138.
- Piepgas D.J., Wasserburg G.J. (1985) Strontium and neodymium isotopes in hot springs on the East Pacific Rise and Guaymas Basin. *Earth Planet. Sci. Lett.* **72**, 341–356.
- Piper D.Z., and Graef P.A. (1974) Gold and rare-earth elements in sediments from the East Pacific Rise. *Mar. Geol.* **17**, 287-297.
- Posth N.R., Konhauser K.O., Kappler A. (2013) Microbiological processes in BIF deposition. *Sediment.* **60**, 1733-1754; doi: <http://dx.doi.org/10.1111/sed.12051>.
- Pufahl P.K. and Hiatt E.E. (2012) Oxygenation of the Earth's atmosphere-ocean system: A review of physical and chemical sedimentologic responses. *Mar. and Petrol. Geol.* **32**, 1-20.
- Raudsepp M.J. (2012) Late Archean oceans: A laboratory model of oxygen o.ses. University of Western Ontario - Electronic Thesis and Dissertation Repository. Paper 728, 173 p.
- Ribeiro da Luz B. and Crowley J.K. (2012) Morphological and chemical evidence of stromatolitic deposits in the 2.75 Ga Carajás banded iron formation, Brazil. *Earth Planet. Sci. Lett.* **355-356**, 60–72.
- Schieber J., Bose P.K., Eriksson P.G., Banerjee S., Sarkar S., Altermann W., Catuneau O. (2007) Atlas of microbial mat features preserved within the siliciclastic rock record. *Atlas in Geoscience 2*. Elsevier, USA, 311 p.
- Schier K., Bau M., Münker C., Beukes N., and Viehmann S. (2018) Trace element and Nd isotope composition of shallow seawater prior to the Great Oxidation Event: Evidence from stromatolitic bioherms in the Paleoproterozoic Rooinekke and Nelani Formations, South Africa. *Precamb. Res.* **315**, 92-102.
- Sholkovitz E.R. (1995) The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquat. Geochem.* **1**, 1–34. doi:10.1007/BF01025229
- Simonson B.M. and Hassler S.W. (1996) Was the deposition of large Precambrian iron formations



- linked to major marine transgressions? *J. Geol.* **104**, 665–676.
- Simonson B.M. (1985) Sedimentological constraints on the origins of Precambrian iron formations. *Geol. Soc. Am. Bull.* **96**, 244–252.
- Tavares F. M. (2014) Programa Geologia do Brasil - PGB, Rio Verde - SB.22-Z-A-III, Estado do Pará - Carta Geológica. Belém: CPRM, 2014, 1 mapa colorido, Escala 1:100.000
- Taylor K.G. and Konhauser K.O. (2011) Iron in Earth Surface Systems: A Major Player in Chemical and *Biolog. Proc. Element.* **7**, 83-88.
- Tepe N. and Bau M. (2016) Behavior of rare earth elements and yttrium during simulation of arctic estuarine mixing between glacial-fed river waters and seawater and the impact of inorganic (nano-)particles. *Chem. Geol.* **438**, 134–145.
- Trendall A.F. (2002) The significance of iron-formation in the Precambrian stratigraphic record. *Spec. Publs int. Ass. Sediment.* **33**: 33-66
- Trendall A.F., Basei M.A.S., DeLaeter J.R., Nelson D.R. (1998) SHRIMP zircon U-Pb constraints on the age of the Carajás formation, Grão Pará group, Amazon Craton. *Journal of South American Earth Science* **11**, 265-277.
- Trendall A., Blockley J. (1970) The iron formations of the Precambrian Hamersley Group, Western Australia with special reference to the associated crocidolite. In: *West. Aust. Geol. Sur. Bull.* **119**, pp. 1–366.
- Viehmann S., Bau M., Smith A.J.B., Beukes N.J., Dantas E.L., Bühn B. (2015a) The reliability of ~2.9 Ga old Witwatersrand banded iron formations (South Africa) as archives for Mesoarchean seawater: Evidence from REE and Nd isotope systematics. *Jour. of Afr. Earth Sci.*, **111**, 322-334, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.08.013>
- Viehmann S., Bau M., Hoffmann J.E., Münker C. (2015b) Geochemistry of the Krivoy Rog Banded Iron Formation, Ukraine, and the impact of peak episodes of increased global magmatic activity on the trace element composition of Precambrian seawater. *Precamb. Res.*, **270**, 165-180.
- Viehmann S., Hoffmann J.E., Munker C., Bau M. (2014) Decoupled Hf-Nd isotopes in Neoproterozoic seawater reveal weathering of emerged continents. *Geology* **42**, 115-118.
- Wang C.L., Zhang L.C., Dai Y.P., Li W.J. (2014) Source characteristics of the 2.5 Ga Wangjiazhuang banded iron formation from the Wutai greenstone belt in the North China Craton: evidence from neodymium isotopes. *J. Asian Earth Sci.* **93**, 288–300.
- Wang C., Konhauser K.O., Zhang L., Zhai M., Li W. (2016) Decoupled sources of the 2.3–2.2 Ga Yuanjiacun banded iron formation: Implications for the Nd cycle in Earth's early oceans. *Precamb. Res.* **280**, 1–13.
- Wille M., Kramers J.D., Nägler T.F., Beukes N.J., Schröder S., Meisel T.H., Lacassie J.P., Voegelin A.R. (2007) Evidence for a gradual rise of oxygen between 2.6 and 2.5 Ga from Mo isotopes and Re-PGE signatures in shales. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **71**, 2417-2435.
- Wirth K.R., Gibbs A.K., Olszewski W.J. (1986) U-Pb ages of zircons from the Grão-Pará group and Serra dos Carajás granite, Pará, Brazil. *Rev. Bras. de Geoc.* **16**, 195-200.

#### 4. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

A evolução geodinâmica da Bacia Carajás se iniciou no Neoarqueano com a deposição das sequências metavulcanossedimentares do Supergrupo Itacaiúnas. Nesta unidade estão registradas as principais manifestações vulcânicas da bacia, as quais ocorrem amplamente distribuídas pelas unidades litoestratigráficas definidas em âmbito local por DOCEGEO (1988). O vulcanismo neoarqueano melhor estudado na bacia corresponde à base do Grupo Grão Pará, representada pelas rochas da Formação Parauapebas, cujo intervalo deposicional entre 2.76 – 2.70 Ga é bem delimitado por dados da literatura regional (Gibbs et al., 1986; Wirth et al., 1986; Olszewski et al., 1989; Machado et al., 1991; Macambira et al., 1996; Trendall et al., 1998). Seu quimismo abrange amplo espectro composicional ainda interpretado de forma ambígua, desde bimodal associado à contaminação crustal em ambiente de rift continental (e.g., Gibbs et al., 1986; Wirth et al., 1986; Olszewski et al., 1989; Machado et al., 1991; Macambira et al., 1996; Trendall et al., 1998; Martins et al., 2017), a séries shoshonítica em um ambiente de arco vulcânico maduro (Dardenne et al., 1988), cálcio-alcalinas e transicionais (Martins, 2017; Justo et al; *em prep.*).

O regime tectônico de instalação da Bacia Carajás ainda permanece uma questão aberta; podendo corresponder a uma bacia pull-apart (Pinheiro e Holdsworth, 1997; Pinheiro e Nogueira, 2003); um arco magmático ativo associado à subducção (Meirelles e Dardenne, 1991; Teixeira and Eggler, 1994; Lobato et al. 2005; Zucchetti, 2007, Figueiredo e Silva, 2009); um rift continental (Gibbs et al., 1986; DOCEGEO, 1988; Lindenmayer et al., 1991; Macambira, 2003; Tallarico et al., 2005; Teixeira et al., 2009), evoluindo para uma bacia intracratônica (Pinheiro R.V. e Nogueira A.C.R., inédito).

Seguido aos principais episódios vulcânicos do Supergrupo Itacaiúnas, a deposição das IF de Carajás pode ter ocorrido em um ou mais conjuntos de sub-bacias tectonicamente instaladas na fronteira sudeste do Cráton Amazônico, durante sua evolução biogeodinâmica do Neoarqueano ao Paleoproterozóico. A deposição das IFs provavelmente ocorreu em estágio tectonicamente estável da evolução da bacia (Macambira, 2003). As baixas concentrações de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e elementos imóveis (Zr, Ti,

Th, Hf, Nb, Ta e ETR+Y) identificadas pela geoquímica de alta resolução realizada em bandas individuais de BIFs são indicativos de falta de contribuição detrítica.

Anomalias positivas de La (1,05 - 3,47) e Gd (0,97 - 5,41), normalizadas pelo PASS<sub>(SN)</sub>, e apresentadas pelas IFs são semelhantes às da água do mar moderna e a outras IFs Precambrianas; enquanto anomalias de Y (Y/Ho: 31,80 - 321,24) são ainda maiores que a da água do mar. Porém, diferente da água do mar e da maioria das IFs não-detríticas no mundo, as IFs de Carajás não apresentam a comum depleção de LREE versus HREY. Um ambiente de mar aberto é sugerido pelas tanto pelas razões Y/Ho quanto pelas razões Zr/Hf, uma vez que ambas são super-condríticas. Estas razões normalmente aumentam de águas costeiras para oceânicas, devido à sorção preferencial de Hf e Ho sobre Zr e Y, respectivamente, nas superfícies particuladas de (oxi)hidróxidos de Fe.

As anomalias positivas de Eu<sub>CN</sub> das IFs de Carajás estão entre as mais elevadas já registradas em IFs em todo o mundo (1,52 - 5,88), e sugerem associação com fontes hidrotermais de alta intensidade e soluções de fundo marinho. Em sedimentos marinhos modernos a redução anaeróbica de Fe<sup>3+</sup>, também denominada redução dissimilatória de ferro (*dissimilatory iron reduction - DIR*) é acompanhada de fracionamento significativo de ETR, incluindo a mobilização preferencial da Eu durante a diagênese microbiana, resultando em fluidos bacinais com anomalias positivas de Eu em relação aos sedimentos hospedeiros. Portanto, a anomalia positiva de Eu em IFs pode não indicar unicamente a proximidade de fontes hidrotermais, conforme pensado anteriormente (*e.g.*, Fryer, 1977; Klein e Beukes, 1989; Danielson et al., 1992; Bau, 1993), mas também a alta concentração de atividade biológica em ambiente submarino (*e.g.*, Li et al., 2015). Portanto, a presença de intensa atividade biológica poderia explicar tanto o fato das IFs de Carajás não mostrarem a comum depleção de LREE versus HREY, quanto às enormes anomalias de Eu.

A grande maioria dos dados não apresenta anomalias negativas na Ce<sub>SN</sub>, indicando condições anóxicas no sistema atmosfera-hidrosfera quando da precipitação dessas IFs (<10<sup>-5</sup> PAL, Pavlov e Kasting, 2002). Tais condições anóxicas são similares àquelas estimadas para a precipitação da maioria das IFs arqueanas/eo-paleoproterozóicas, mas distintas da água do mar recente (*e.g.*, Alibo e Nozaki, 1999; Nakada et al., 2013; Bau e Duskli, 1996) e de IFs pós-paleoproterozóicas, como documentadas nas IFs Itabira de ~2.5 Ga (Fm. Cauê, Quadrilátero Ferrífero – *e.g.*, Cabral et al., 2016; Spier et al., 2007). Ainda sem um consenso, as verdadeiras anomalias negativas de Ce<sub>SN</sub> em IFs paleoproterozoicas foram previamente relacionadas a um *whiff of oxygen* (“sopro de oxigênio”) pré-GOE, como no caso dos folhelhos negros associados às BIFs da Serra Sul (Cabral et al., 2013) e de outras IFs neoarqueanos no mundo (*e.g.*, Anbar et al., 2007).

No presente estudo, as únicas quatro amostras que apresentam verdadeiras anomalias negativas de Ce<sub>SN</sub> podem estar relacionadas à alteração pós-deposicional. Porém, estas estariam de acordo com as baixas razões Th / U apresentada pela maioria das IFs de Carajás. As baixas razões Th / U sugerem

condições oxidantes transitórias durante o intemperismo terrestre, devido à entrada preferencial de U no oceano em resposta à oxidação de  $U^{4+}$  imóvel em  $U^{6+}$  mais móvel. Tais características podem ser consideradas compatíveis às condições paleoambientais da água do mar na transição do Neoarqueano ao Paleoproterozoico.

Por meio da sistemática Sm-Nd, valores de  $\epsilon Nd$  foram calculados com base na idade do vulcanismo da Formação Parauapebas ( $t = 2,741$  Ga). Os valores obtidos foram próximos de zero, variando de pouco positivos a pouco negativos. Estes valores sugerem uma fonte de manto enriquecido no embasamento mesoarqueano, sobre o qual foram depositadas as sequências supracrustais que incluem as IFs de Carajás. Este intervalo de valores  $\epsilon Nd$  (2.74 Ga) possivelmente aponta para um ambiente de bacias marginais extensionais, similares às bacias continentais de back-arc. A fonte de ferro das IFs pode ter sua origem nas rochas ultramáficas dos greenstone belts (2,8 – 2,9 Ga) do embasamento da Bacia Carajás, enquanto a fonte de sílica pode estar associada à mobilização desde os basaltos (2,7 Ga) da porção basal da bacia.

A maioria dos autores (*e.g.*, Krymsky et al., 2002; Macambira, 2003) interpreta a deposição da Formação Carajás como síncrona ao vulcanismo da Formação Parauapebas (~2.76 – 2.74 Ga). Contudo, as IFs de Carajás não necessariamente foram depositadas de forma relativamente rápida, e restrita a períodos de quiescência imediatamente intercalados ao principal vulcanismo da bacia. No presente estudo, idades isocrônicas fornecidas pela sistemática Sm-Nd em IFs são consideradas uma aproximação de suas idades deposicionais. As isócronas obtidas para as IFs de Carajás variam de  $2786 \pm 140$  Ma (MSWD=0.23) na Serra Norte, a  $2567 \pm 180$  Ma (MSWD=0.35) na Serra Sul, podendo estas serem consideradas equivalentes, dados os respectivos erros.

Um conjunto maior de amostras de IFs, distribuídas pela PMC, abrangendo desde as serras Norte e Sul, até a Arqueada e de São Félix, forneceu uma idade isocrônica média de  $2704 \pm 110$  Ma (MSWD = 0,67). Com base nas isócronas obtidas, a idade de 2,7 Ga poderia refletir o começo da deposição das IFs, mas não necessariamente o fim desta. Já os erros em torno de 100 Ma poderiam representar o tempo de duração, intermitente ou não, da precipitação química na bacia/sub-bacias. A interdigitação das IFs preferencialmente com rochas vulcânicas geralmente é observada em frentes de lavra e testemunhos de sondagem. Este fato não exclui por completo a possibilidade de justaposição tectônica de unidades anacrônicas, dada às evidências da tectônica paleoproterozoica que afetou as rochas do Supergrupo Itacaiúnas (*e.g.*, Pereira et al., 2009; Tavares et al., 2018).

Portanto, a idade de deposição das IFs de Carajás pode ter se estendido do Neoarqueano à transição deste com o Paleoproterozóico. As idades deposicionais entre ca. 2.57 – 2.7 Ga, calculadas para as IFs de Carajás são compatíveis tanto aos dados U-Pb publicados para o vulcanismo do Grupo Grão Pará (~2.74 Ga), quanto ao principal episódio de deposição das IFs globais, precedente ao Grande Evento de Oxigenação (GOE: 2.4 – 2.2 Ga), bem como à deposição de notáveis IFs na Índia,

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alexander B.G., Bau M., Anderson P. 2009. Neodymium isotopes in Archean seawater and implications for the marine Nd cycle in Earth's early oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 283: 144-145.
- Alibert C. e McCulloch M.T. 1993. Rare earth element and neodymium isotopic compositions of the banded iron-formations and associated shales from Hamersley, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 187-204.
- Alibo D.S. e Nozaki Y. 1999. Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, pp. 363-372
- Althoff F.J., Barbey P., Boullier A.M. 2000. 2.8-3.0 Ga plutonism and deformation in the SE Amazonian craton: the Archean granitoids of Marajoara (Carajás Mineral Province, Brazil). *Precambrian Research*, 104: 187-206.
- Alves C.A.S., Bernardelli A.L., Beisiegel V.R. 1986. A jazida de níquel laterítico do Vermelho, Serra dos Carajás, Pará. In: BRASIL. DNPM. Principais depósitos minerais do Brasil: ferro e metais da indústria do aço. Brasília, DNPM/CVRD, 2: 325-334.
- Anbar A.D., Duan Y., Lyons T.W., Arnold G.L., Kendall B., Creaser R.A., Kaufman A.J., Gordon G.W., Scott C., Garvin J., Buick R. 2007. A whiff of oxygen before the Great Oxidation Event? *Science*, 317(5846): 1903-1906.
- Anderson W.L., Dyer R.C., Torres D.D. 1974. Ocorrências de manganês na bacia do rio Itacaiúnas, centro-leste do estado do Pará. In: Congr. Bras. Geol., 28. Porto Alegre, 1974. Anais...Porto Alegre, SBG. 6: 149-164.
- Andrade F.G., Nakashima J., Podestá P.R. 1986. Depósito de manganês da Serra de Buritirama, Pará. In: BRASIL. DNPM. Principais Depósitos Minerais do Brasil: Ferro e Metais da Indústria do Aço. Brasília. Convênio DNPM/CVRD, 2: 153-166.
- Angerer T., Kerrich R., Hagemann S.G., 2013. Geochemistry of a komatiitic, boninitic, and tholeiitic basalt association in the Mesoarchean Koolyanobbing greenstone belt, Southern Cross Domain, Yilgarn craton: Implications for mantle sources and geodynamic setting of banded iron formation. *Precamb. Res.*, 224: 110-128
- Araújo O.J.B. e Maia R.G. 1991. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Programa Grande Carajás: Serra dos Carajás, Folha SB.22-Z-A. Brasília: DNPM/CPRM, 164p.
- Araújo O.J.B., Maia R.G.N., João X.S.J., Costa J.B.S. 1988. A megaestrutura arqueana da folha Serra dos Carajás. In: Congresso Latino-Americano de Geologia, 7, Anais...Belém, SBG-NO, 1: 324-338.
- Avelar V.G. de, Lafon J.M., Correia Jr. F.C., Macambira E.M.B. 1999. O magmatismo arqueano da região de Tucumã - Província Mineral de Carajás: novos resultados geocronológicos. *Rev. Bras. de Geoc.*, 29(4):453-460.

- Barbosa O., Ramos J.R.A., Gomes F.A., Hembold R. 1966. Geologia estratigráfica, estrutural e econômica da área do "Projeto Araguaia". Rio de Janeiro, DNPM/DGM, Mon., 19: 1-94.
- Barbosa J.P.O. 2004. Geologia estrutural, geoquímica, petrografia e geocronologia de granitoides da região do Igarapé Gelado, norte da Província Mineral de Carajás. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Pará, Belém, 112 p.
- Barley M .E., Pickard A.L., Sylvester P.J. 1997. Emplacement of a large igneous province as a possible cause of banded iron formation 2.45 billion years ago. *Nature*, 385: 55-58.
- Barley M.E., Pickard A.L., Hagemann S.G., Folkert, S.L. 1999. Hydrothermal origin for the 2 billion year old giant iron ore deposit, Hamersley province, Western Australia: *Mineralium Deposita*, 34: 784-789.
- Barros C.E.M., Nascimento V.M. do, Medeiros Filho C.A. 2010. Revisão da estratigrafia das rochas da Serra Leste, Província Mineral de Carajás. *Rev. Bras. de Geoc.*, 40(2):167-174.
- Barros C.E.M., Macambira M.J.B., Barbey P., Scheller T. 2004. Dados isotópicos Pb-Pb em zircão (evaporação) e Sm-Nd do Complexo Granítico Estrela, Província Mineral de Carajás, Brasil: implicações petrológicas e tectônicas. *Rev. Bras. Geocienc.* 34: 531-538
- Barros C.E.M., Macambira, M.J.B. Barbey, P. 2001. Idade de zircão do Complexo Granítico Estrela: relações entre magmatismo, deformação e metamorfismo na Província Mineral de Carajás. In: *Simp. de Geol. da Amaz.*, 7, Belém. Resumos Expandidos...Belém, SBG-NO. P.17-20.
- Barros C.E.M, Sardinha A.S., Barbosa J.P.O., Macambira M.J.B., Barbey P., Boullier A.M. 2009. Structure, petrology, geochemistry and zircon U/Pb and Pb/Pb geochronology of the synkinematic Archean (2.7 Ga) A-type granites from the Carajás Metallogenic Province, northern Brazil. *The Canadian Mineralogist*, 47: 1423-1440.
- Bau M. 1993. Effects of syn- and post-depositional processes on the rare-earth element distribution in Precambrian iron-formation. *Eur. J. Mineral*, 5: 257-267.
- Bau M, Alexander B.W. 2009. Distribution of high field strength elements (Y, Zr, REE, Hf, Ta, Th, U) in adjacent magnetite and chert bands and in reference standards FeR-3 and FeR-4 from the Temagami iron-formation, Canada, and the redox level of the Neoproterozoic ocean. *Precambrian Research*, 174: 337-346.
- Bau, M. and Alexander, B. 2006. Preservation of primary REE patterns without Ce anomaly during dolomitization of Mid-Paleoproterozoic limestone and the potential reestablishment of marine anoxia immediately after the "Great Oxidation Event". *S. Afr. J. Geol.* 109:81-86.
- 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: 37-55.
- Bau M., Koschinsky A. 2009. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochemical Journal*, 43: 37-47.
- Bau M., Möller P., Dulski, P. 1997. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fraction during redox-cycling. *Marine Chemistry*, 56: 123-131.
- Bau M., Möller P., Dulski, P. 1997. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fraction during redox-cycling. *Marine Chemistry*, 56: 123-131.
- Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology*, 93: 219-230.
- Beisiegel V.R., Bemardelli A.L., Drumond N.F., Ruff A.W., Tremaine J.W. 1973. Geologia e recursos minerais da Serra do Carajás. *Rev. Bras. Geoc.*, 3(4):215-242.
- Beisiegel V.R. 1982. Distrito Ferrífero da Serra dos Carajás. In: *Simp. Geol. Amaz.*, 1. Belém. Anais...Belém, SBG-NO, Anexo, 21-46.

- Bekker A., Slack J.F., Planavsky N., Krapež 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. *Econ. Geol.*, 105: 467-508.
- Berni G.V. 2009. Geologia e alteração hidrotermal do depósito de Au-PGE de Serra Pelada, Curionópolis, Pará. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 146 p.
- Beukes N.J. e Klein C. 1992. Models for iron-formation deposition. In: J.W. Schopf and C. Klein (eds.), *The Proterozoic Biosphere: a multidisciplinary study*, p. 147-151. Cambridge, University Press, New York.
- Boyd T.D. e Scott S.D. 2001. Microbial and hydrothermal aspects of ferric oxyhydroxides and ferrosic hydroxides: the example of Franklin Seamount, Western Woodlark Basin, Papua New Guinea. *Geochemical Transactions*, 7:45-56
- Bühn B., Pimentel M.M., Matteini M. and Dantas E.L. 2009. High spatial resolution analysis of Pb and U isotopes for geochronology by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MCICPMS). *An. Acad. Bras. Cienc.*, 81: 99-114.
- Bühn B., Santos R.V., Dardenne M.A., Oliveira C.G. de. 2012. Mass-dependent and mass-independent sulfur isotope fractionation ( $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{33}\text{S}$ ) from Brazilian Archean and Proterozoic sulfide deposits by laser ablation multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, Vol. 312-313, pp.163-176.
- Cabral A.R., Creaser R.A., Nägler T., Lehmann B., Voegelin A.R., Belyatsky B., Pasava J., Seabra Gomes Jr. A.A., Galbiatti H., Böttcher M.E., Escher P. 2013. Trace-element and multi-isotope geochemistry of Late-Archean black shales in the Carajás iron-ore district, Brazil. *Chemical Geology*, 362: 91-104.
- Cairns-Smith A.G. 1978. Precambrian solution photochemistry, inverse segregation, and banded iron formations. *Nature*, 276: 807-808.
- Cawood P.A.; Hawkesworth C.J., Dhuime. 2012. Detrital zircon record and tectonic setting. *Geology* 40(10): 875-878.
- Cloud P. 1973. Paleocological significance of the banded iron-formation. *Econ.Geol.*, 68: 1135-1143.
- Clout J.M.F. e Simonson B.M. 2005. Precambrian Iron Formations and Iron Formation-Hosted Iron Ore Deposits. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, 643-679.
- Condie K.C. 2004. Supercontinents and superplume events: distinguishing signals in the geologic record. *Physics of the Earth and Planetary Interior*, 146: 319-332
- Cordeiro A.A.C., Saueressig R. 1980. Serra das Andorinhas. Geologia e principais ocorrências de ouro. In: *Congr. Bras. Geol.*, 31. Balneário de Camboriú, 1980. Resumo...Balneário de Camboriú, SBG...344p.
- Cordeiro A.A.C. 1982. Geologia preliminar da região de Andorinhas. In: *Simp. Geol. Amaz.*, 1. Belém, 1982. Anais...Belém, SBG-NO, 1: 45-49.
- Costa M.L., Fernandez O.J.C., Requelme M.E.R. 2005. Depósito de Manganês do Azul, Carajás: estratigrafia, mineralogia, geoquímica e evolução geológica. In: *Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia. DNPM-CT/Mineral-ADIMB*, 231-333.
- Costa U.A.P, Paula R.R., Silva D.P.B., Barbosa J.P.O., Silva C.M.G., Tavares F.M., Oliveira J.K.M., Justo A.P. 2015. Programa Geologia do Brasil-PGB. Mapa de integração geológico-geofísica da ARIM Carajás. 1 mapa colorido, 90,0 x 160,0 cm. Estado do Pará. Belém: CPRM, 2015. Escala 1:250.000.
- Cunha B.C.C., Santos D.B., Prado P. 1984. Contribuição ao Estudo da Estratigrafia da Região dos Gradaús, com ênfase no Grupo Rio Fresco. In: *Congr. Bras. Geol.*, 33. Rio de Janeiro, 1984. Anais...Rio de Janeiro, SBG. 2: 873-885.
- CVRD/CMM. 1972a. Distrito Ferrífero da Serra dos Carajás, Estado do Pará - Brasil. Rezende N.P. de (resp. técnico) e Barbosa A.L de M. (coord.). Relatório Final de Pesquisa - DNPM/ CVRD/CMM, 205 p.

- CVRD/CMM. 1972b. Distrito Ferrífero da Serra dos Carajás. In: Cong. Bras. Geol., 26, Belém, 1972. Anais...Belém, SBG. Resumo das Comunicações, Boletim nº2, 78-80.
- Dall'Agnol R. e Oliveira D.C. 2007. Oxidized, magnetite-series, rapakivi-type granites of Carajás, Brazil: implications for classification and petrogenesis of A-type granites. *Lithos*. 93: 215-233.
- Dall'Agnol R., Costi H.T., Leite A.A., Magalhães M.S., Teixeira N.P. 1999. Rapakivi granites from Brazil and adjacent areas. *Precambrian Research*, 95: 9-39.
- Dall'Agnol R., Souza Z.S., Althoff F. J., Barros C.E.M., Leite A.A.S., Jorge João X.S. 1997. General aspects of the granitogenesis of the Carajás metallogenic province. In: Intern. Symp. on Granites and Associated Mineralizations, 2. Excursion Guide..., Salvador, 135-161.
- Dall'Agnol R., Teixeira N.P., Rämö O.T., Moura C.A.V., Macambira M.J.B., Oliveira D.C. 2005. Petrogenesis of the Paleoproterozoic, rapakivi, A-type granites of the Archean Carajás Metallogenic Province, Brazil. *Lithos*, 80: 101-129.
- Dall'Agnol R., Oliveira M.A., Almeida J.A.C., Althoff F.J., Leite A.A.S., Oliveira D.C., Barros C.E.M. 2006. Archean and Paleoproterozoic granitoids of the Carajás Metallogenic Province, eastern Amazonian craton. In: Symposium on magmatism, crustal evolution, and metallogenesis of the Amazonian craton. Dall'Agnol R., Rosa-Costa L.T., Klein E.L. (eds.). Abstracts volume and field trips guide. Belém, PRONEX-UFPA/SBG-NO, 99-150.
- Dall'Agnol R., Oliveira D.C., Guimarães F.V., Gabriel E.O., Feio G.R.L., Lamarão C.N., Althoff F.J., Santos P.A., Teixeira M.F.B., Silva A.C., Rodrigues D.S., Santos M.J.P., Silva C.R.P., Santos R.D., Santos P.J.L. 2013. Geologia do Subdomínio de Transição do Domínio Carajás - Implicações para a evolução Arqueana da Província Carajás - Pará. In: Simp. de Geol. da Amaz., 13, Belém, SBG. Resumos Expandidos...Belém 1: 1082-1085.
- Dalstra H.J. and Guedes S. 2004. Giant hydrothermal hematite deposits with Mg-Fe metasomatism: A comparison of the Carajás, Hamersley, and other iron ores. *Economic Geology*, 99: 1793-1800.
- Danielson A., Möller P. e Dulski P. 1992. The europium anomalies in banded iron formations and the thermal history of the oceanic crust. *Chemical Geology*, 97: 89-10.
- Dardenne M.A., Schobbenhaus C. 2001. Metalogênese do Brasil. Editora Universidade de Brasília, Brasil. 392 p.
- Derry L.A. and Jacobsen S.B., 1990. The chemical evolution of Precambrian seawater: Evidence from REEs in banded iron formations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 2965-2977.
- Dias G.S., Macambira M.J.B., Dall'Agnol R., Soares A.D.V., Barros, C.E.M. 1996. Datação de Zircões de Sill de Metagabro: Comprovação da Idade Arqueana da Formação Águas Claras, Carajás- Pará. In: Simp. Geol. Amaz., 5, Belém, SBG/NO, Anais...Belém, 376-379.
- DOCEGEO (Rio Doce Geologia e Mineração). 1988. Revisão litoestratigáfica da Província Mineral de Carajás, Pará. In: Congr. Bras. Geol., 35, Belém, 1988. Anexo...Belém, SBG, "Província Mineral de Carajás - Litoestratigrafia e Principais Depósitos Minerais": 10-54.
- Dreher A.M., Xavier R.P., Martini S.L. 2005. Fragmental rocks of the Igarapé Bahia Cu-Au deposit, Carajás Mineral Province, Brazil. *Rev. Bras. Geociênc.* 35: 359-368
- Dreher A.M., Xavier R.P., Taylor B., Martini, S.L. 2008. New geologic, fluid inclusion and stable isotope studies on the controversial Igarapé Bahia Cu-Au deposit, Carajás Province, Brazil. *Mineralium Deposita*, 43: 161-184
- Dreher A.M. 2004. O depósito primário de Cu-Au de Igarapé Bahia, Carajás: rochas fragmentárias, fluidos mineralizantes e modelo metalogenético. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 221 p.
- Dulski P. 2001. Reference Materials for Geochemical Studies: New Analytical Data by ICP- MS and Critical Discussion of Reference Values. *Geostandards Newsletter*, 25(1): 87-125.
- Elderfield H. 1988. The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 325:105-126.



- Ewers W.E. 1983. Chemical factors in the deposition and diagenesis of banded iron-formation. In: A.F. Trendall and R.C. Morris (eds). Iron-formation facts and problems. Elsevier, Amsterdam, 1-12.
- Fabre S., Nedelec A., Poitrasson F., Strauss H., Thomazo C., Nogueira A. 2011. Iron and sulphur isotopes from the Carajás mining province (Pará, Brazil): Implications for the oxidation of the ocean and the atmosphere across the Archean-Proterozoic transition. *Chemical Geology*, 289: 124-139.
- Faraco M.T.L., Vale A.G., Santos J.O.S., Luzardo R., Ferreira A.L., Oliveira M., Marinho P.A.C. 2005. Levantamento geológico da região ao norte da província Carajás. In: Horbe A., Souza W. (eds.) - Contribuições à Geologia da Amazônia, 4: 16-31.
- Farias N.F., Saueressig R. 1982. Jazida de Cobre Salobo 3A. In: Simp. Geol. Amaz., 1, Belém, Anais...Belém, SBG-NO, Anexo, 61-73p.
- Farias N.F., Santos A.B.S., Biagini D.O., Vieira E.A.P., Martins L.P.B., Saueressig R. 1984. Jazidas Cu-Zn da área Pojuca, Serra dos Carajás, PA. In: Congr. Bras. Geol., 33, Rio de Janeiro, Anais...Rio de Janeiro, 8: 3658-3668.
- Fedo C.M., Sircombe K.N., Rainbird R.H. 2003. Detrital Zircon Analysis of the Sedimentary Record. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53(1), 277-303.
- Feio G.R.L., Dall'Agnol R., Dantas E.L., Macambira M.B., Gomes A.C.B., Sardinha A.S., Santos P.A. 2012. Geochemistry, geochronology, and origin of the Neoproterozoic Planalto Granite suite, Carajás, Amazonian craton: A-type or hydrated charnockitic granites? *Lithos*, 151: 57-73.
- Feio G.R.L., Dall'Agnol R., Dantas E.L., Macambira M.J.B., Santos J.O.S., Althoff F.J., Soares J.E.B. 2013b. Granitóides Arqueanos da área de Canaã dos Carajás, Província Carajás. In: Simp. de Geol. da Amaz., 13, Belém, SBG. Anais...Belém 1: 243-245.
- Feio G.R.L., Dall'Agnol R., Dantas E.L., Macambira M.J.B., Santos J.O.S., Althoff F.J., Soares J.E.B. 2013a. Archean granitoid magmatism in the Canaã dos Carajás area: Implications for crustal evolution of the Carajás Province, Amazonian craton, Brazil. *Precambrian Research* 227: 157-185.
- Ferreira Filho C.F. 1985. Geologia e mineralizações sulfetadas do prospecto Bahia, Província Mineral de Carajás. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, DF, 112 p.
- Ferreira Filho C.F., Caçado F., Correa C., Macambira E.M.B., Junqueira-Brod T.C., Siepierski L. 2007. Mineralizações estratiformes de PGE-Ni associadas a complexos acamadados em Carajás: os exemplos de Luanga e Serra da Onça. In: Rosa-Costa L.T., Klein E.L., Viglio E.P. (eds.) - Contribuições à geologia da Amazônia, Belém, SGB-NO, 5: 1-14.
- Figueiras A.J.M. e Villas R.N.N. 1984. Estudo Petrológico e sedimentológico da sequência clástica (Pós-Grupo-Grão-Pará) da Serra dos Carajás, estado do Pará. In: Congr. Bras. de Geol., 33, Rio de Janeiro, 1984. Anais...Rio de Janeiro, SBG, 2: 832-841.
- Figueiras A.J.M., Macambira J.B., Villas R.N.N. 1987. Contribuição ao Estudo Paleoambiental da Formação Rio Fresco na Região de Carajás - PA. In: Simpósio Sobre Sistemas Depositionais no Pré-Cambriano, 1. Ouro Preto, Anais...Ouro Preto, SBG-MG, 17-30.
- Figueiredo e Silva R.C. 2009. Evolução e gênese do minério de ferro hidrotermal nos depósitos da Serra Norte, Província Mineral de Carajás. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, 236p.
- Fisher W.W. e Knoll A.H. 2009. An iron shuttle for deepwater silica in Late Archean and early Paleoproterozoic iron formation. *GSA Bulletin*, 121(1/2): 222-235
- Frei R. e Polat. A. 2007. Source heterogeneity for the major components of ~3.7 Ga banded iron formations (Isua Greenstone Belt, Western Greenland): tracing the nature of interacting water masses in BIF formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 253: 266-281.
- Frei R., Dahl P.S., Duke E.F., Frei K M., Hansen T.R., Frandsson M M. and Jensen L.A. 2008. Trace element and isotopic characterization of Neoproterozoic and Paleoproterozoic Fe formations in the Black Hills (South Dakota, USA): assessment of chemical change during 2.9-1.9 Ga deposition bracketing the 2.4-2.2 Ga first rise of atmospheric oxygen. *Precambrian Res.*, 162: 441-474.

- Fryer B.J. 1977. Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1977, 41: 361-367.
- Galarza M.A., Macambira M.J.B. 2002. Geocronologia e evolução crustal da área do depósito de Cu-Au Gameleira, Província Mineral de Carajás (Pará), Brasil. *Revista do Instituto de Geociências da USP*, 2: 143-159.
- Garrels R. e Christ C. L. 1965. *Solutions, Minerals and Equilibria*. 450p.
- Garrels R., Perry Jr. E.A., Mackenzie F.T. 1973. Genesis of Precambrian Iron-Formations and the Development of Atmospheric Oxygen. *Econ.Geol.*, 68: 1173-1179.
- Gibbs A.K., Wirth K.R., Hirata W.K., Olszewski Jr. W.S. 1986. Age and composition of the Grão Pará group volcanics, Serra dos Carajás. *Rev. Bras. Geoc.*, 16(2):201-211.
- Gioia S.M.C.L. & Pimentel M.M. 2000. The Sm-Nd isotopic method in the Geochronology Laboratory of the University of Brasília. *An. Acad. Bras. Cienc.*, 72: 219-245.
- Goldberg E.D., Koide M., Schmitt R.A., Smith R.H. 1963. Rare earth distributions in the marine environment. *J. Geophys. Res.*, 68: 4209-4217.
- Gomes A.C.B. e Dall'Agnol R. 2007. Nova associação tonalítica-trondhjemítica neoarqueana na região de Canaã dos Carajás: TTGS com altos conteúdos de Ti, Zr e Y. *Rev. Bras. de Geoc.*, 37(1): 182-193
- Govindaraju K. 1995. 1995 Working values with confidence limits for twenty-six CRPG, ANRT and IWG-GIT Geostandards. *Geostandards Newsletter, Special Issue, July 1995*, 19:1-32
- Grainger C.J., Groves D.I., Tallarico F.H.B., Fletcher I.R. 2008. Metallogensis of the Carajás Mineral Province, South Amazon Craton, Brazil: varying styles of Archaean through Paleoproterozoic to Neoproterozoic base- and precious-metal mineralisation. *Ore Geol. Rev.* 33: 451-489.
- Gross G.A. 1973. The depositional environment of principal types of Precambrian iron-formations. In: KIEV SYMPOSIUM, 20-25 august 1970 Genesis of Precambrian iron and manganese deposits. *Proceedings... Paris, Unesco Earth Sciences*, n. 9, 15-21.
- Guimarães F. V., Dall'Agnol R., Oliveira D. C., Silva A. C., Teixeira M. F. T., Santos, P. A. 2012. Geologia Preliminar da Porção Leste do Subdomínio de Transição da Província Carajás - Pa. In: *Congr. Bras. de Geol.*, 46. CD-ROM. Anais...SBG, CD-ROM.
- Hagemann S.G., Barley M.E., Folkert S.L., Yardley B.W., Banks, D.A. 1999. A hydrothermal origin for the giant Tom Price iron ore deposit. In: Stanley C.J. et al. (eds.) - *Mineral deposits: Processes to processing: Rotterdam, Balkema*, p. 41-44.
- Hamade T., Konhauser K., Raiswell R., Goldsmith S., Morris, R.C. 2003. Using Ge/Si ratios to decouple iron and silica fluxes in Precambrian banded iron formations. *Geology*, 31: 35-38.
- Hirata W.K., Rigon, J.C., Kadekar K., Cordeiro A.A.C., Meireles E.M. 1982. Geologia Regional da Província Mineral de Carajás. In: *Simp. Geol. Amaz.*, 1. Belém, 1982. *Anais...Belém, SBG*, 1: 100-108.
- Holland H.D. 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences*, 361: 903-915.
- Holland H.D. 2009. Why the atmosphere became oxygenated: a proposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(18): 5241-5255.
- Holland H.D. 2002. Volcanic gases, black smokers, and the Great Oxidation Event. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 3811-3826.
- Huhn S.B. e Nascimento J.A.S. 1997. São os depósitos cupríferos de Carajás do tipo Cu-Au-U-ETR? In: Costa M.L., Angélica R.S. (eds) - *Contribuições à Geologia da Amazônia*. SBG, Belém, 143-160 pp.
- Huhn S.R.B., Santos A.B.S., Amaral A.F., Ledsham E.J., Gouveia J.L., Martins L.P.B., Montalvão R.M.G., Costa, V.C., 1988. O terreno granito-greenstone da região de Rio Maria - Sul do Pará. In: *Congr. Bras. Geol.*, 35. Belém, 1988. *Anais... Belém, SBG*. 3: 1438-1453.

- Huhn S.R.B., Martins L.P.B., Montalvão R.M.G. 1986. Caracterizações petrográficas, texturais e estruturais dos fluxos máfico-ultramáficos do greenstone belt Seringa, sul do Estado do Pará. In: Congr. Bras. Geol., 34, Goiânia, 1986. Anais...Goiânia, SBG, 2: 648-662.
- Huhn, S.R.B., Macambira, M.J.B., Dall'Agnol, R., 1999. Geologia e Geocronologia Pb/Pb do ranito Alcalino Arqueano Planalto, Região da Serra do Rabo, Carajás-PA. In: Simp. de Geol. da Amaz., 6. Manaus, Anais...Manaus, SBG-NO, 1: 463-466.
- Isley A.E. 1995. Hydrothermal plumes and the delivery of iron to banded iron formation. *Jour. Geol.*, 103: 169-185.
- Isley A.E. e Abbott D.H. 1999. Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron formation. *Journal of Geophysical Research*, 104(B7): 15,461-15,477.
- Jacobsen S.B., Pimentel-Klose M.R. 1988b. Nd isotopic variations in Precambrian banded iron formations. *Geophysical Research Letters*, 15(4): 393-396.
- Jacobsen S.B., Pimentel-Klose M.R. 1998a. A Nd isotopic study of the Hamersley and Michipicoten banded iron formations: the source of REE and Fe in Archean oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 87(1-2): 29-44.
- James, H.L. 1954. Sedimentary facies of iron-formation. *Econ. Geol.* 49: 235-293.
- Johannesson K.H., Hawkins Jr D.L., Cortes A. 2006. Do Archean chemical sediments record ancient seawater rare earth element patterns? *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 871-890.
- Juliani C., Vasquez M.L., Klein E.L., Villas R.N.N., Misas C.M.E., Santiago E.S.B., Monteiro L.N.S., Carneiro C.C., Fernandes C.M.D., Usero G. 2014. Metalogênese da Província Tapajós. In: Silva, M.G.; Rocha Neto, M.B.; Jost, H.; Kuyumjian, R.M. (org) - Metalogênese das Províncias Tectônicas Brasileiras, pp.229-268. CPRM, Belo Horizonte.
- Justo A. P., Lopes E.S., 2014. Programa Geologia do Brasil - PGB Serra dos Carajás - SB.22-Z-A-II Estado do Pará - Carta Geológica. Belém: CPRM, 2014, 1 mapa colorido, Escala 1:100.000
- Justo A.P., Freitas-Silva F.H., Schorscher J.H.D., Nascimento J.A.S., Dantas E.L. 2015. Derrames komatiíticos do greenstone belt a sul da Serra Sul, Província Mineral de Carajás, Pará, Brasil. In: Simp. de Geol. da Amaz., 14, Marabá, SBG. Resumos Expandidos...Marabá. CD-ROM, ST2, 508.
- Kasting J.F. 2013. What caused the rise of atmospheric O<sub>2</sub>? *Chemical Geology*, 362: 13-25.
- Klein C. 2005. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin. *Amer. Miner.*, 90(10): 1473-1499.
- Klein C. e Beukes N.J. 1992. Time distribution, stratigraphy, and sedimentologic setting, and geochemistry of Precambrian Iron Formation. In: Schopf J.W. and Klein C. (eds.) - *The Proterozoic Biosphere: A multidisciplinary study*, 139-146 p. Cambridge, University Press, New York.
- Klein C. and Beukes N.J. 1989. Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation deposition in the Early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Economic Geology*, 84: 1733-1774.
- Knup P.E. 1971. Reconhecimento geológico na região dos rios Itacaiúnas e Tocantins, Estados do Pará. In: Cong. Bras. Geol., 25, São Paulo. Resumo das Comunicações...São Paulo, SBG, 61-62 p.
- Konhauser, K. O., Hamade, T. Riaswell, R. Morris, R. C., Ferris F. G., Southam, G. Canfield, D. E. 2002. Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formations? *Geology* 12, 1097-1082.
- Konhauser K.O., Kappler A., Roden E.E. 2011. Iron in microbial metabolisms. *Elements* 7: 89-93.
- Krapež B., Barley M.E., Pickard A.L. 2003. Hydrothermal and ressedimented origins of the precursor sediments to banded iron formation: sedimentological evidence from the Early Paleoproterozoic Brockman Supersequence of Western Australia. *Sedimentology*, 50: 979-1011.

- Krymsky R.S., Macambira J.B., Macambira M.J.B. 2002. Geocronologia U-Pb em zircão de rochas vulcânicas da Formação Carajás, Estado do Pará. In: Simpósio Sobre Vulcanismo e Ambientes Associados, 2, Belém, Anais...Belém, p.41
- Krymsky R.S., Macambira M.J.B., Lafon J.M., Estumano G.S. 2007. Uranium-lead dating method at the Pará-Iso isotope geology laboratory, UFPA, Belém - Brazil. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 79(1): 115-128.
- LASA Prospecções S/A. 2011. Projeto Aerogeofísico Tucuruí - Relatório Final do Levantamento e Processamento dos Dados Magnetométricos e Gamaespectrométricos - Volume 1, Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro.
- LASA Prospecções S/A. 2015. Projeto Aerogeofísico Oeste Carajás - Relatório Final do Levantamento e Processamento dos Dados Magnetométricos e Gamaespectrométricos - Volume 1, Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro.
- Lascelles D.F. 2007. Black smokers and density currents: A uniformitarian model for the genesis of banded iron-formations. *Ore Geology Reviews*, 32: 381-411.
- Lepp H. and Goldich S.S. 1964. Origin of Precambrian Iron Formations. *Econ. Geol.*, 59: 1025-1060.
- Li W., Beard B.L., Johnson C.M. 2015. Biologically recycled continental iron is a major component in BIF. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 6 p.
- Lima F.D. and Pinheiro R.V.L. 2001. Formação Gorotire: Considerações Sobre uma Unidade Siliciclástica Particular da Serra dos Carajás - PA. In: Reis N.J. e Monteiro M.A.S. (orgs.) - Contribuições à Geologia da Amazônia, 1. Manaus, SBG/NO, 2: 201-224.
- Lindenmayer Z.G., Teixeira J.B.G. 1999. Ore Genesis at the Salobo Copper Deposit, Serra dos Carajás. In: Silva M.G., Misi A. (eds.) - Base Metal Deposits of Brazil. Belo Horizonte, MME/CPRM/DNPM, 33-43 p.
- Lindenmayer Z.G., Laux J.H., Teixeira J.B.G., 2001. Considerações sobre a origem das formações ferríferas da Formação Carajás, Serra dos Carajás. *Rev. Bras. de Geoc.*, 31: 21-28.
- Lindenmayer Z.G., Fleck A., Gomes C.H., Santos A.B.S., Caron R., Paula F.C., Laux J.H., Pimentel M.M., Sardinha A.S. 2005. Caracterização geológica do Alvo Estrela (Cu-Au), Serra dos Carajás, Pará In: Caracterização de Depósitos Mineraiis em Distritos Mineiros da Amazônia. DNPM, CT-Mineral / FINEP, ADIMB, CD-ROM, 2005, cap. IV, 1, 137-205.
- Lobato L.M., Rosière C.A., Baars F.J., Figueiredo e Silva R.C., Zucchetti M., Rios F.J., Seoane J.C.S., Pimentel, M., Lindenmayer Z.G., Mendes G.E., Maciel A.L. 2004. Timing of hydrothermal iron mineralisation, Carajás Province, PA. In: Simp. Bras. de Expl. Min., Ouro Preto, ADIMB, CD-ROM.
- Lobato L.M., Rosière C.A., Figueiredo e Silva R.C., Zucchetti M., Baars F.J., Seoane J.C.S., Rios F.J., Pimentel M., Mendes G.E., Monteiro A.M. 2005. A mineralização hidrotermal de ferro da Província Mineral de Carajás - controle estrutural e contexto na evolução metalogenética da Província. In: Marini J.O., Queiróz E.T., Ramos W.B. (eds.) - Caracterização de distritos mineiros da Amazônia. DNPM-CT-Mineral-ADIMB, 25-92.
- Lobato, L.M., Figueiredo e Silva, R.C., Hagemann, S., Thorne, W., Zucchetti, M., 2008, Hypogene alteration associated with high-grade BIF-related iron ore: *Reviews in Economic Geology*, 15:107-128.
- Ludwig K.R. 2002. SQUID: Berkely Geochronology Center Special Publication 2, 19p.
- Ludwig K.R. 2012. ISOPLOT 3.75, a geochronological toolkit for Microsoft Excel: Berkeley Geochronology Center Special Publication, 75p.
- Macambira J.B. 2003. O ambiente deposicional da Formação Carajás e uma proposta de modelo evolutivo para a Bacia Grão Pará. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Belém, 217p

- Macambira M.J.B. e Lancelot J.R., 1996. Time constraints for the formation of the Archean Rio Maria crust, Southeastern Amazonian Craton, Brazil. *International Geology Review*, 38: 1134-1142.
- Macambira J.B., Schrank A. 2002. Químico-estratigrafia e evolução dos jaspilitos da Formação Carajás- PA. *Rev. Bras. Geoc.*, 32(4): 567-578.
- Macambira J.B. e Silva V.F. 1995. Estudo Petrológico, Mineralógico e Caracterização das Estruturas Sedimentares e Diagenéticas Preservadas na Formação Carajás, Estado do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, Série Ciências da Terra*, 7:363-387
- Macambira E.M.B., Tassinari C.C.G., 1998. Estudos Sm/Nd ano complexo máfico-ultramáfico da Serra da Onça - sul do Pará: implicações geocronológicas e geotectônicas. In: *Congr. Bras. de Geol.*, 40, Belo Horizonte. *Anais... Belo Horizonte*, SBG-MG, 463p.
- Macambira E.M.B., Vale A.G. 1997. PLGB - Programa Grande Carajás - Folha São Félix do Xingu (SB.22-Y-B), Estado do Pará. Escala 1:250.000. Mapas, Brasília. DNPM/CPRM, 344 p.il
- Macambira J.B., Ramos J.F.F., Assis J.F.P., Figueiras A.J.M. 1990. Projeto Serra Norte. Conv. Seplan/DOCEGEO/UFPa. Projeto Pojuca. Convênio DNPM/DOCEGEO/UFPa. Relatório Final. 150p.
- Macambira J.B., Macambira M.J.B., Scheller T., Gomes A.C.B. 1996. Geocronologia Pb/Pb e tipologia de zircões de rochas vulcânicas da Formação Carajás-Pará: indicador da idade dos BIFs. In: *Congr. Bras. Geol.*, 39, Salvador, SBG, *Anais... Salvador*, 6: 516-519.
- Macambira M.J.B., Vasquez M.L., Silva D.C.C., Galarza M.A., Barros C.E.M., Camelo J.F. 2009. Crustal growth of the central-eastern Paleoproterozoic domain, SW Amazonian craton: Juvenile accretion vs. reworking. *Journal of South American Earth Sciences* 27:235-246.
- Macambira M.J.B., Barros C.E.M., Silva D.C.C., Santos M.C.C. 2001. Novos dados geológicos e geocronológicos para a região ao norte da Província de Carajás, evidências para o estabelecimento do limite Arqueano-Paleoproterozoico no sudeste do Cráton Amazônico. In: *Simp. de Geol. da Amaz.*, 7, Belém. *Anais...Belém*, SBG, CD-ROM.
- Macambira E.M.B., Ricci P. dos S.F., Anjos G.C. dos, 2014. Programa Geologia do Brasil - Repartimento - SB.22-X-A Estado do Pará - Carta Geológica Belém: CPRM, 2015, 1 mapa colorido, Escala 1:250.000
- Macambira J.B., Macambira M.J.B., Scheller T., Gomes A.C.B. 1996. Geocronologia Pb/Pb e tipologia de zircões de rochas vulcânicas da Formação Carajás-Pará: indicador da idade dos BIFs. In: *Congr. Bras. Geol.*, 39, Salvador, SBG, *Anais... Salvador*, 6: 516-519.
- Machado N., Lindemayer Z., Krogh T.E., Lindemayer D. 1991. U-Pb geochronology of Archean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon shield, Brazil. *Precambrian Research*, 49: 329-354.
- Machado N., Lindemayer Z., Krogh T.E., Lindemayer D. 1991. U-Pb geochronology of Archean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon shield, Brazil. *Precambrian Research*, 49: 329-354.
- Martins P.L.G. 2017. Petrologia e geoquímica dos basaltos da Formação Paraupébas: Implicações para o ambiente tectônico da Bacia Grão Pará, Província de Carajás. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 102p.
- Meireles E.M., Hirata W.K., Amaral A.F., Medeiros Filho C.A., Gato W.C. 1984. Geologia das Folhas Carajás e Rio Verde, Província Mineral de Carajás, Estado do Pará. In: *Congr. Bras. Geol.*, 33, Rio de Janeiro, *Anais...Rio de Janeiro*, SBG, 33(5):2164-2174.
- Meirelles M.R. e Dardenne M.A. 1991. Vulcanismo basáltico de afinidade shoshonítica em ambiente de arco arqueano, Grupo Grão Pará, Serra dos Carajás, PA. *Rev. Bras. de Geoc.*, 21: 41-50.
- Melo G.H.C de. 2014. Evolução temporal do depósito de óxido de ferro-cobre-ouro de Salobo, Província Carajás. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 81 pp.
- Melo G.H.C. de, Monteiro L.V.S, Xavier R.P., Santiago E.S.B., Santos A.F.F., Torres A., Aires B. 2013. A new outlook on the giant Salobo IOCG deposit: a mesoarchean basement hosted deposit,

- Carajás Province. In: Simp. Geol. Amaz., 13, Belém. Resumos Expandidos...Belém SBG-NO, pp. 1052-1055.
- Moreto C.P.N., Monteiro L.V.S., Xavier R.P., Creaser R.A., DuFrane S.A., Tassinari C.C.G., Sato K., Kemp A.I.S., Amaral W.S. 2015b. Neoproterozoic and paleoproterozoic iron oxide-copper-gold events at the Sossego Deposit, Carajás Province, Brazil: Re-Os and U-Pb geochronological evidence. *Econ. Geol.* 110: 809-835.
- Morris R.C. 1993. Genetic modelling for banded iron-formation of the Hamersley Group, Pilbara Craton, Western Australia. *Precambrian Research*, 60(1-4): 243-286.
- Moreto C.P.N. 2013. Geocronologia U-Pb e Re-Os aplicada à evolução metalogenética do Cinturão Sul do Cobre da Província Mineral de Carajás. Tese de Doutorado, Universidade de Campinas, 216 p.
- Moreto C.P.N., Monteiro L.V.S., Xavier R.P., Creaser R.A., DuFrane A., Melo G.H.C., Delinardo Silva M.A., Tassinari C.C.G., Sato K., 2015a. Timing of multiple hydrothermal events in the iron oxide copper gold deposits of the Southern Copper Belt, Carajás Province, Brazil. *Mineralium Deposita*, 50: 517-546.
- Morris R.C. 1993. Genetic modelling for banded iron-formation of the Hamersley Group, Pilbara Craton, Western Australia. *Precambrian Research*, 60(1-4): 243-286.
- Morris R.C. 2002. Genesis of high-grade orebodies of the Hamersley province, Western Australia - a discussion. *Economic Geology*, 97: 177-178.
- Mougeot R., Respaut J.P., Briquet L., Ledru P., Milesi J.P., Marcoux E., Macambira, M.J.B., Huhn S.B. 1996a. Geochronological constrains for the age of the Águas Claras Formation (Carajás Province, Para, Brazil). 39º Congresso Brasileiro de Geologia, Salvador, Anais, SBG, Vol 6, pp. 579-581.
- Mougeot R., Respaut J.P., Briquet L., Ledru P., Milesi J.P., Macambira M.J.B., Huhn S.B. 1996a. Geochronological constrains for the age of the Águas Claras Formation (Carajás Province, Pará, Brazil). In: Cong. Bras. de Geol., 39, Salvador. Anais...Salvador, SBG. 6: 579-581.
- Mougeot R. 1996. Etude de la limite Archéen-Protérozoïque et des minéralisations Au,+U associées : exemples des régions de Jacobina (Etat de Bahia, Brésil) et de Carajas (Etat de Para, Brésil). Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, Montpellier, France, 310p.
- Nakada R., Takahashi Y. Tanimizu M. 2013. Isotopic and speciation study on cerium during its solid-water distribution with implication for Ce stable isotope as a paleo-redox proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 103: 49-62.
- Neves A.P. e Vale A.G. 1999. Carta Geológica - Folha Redenção - SC.22-X-A, Estado do Pará, escala 1:250.000. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM, 1999
- Nogueira, A.C.R. 1995. Análise faciológica e aspectos estruturais da Formação Águas Claras, região central da Serra dos Carajás-PA. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, Belém, 168p.
- Oliveira J.R., Silva Neto C.S., Costa E.J.S. 1994. Serra Pelada - Folha SB.22.X.C. Estado do Pará, escala 1:250.000. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, 220 p.
- Oliveira J.K.M. de. 2002. Caracterização estrutural da borda sudeste do Sistema transcorrente Carajás com ênfase nas rochas do terreno granítico-gnáissico. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará, 157 pp.
- Olszewski W.J., Wirth K.R., Gibbs A.K., Gaudette H.E. 1989. The age, origin, and tectonics of the Grao Para Group and associated rocks, Serra dos Carajas, Brazil: Archean continental volcanism and rifting. *Precambrian Research* 42, 229-254.
- Parada J.M., Forman J.M.S., Ferreira J.P.R., Leal J.F. 1966. Pesquisas Minerais no Estado do Pará. Bol. Do DNPM, nº 235, 44p.
- Pavlov A.A. e Kasting J.F. 2002. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology*, 2: 27-41.

- Pearce J.A. e Cann J.R. 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth and Planetary Science Letters*, 19: 290-300.
- Pereira R.M.P., Rosière C. A., Santos J. O. S., Lobato L. M., Figueiredo e Silva R. C., McNaughton N. J. 2009. Unidade Caninana: Sequência clástica Paleoproterozoica revelada por datação U-Pb em zircões detríticos da Província Mineral de Carajás. In: XI Simp. de Geol. da Amaz., 11, Manaus, 2009
- Pessoa M.R., Andrade A.F.D., Nascimento J.O. dos, Santos J.O.S., Oliveira J.R.D., Lopes R. dos C., Prazeres, W.V., 1977. Projeto Jamanxim, vol. 8. DNPM/CPRM, Manaus.
- Pickard A.L., Barley M.E., Krapež B. 2004. Deep-marine depositional setting of banded iron formation: sedimentological evidence from interbedded clastic sedimentary rocks in the early Paleoproterozoic Dales Gorge Member of Western Australia. *Sedimentary Geology*, 170(1-2): 37-62.
- Pidgeon R.T., Macambira M.J.B., Lafon J.M. 2000. Th-U-Pb isotopic systems and internal structures of complex zircons from an enderbite from the Pium Complex, Carajás 108 Province, Brazil: evidence for the ages of granulite facies metamorphism and the protolith of the enderbite. *Chemical Geology*, 166: 159-171.
- Pinheiro R.V. e Holdsworth R.E. 1997. Reactivation of Archaean strike-slip fault systems, Amazon region, Brazil. *Journal of the Geological Society, London*, 154: 99-103.
- Pirajno F. e Santosh M. 2015. Mantle plumes, supercontinents, intracontinental rifting and mineral systems. *Precambrian Research*, 259 (2015): 243-261
- Planavsky, N.; Bekker, A.; Rouxel, O.J.; Kamber, B.; Hofmann, A.; Knudsen, A.; Lyons, T.W. 2010a. Rare earth element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: new perspectives on the significance and mechanisms of deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74(22): 6387-6405.
- Posth N.R., Köhler I., Swanner E.D., Schröder C., Wellmann E., Binder B., Konhauser K.O., Neumann U., Berthold C., Nowak M., Kappler A. 2013a. Simulating Precambrian banded iron formation diagenesis. *Chemical Geology* 362: 66-73.
- Pufahl P.K., Hiatt E.E. 2012. Oxygenation of the Earth's atmosphere-ocean system: A review of physical and chemical sedimentologic responses. *Marine and Petroleum Geology*, 32: 1-20.
- Ramos J.R.A. 1955. Reconhecimento geológico do alto Rio Fresco, Estado do Pará, Rel. Anual /diretor, 1954, Rio de Janeiro, 32-45pp.
- Rasmussen B., Meier D.B., Krapež B., Muhling J.R. 2013. Iron silicate microgranules as precursor sediments to 2.5-billion-year old banded iron formations. *Geology*, 41(4): 435-438
- Raudsepp M.J. 2012. Late Archean oceans: A laboratory model of oxygen o.ses. University of Western Ontario - Electronic Thesis and Dissertation Repository. Paper 728, 173 p.
- Ronzé P.C., Soares A.D.V., Santos M.G.S., Barreira C.F. 2000. Alemão copper-gold (U-REE) deposit, Carajás, Brazil. In: Porter TM (ed.) - Hydrothermal iron oxide copper-gold & related deposits: a global perspective. Australian Mineral Foundation, Adelaide, 191-202 pp.
- Rosa W.D. 2014. Complexos acamadados da Serra da Onça e Serra do Puma: geologia e petrologia de duas intrusões máfico-ultramáficas com sequência de cristalização distinta na província arqueana de Carajás, Brasil. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília- DF, 65 p.
- Sampaio G.M.S. e Enzweiler J. 2015. New ICP-MS Results for Trace Elements in Five Iron-Formation Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(1): 105-119, doi: 10.1111/j.1751-908X.2014.00293.x
- Santos R.D., Galarza M.A., Oliveira D.C. de. 2013. Caracterização geológica, geoquímica e geocronológica das rochas do Diopsídio-Norito Pium, Província Carajás. In: Simp. de Geol. da Amaz., 13, Belém. Resumos Expandidos... Belém, SBG, 1: 1090-1093.
- Santos A. dos; Pena Filho J.I.C. 2000. Xinguara. Folha SB.22-Z-C: Estado do Pará. Escala 1:250.000. Rio de Janeiro: CPRM, 2000. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil.

- Santos J.O.S. 2003. Geotectônica dos Escudos das Guianas e Brasil-Central. In: Bizzi L.A., Schobbenhaus C., Vidotti R.M. e Gonçalves J.H. (eds) - Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil., CPRM, Brasília, 169-226 pp.
- Sardinha A.S., Barros C.E.M., Krymsky R. 2006. Geology, geochemistry and U-Pb geochronology of the Archean (2.74 Ga) Serra do Rabo granite stocks, Carajás Metallogenic Province, northern Brazil. *J. S. Am. Earth Sci.*, 20: 327-339.
- Schwarz M.R. 2010. Depósito de cobre e zinco de Pojuca Corpo Quatro, mineralização tipo VMS na Província Mineral de Carajás, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 80 p.
- Sessions A.L., Doughty D.M., Welander P.V., Summons R.E., Newman D.K. 2009. The Continuing Puzzle of the Great Oxidation Event. *Current Biology*, 19(14): 567-574.
- Sholkovitz, E.R., Landing, W.M., Lewis, B.L., 1994. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1567-1579. doi:10.1016/0016-7037(94)90559-2
- Siepierski L. e Ferreira Filho C.F. 2016. Spinifex-textured komatiites in the south border of the Carajás ridge, Selva Greenstone belt, Carajás Province, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 66:41-55.
- Silva C.M.G. e Villas R.N. 1998. The Águas Claras Cu-sulfides  $\pm$  Au deposit, Carajás region, Pará, Brazil: geological setting, wallrock alteration and mineralizing fluids. *Rev. Bras. Geociênc.* 28: 331-334.
- Silva G.G., Lima M.I.C., Andrade A.R.F., ISSLER R.S., Guimarães G. 1974. Geologia da Folha SB.22 Araguaia e parte da SC.22 Tocantins. Rio de Janeiro. Projeto RADAMBRASIL. Levantamento de Recursos Naturais. DNPM-MME. v. 4, p. 1-143.
- SIVAM/SIPAM. 2006. SAR-SIPAM - Synthetic Aperture Radar - Sistema de Proteção da Amazônia. Missão Terra do Meio. Acervo do Serviço Geológico do Brasil (CPRM).
- Spier C.A., Oliveira S.M.B. de, Sial A.N., Rios F.J. 2007. Geochemistry and genesis of the banded iron formations of the Cauê Formation, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research*, 152:170-206
- Soares A.D.V. et al. 1988. Geologia regional das cabeceiras do Igarapé Aquiri, extremo W da Província Mineral de Carajás, PA. In: Cong. Bras. de Geol. 35, Belém. Anexos... Belém, 6: 2704-2712.
- Souza S.R.B., Macambira M.J.B., Sheller T., 1996. Novos dados geocronológicos para os granitos deformados do Rio Itacaiúnas (Serra dos Carajás, PA); implicações estratigráficas. In: Simp. de Geol. da Amaz., 5, Belém, Anais...Belém, SBG-NO, 380-383.
- Souza Z.S., Potrel H., Lafon J.M., Althof, F.J., Pimentel M.M., Dall'Agnol R., e Oliveira C.G. 2001. Nd, Pb and Sr isotopes of the identidade belt, an Archean greenstone belt of the Rio Maria region (Carajás Province, Brazil): implications for the archaean geodynamic evolution of the Amazonian craton. *Precambrian Research*, 109: 293-315.
- Souza Z.S.; Santos A.B.S.; Ledsham E.J.; Huhn S.R.B.; Gato W.C. 1988. Feições geológicas e estruturais do "greenstone belt" de Identidade, região de Xinguara - Rio Maria, Sul do Pará. In: Congr. Bras. Geol., 35. Belém, 1988. Anais...Belém, SBG. 3(4): 1453-1467.
- Souza Z.S., Dall'Agnoll R., Althoff F.J., Leite A.A.S., Barros C.E.M. 1996. Carajás Mineral Province: geological, geochronological and tectonic constrasts on the Archean evolution of the Rio Maria Granite-Greenstone Terrain and the Carajás block. In: Symposium on Archean Terranes of South America Plataform, Extended Abstracts...Brasília. 1: 31-32.
- Suíta M.T.F., Nilson A.A. 1988. Geologia do complexo máfico-ultramáfico Luanga (Província de Carajás, Pará) e das unidades encaixantes. In: Cong. Bras. Geol., 35, Belém. Anais...Belém, SBG, 6: 2813-2823.



- Suszczynski E. 1972. A origem vulcânica do minério de ferro primário da serra dos Carajás, estado do Pará, região Amazônica. In: Cong. Bras. Geol., 26, Belém, Anais...Belém, SBG-NO, 1: 103-120. Jjn
- Tallarico F.H. B., Oiveira C.G. de, Figueiredo B.R. 2000. The Igarapé Bahia Cu-Au Mineralization, Carajás Province. *Revista Brasileira de Geociências*, 30(2): 230-233.
- Tallarico F.H.B., Figueiredo B.R., Groves D.I., Kositcin N., McNaughton N.J., Fletcher I.R., Rego J.L. 2005. Geology and SHRIMP U-Pb geochronology of the Igarapé Bahia deposit, Carajás copper-gold belt, Brazil: an Archean (2.57 Ga) example of iron-oxide Cu-Au-(U- REE) mineralization. *Econ. Geol.* 100: 7-28.
- Tallarico F.H.B. 2003. O cinturão cupro-aurífero de Carajás, Brasil. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 210 p.
- Tassinari C.C.G. e Macambira M.J.B. 2004. A evolução tectônica do Craton Amazônico. In: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C.D.R., Brito Neves B.B. (eds.) - *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques Almeida*. São Paulo, Beca, 471-485.
- Tassinari C.C.G. e Macambira M.J.B. 1999. Geochronological Provinces of the Amazonian Craton. *Episodes*, 22(3): 174-182.
- Tassinari C.C.G. 1996. O mapa geocronológico do Cráton Amazônico no Brasil: revisão dos dados isotópicos. Tese de Livre Docência, IG-USP, 139 p.
- Tavares F.M. e Silva C. M.G. 2013. Programa Geologia do Brasil - PGB, Serra Pelada - SB.22-X-C-VI, Estado do Pará - Carta Geológica. Belém: CPRM, 2013, 1 mapa colorido, Escala 1:100.000.
- Tavares F.M.; Silva C.M.G. da. 2012. SB.22-X-C-VI - Folha Serra Pelada: carta geológica - escala 1:100.000. Belém: CPRM, 2013. 1 mapa, color. Escala 1:100.000.
- Tavares F. M. 2014. Programa Geologia do Brasil - PGB, Rio Verde - SB.22-Z-A-III, Estado do Pará - Carta Geológica. Belém: CPRM, 2014, 1 mapa colorido, Escala 1:100.000
- Tavares F.M. 2015. Evolução Geotectônica do nordeste da Província de Carajás. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 111 pp.
- Tavares F.M., Trouw R.A.J., Silva C.M.G., Justo A.P., Oliveira J.K.M. 2018. The multistage tectonic evolution of the northeastern Carajás Province, Amazonian Craton, Brazil: Revealing complex structural patterns. *Journal of South American Earth Sciences*, 88: 238–252.
- Taylor K.G. and Konhauser K.O. 2011. Iron in Earth Surface Systems: A Major Player in Chemical and Biological Processes. *Elements*, 7: 83-88.
- Tazava E. e Oliveira C.G. 2000. The Igarapé Bahia Au-Cu-(REE-U) deposit, Carajás, Brazil. In: Porter TM (ed.) - *Hydrothermal iron oxide copper-gold & related deposits: a global perspective*. Australian Mineral Foundation, Adelaide, 203-212 pp.
- Teixeira N.A., Matos F.M.V., Ganade C.E., Klein E.L., Dreher A.M., Tavares F.M., Campos L.D., Porto F. 2015. Carajás and Tapajós Mineral Provinces: Cratonic and Pericratonic Lithosphere Keel Metallogeny. In: *Simp. de Geol. da Amaz.*, 14, Marabá, SBG. Resumos Expandidos...Marabá, PA. CD-ROM, ST7
- Teixeira N.A., Freitas-Silva F.H., Corrêa C.R.A., Rosa W.D., Oliveira J.K.M. de, Rosendo O.S.C., Pinheiro Jr. V. 2009. Evolução geológica e mineralizações primárias da Província Mineral de Carajás. In: *III Simp. Bras. de Metalog...* Gramado, RS. CD-ROM.
- Teixeira J.B.G. 1994. Geochemistry, petrology, and tectonic setting of archean basaltic and dioritic rocks from the N4 Iron deposit, Serra dos Carajás, Pará, Brazil. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 161p.
- Tolbert G.E., Santos B.A. dos, Almeida E.B. de, Ritter J.E. 1968. Recente descoberta de ocorrência de minério de ferro no estado do Pará. Brasil. *Mineração e Metalurgia*, Rio de Janeiro, 48(288): 253-256.

- Tolbert G.E., Tremaine J.W., Melcher G.C., Gomes C.B., 1971. The Recently Discovered Serra dos Carajás Iron Deposits, Northern Brazil. *Econ. Geol.*, 66: 985-994.
- Trendall A.F. 1983. Introduction. In: A.F. Trendall and R.C. Morris (eds). *Iron-formation facts and problems*. Elsevier, Amsterdam, 1-12.
- Trendall A.F., Blockley J.G. The iron formations of the Precambrian Hamersley Group, Western Australia. *Geological Survey of Western Australia Bulletin* 1970, 119: 1-366.
- Trendall A.F., Basei M.A.S., DeLaeter J.R., Nelson D.R. 1998. SHRIMP zircon U-Pb constraints on the age of the Carajás formation, Grão Pará group, Amazon Craton. *Journal of South American Earth Sciences*, 11:265-277.
- Trendall A.F. 1973. Varve cycles in the Weeli Wolli Formation of the Precambrian Hamersley Group, Western Australia. *Econ. Geol.* 68: 1089-1097.
- VALE S.A. 2014. Caracterização das Formações Ferríferas Bandadas de Carajás, Pará, Brasil. Relatório Executivo Interno, Gerência de Prospecção de Ferrosos, Projeto Inventário Brasil (2014).
- Vasconcelos P. M. 1996. Paleoclimas e evolução geomorfológica da região de Carajás: evidência geoquímica e geocronológica. In: *Simp. Geol. Amaz.*, 5. Belém SBG-NO, Anais..., 26-30.
- Vasquez L.V., Rosa-Costa L.R., Silva C.G., Ricci P.F., Barbosa J.O., Klein E.L., Lopes E.S., Macambira E.B., Chaves C.L., Carvalho J.M., Oliveira J.G., Anjos G.C., Silva H.R., 2008. *Geologia e Recursos Minerais do Estado do Pará: Sistema de Informações Geográficas - SIG: texto explicativo dos mapas Geológico e Tectônico e de Recursos Minerais do Estado do Pará*, 328p.
- Viehmann S., Bau M., Hoffmann J.E., Münker C. 2015a. Geochemistry of the Krivoy Rog Banded Iron Formation, Ukraine, and the impact of peak episodes of increased global magmatic activity on the trace element composition of Precambrian seawater. *Precamb. Res.*, 270: 165-180.
- Viehmann S., Hoffmann J.E., Münker C., Bau M., 2014. Decoupled Hf-Nd isotopes in Neoproterozoic seawater reveal weathering of emerged continents. *Geology* 42:115-118.
- Walker J.C.G. e Zahnle K.J. 1986. Lunar nodal tide and distance to the Moon during the Precambrian. *Nature*, 320(6063): 600-602.
- Wirth K.R., Gibbs A.K., Olszewski W.J. 1986. U-Pb ages of zircons from the Grão-Pará group and Serra dos Carajás granite, Pará, Brazil. *Rev. Bras. de Geoc.*, 16:195-200.
- Zucchetti M. 2007. Rochas Máficas do Grupo Grão Pará e sua Relação com a Mineralização de Ferro dos Depósitos N4 e N5, Carajás, PA. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências. Universidade Federal de Minas Gerais, 165p.



## ANEXO 1 - GEOLOGIA REGIONAL

### 1. Litoestratigrafia das Sequências Supracrustais da PMC

A evolução das principais propostas litoestratigráficas referentes às sequências supracrustais dos domínios Rio Maria (Supergrupo Andorinhas), Carajás (Supergrupo Itacaiúnas) e das sequências cobertura superiores (Formação Águas Claras/Rio Fresco/Gorotire/Unidade Caninana) são apresentadas a seguir.

Na PMC, o conjunto de rochas supracrustais hospedeiras de IF foi gerado do Meso ao Neoarqueano, e possivelmente Paleoproterozoico. As IF da PMC podem ser divididas em dois conjuntos principais: *i*) IF hospedadas em *Greenstone Belts* mesoarqueanos do Supergrupo Andorinhas (inclusive Grupo Rio Novo); e *ii*) BIF hospedadas em sequências metavulcanossedimentares neoarqueanas dos grupos Igarapé Pojuca, Igarapé Salobo, Grão Pará, Igarapé Bahia, Aquiri, São Sebastião e São Félix (Supergrupo Itacaiúnas). As sequências supracrustais de cobertura (Formação Águas Claras/ Rio Fresco/Gorotire/Unidade Caninana) marcam o limite cronoestratigráfico mínimo para as condições paleoambientais propícias à deposição de BIF na província.

#### 1.1. *Greenstone Belts* Mesoarqueanos (Supergrupo Andorinhas)

Os *greenstone belts* do sul do Pará (Cordeiro e Saueressig, 1980; Cordeiro, 1982; Hirata, et al., 1982; Huhn et al., 1986, 1988; Souza et al., 1988; Araújo e Maia, 1991) correspondem a sequências vulcanossedimentares individuais, metamorfisadas em condições de fácies xisto-verde a anfíbolito (Souza et al. 1996, 2001), geralmente como estreitas faixas alongadas na direção E-W. Trata-se de metakomatiítos com textura *spinifex* na base, seguidos por metabasitos com *pillow*-lavas e rochas meta-vulcânicas intermediárias a ácidas no topo; além de metassedimentos terrígenos e vulcano-exalativos (BIF) intercalados no empilhamento.

Localizados no Domínio Rio Maria, os *greenstone belts* de Sapucaia, Identidade, Lagoa Seca, Babaçu, Seringa, Pedra Preta e Tucumã foram agrupados no Supergrupo Andorinhas e Serra do Inajá por DOCEGEO (1988), assim como a Sequência Rio Novo, definida por Hirata et al. (1982) na região da Serra do Sereno, no Domínio Carajás, como anfíbolitos, xistos, metagrauvas, rochas metavulcânicas tholeiíticas e gabros.

Dentre as idades obtidas em rochas das sequências *greenstone belts* destacam-se: *i*) Grupo Tucumã -  $2868 \pm 8$  Ma (Pb-Pb, Zircão) em rocha vulcânica félsica do topo da sequência *greenstone belt* (Avelar et al, 1999); *ii*) Grupo Lagoa Seca -  $2904 \pm 29/-21$ Ma (U-Pb, Zircão) em metariorodacito (Macambira e Lancelot, 1996); e idades de *iii*) Grupo Rio Novo:  $2747 \pm 120$  Ma (Pb-Pb, Reis et al., 2001) e  $2840 \pm 90$  Ma (isócrona, fechamento do sistema Ar-Ar em Tremolita, Tavares, 2015). Além destas, idade  $2968 \pm 15$  Ma (U-Pb, Zircão) foi obtida em rocha metavulcânica ácida hospedeira da mineralização IOCG do depósito Sossego (Moreto, 2013).

A rocha metavulcânica mesoarqueana do depósito do Sossego ocorre em meio ao *trend* ENE-WSW, a sul da Serra dos Carajás. Neste *trend*, foram identificados basaltos com *pillow*

lavas do depósito 118 (*Oliveira, 2002*) e duas ocorrências de derrames meta-ultramáficos com textura spinifex, em torno de 35 km uma da outra: *i*) contato sul com depósito de Fe do S16 (*Justo et al., 2015a*); *ii*) prospecto Selva de Cu-Au da Vale (*Siepierski e Ferreira Filho, 2016*).

As sequências tipo *greenstone* imediatamente a sul da Serra dos Carajás foram conjuntamente inseridas no Grupo Sequeirinho, seguindo nomenclatura informal para *greenstone belts* mapeados nesta região, utilizada por equipe de geólogos da Vale (*Justo, 2014; Tavares, 2015*). O Grupo Sequeirinho foi desmembrado do Grupo Sapucaia de *Araújo e Maia (1991)*, por este ser considerado restrito ao Domínio Rio Maria de *Santos (2003)*. *Siepierski e Ferreira Filho (2016)* denominaram *Greenstone Belt Selva* a típica sequência *greenstone* aflorante no prospecto homônimo.

No mapa geológico simplificado, proposto para o atual estágio de desenvolvimento do trabalho (Fig. 1), apenas o Grupo Rio Novo foi individualizado, e demais sequências *greenstone* mesoarqueanas permaneceram indiferenciadas.

## *1.2. Sequências Meta-vulcanossedimentares Neoarqueanas a Paleoproterozoicas (Supergrupo Itacaiúnas)*

As sequências meta-vulcanossedimentares neoarqueanas correspondem ao preenchimento sedimentar da Bacia Carajás. Instalada sobre embasamento mesoarqueano, esta bacia apresenta eixo longitudinal EW com cerca 350 km por 100 km de largura. *DOCEGEO (1988)* interpretou as sequências até então individualizadas nos grupos Igarapé Pojuca, Igarapé Salobo, Grão Pará, Igarapé Bahia e Buritirama, como parte da evolução de um único supergrupo, denominado Supergrupo Itacaiúnas. Mapeamento geológico atualmente em execução pela CPRM está embasando a correlação de todas estas sequências vulcanossedimentares no Supergrupo Itacaiúnas, não só conforme inicialmente concebido por *DOCEGEO (1988)* para a porção oriental do Domínio Carajás, mas também inserindo neste supergrupo as rochas supracrustais das porções setentrional (Grupo Buritirama) e ocidental do domínio, referentes aos grupos Aquiri, São Sebastião e São Félix. As rochas supracrustais do Supergrupo Itacaiúnas apresentam condições metamórficas geralmente baixas a anquimetamórficas, localmente com assembleias de minerais de fácies anfíbolito (eg. Grupo Salobo/Pojuca).

### *1.2.1. Grupo Igarapé Salobo*

O Grupo Igarapé Salobo ocorre em faixa WNW de rochas meta-vulcanossedimentares localizada na região do depósito de Cu-Au do Salobo. *Farias e Saueressig (1982)* descreveram na área do depósito, um pacote de xistos intercalado a duas unidades de gnaisses. *Hirata et al. (1982)* denominaram esta sequência de rochas como Salobo-Pojuca atribuindo relações estratigráficas discordantes tanto na base, sobre o Complexo Xingu, quanto no topo, sob o Grupo Grão Pará. *DOCEGEO (1988)* formalizaram o empilhamento da sequência como Grupo Igarapé Salobo, definido pelo Gnaisse Cascata na base, seguido por xistos da Formação Três Alfa (xistos) e por intercalação de gnaisses, xistos e quartzitos da Formação Cinzento no topo.

Na ocasião, geólogos que trabalhavam na área do Salobo descreveram níveis descontínuos de BIF fácies óxidos, com espessuras inferiores a 30m, no contato entre os xistos da

Formação Três Alfa e demais metassedimentos da Formação Cinzento. Previamente denominada por *ironstones* (Hirata *et al.*, 1982), a porção mineralizada a Cu (Au-Mo) do pacote de xistos foi então interpretada como BIF fácies óxido-silicato, compostos por magnetita, anfibólitos da série cummingtonita-grunerita, almandina e fayalita. Meta-basaltos e meta-andesitos foram descritos em meio aos xistos interpretados como metassedimentos (DOCEGEO, 1988).

Segundo Machado *et al.* (1991) o pacote de anfibolitos, xistos, metagrauvas, quartzitos e BIF do Grupo Igarapé Salobo foi depositado entre 2,73-2,74 Ga. Lindenmayer e Teixeira (1999) observaram ação de metamorfismo sobre protólitos das rochas hospedeiras da mineralização de Cu-Au, a qual foi atribuída a processos hidrotermais. Para Melo *et al.* (2013) e Melo (2014) o Grupo Igarapé Salobo pode não ser uma sequência meta-vulcanossedimentar do Supergrupo Itacaiúnas, mas tratar-se de sequência de rochas infracrustais alteradas por hidrotermalismo associada à mineralização IOCG.

### 1.2.2. Grupo Igarapé Pojuca

O Grupo Igarapé Pojuca compreende estreita faixa de sequência meta-vulcanossedimentar alongada na direção N70W, com mergulhos entre 50NE e 60SW (Farias *et al.*, 1984). Apresenta contato tectônico com rochas do Complexo Xingu a NE; e a SW o contato ocorre por discordância angular com rochas da Formação Igarapé Azul (Macambira *et al.*, 1990). Localizada entre o platô N1 e o rio Itacaiúnas, a seção tipo foi definida no Igarapé Pojuca, afluente do Igarapé azul. Nesta área, ocorrem depósitos de Cu-Zn e Cu-Au-Mo em rochas metavulcânicas básicas a intermediárias (podendo conter associação mineral hidrotermal à cordierita-antofilita, angibólitos, sílica e biotita), anfibolitos, gnaisses, xistos variados, BIF e metacherts (DOCEGEO, 1988).

O Grupo Igarapé Pojuca foi subdividido em Formação Bueno na base, composta por BIF (fácies óxido, de ~40 m de espessura) e anfibolitos variados; seguida pela Formação Corpo 4, caracterizada por metassedimentos clasto-químicos (BIF fácies sulfeto e silicato, com grunerita e mineralização de Cu-Zn) rochas metavulcânicas básicas e intermediárias; com a Formação Gameleira no topo, correspondente à sequência de meta-arenitos e metassiltitos de grau metamórfico médio a baixo (DOCEGEO, 1987b, *apud* Macambira *et al.*, 1990). Machado *et al.* (1991) interpretou a idade do metamorfismo da unidade entre 2,74-2,73 Ma (U-Pb em Zircão).

Como previamente determinado por equipe de geólogos da Vale responsável pela pesquisa do Pólo Pojuca-Gameleira, Schwarz (2010) interpreta as mineralizações de Cu-Zn como singenéticas e relacionadas à fácies sulfeto dos BIF; e a mineralização Cu-Au-Mo adjacente (depósito Gameleira) como relacionada à remobilização tardia em padrão *stockwork*.

### 1.2.3. Grupo Grão Pará

O Grupo Grão Pará foi definido por CVRD/CMM (1972a) e Beiseigel *et al.* (1973) com uma unidade BIF (Formação Carajás) intercalada a rochas máficas de origem vulcânica, informal e respectivamente denominadas por sequências paleovulcânicas Inferior e Superior. Segundo

os autores, estas faixas de BIF e extratos paleovulcânicos delineavam flancos (Serra Norte e Serra Sul) de grande estrutura sinclinal regional.

Os autores supracitados consideraram a estruturação geral por eles proposta para a Serra dos Carajás, como chave para a litoestratigrafia da região. Gnaisses, anfibolitos e xistos encontrados ao norte e ao sul do sinclínório foram interpretados como o embasamento do Grupo Grão Pará. Já os sedimentos clásticos, predominantemente arenosos, localizados no interior do sinclínório, foram considerados mais jovens, suscitando dúvidas quanto à correlação com sedimentos análogos, externos à mega-estrutura sinclinal em questão.

*CVRD/CMM (1972a)* observaram que, embora obliterada, a continuidade oeste da estrutura do sinclínório é indicada por “um horizonte ferrífero contínuo, atravessando o Distrito Ferrífero desde a área de São Félix até a região a leste do Rio Itacaiúnas...” representada “...pela existência de longa crista de itabirito a oeste da Serra do Pium, que se prolonga até quase alcançar as clareiras de São Félix”.

As sequências meta-vulcanossedimentares da porção oeste da PMC, inseridas no Grupo Grão Pará por *Silva et al. (1974)*, foram redefinidas por Grupo Aquiri (*Soares et al. 1988*), Grupo São Sebastião e Grupo São Félix (*Macambira e Vale, 1997*), independentemente do horizonte ferrífero “pseudo-contínuo” destacado em *CVRD/CMM (1972a)*. A nova nomenclatura foi motivada pela descontinuidade espacial e pelos distintos arranjos estruturais apresentados por estas sequências em relação ao Grupo Pará.

#### 1.2.3.1. Formação Parauapebas

*Meireles et al. (1984)* denominaram a base do Grupo Grão Pará por Formação Parauapebas e identificaram riolitos associados a metabasitos de origem extrusiva e intrusiva, desde espilitos e metabasaltos com texturas miarolíticas, faneríticas finas a microporfíricas. Intervalo deposicional de 2,76 a 2,74 Ga foi estabelecido para a unidade por meio de diversas datações, predominantemente pelo U-Pb em zircão (*Gibbs et al., 1986; Wirth et al., 1986; Olszewski et al., 1989; Machado et al., 1991; Macambira et al., 1996; Trendall et al., 1998*).

#### 1.2.3.2. Formação Carajás

A Formação Carajás foi definida por *CVRD/CMM (1972a)* e *Beiseigel et al. (1973)* como itabiritos e seus produtos de alteração/intemperismo, correspondendo à unidade litológica geradora de todos os corpos de minério enriquecido na região da Serra dos Carajás. Os autores destacaram composição mineralógica simples (fácies óxido), constituída por quartzo, hematita, martita e subordinadamente magnetita; além da presença de microbandamento na maioria das vezes acompanhado por mesobandamento.

Sobre contato basal geralmente concordante, as BIF da Formação Carajás apresentam espessuras médias entre 200-250m na Serra Norte, 300m na Serra Sul e cerca de 100m na área de São Félix (*Beiseigel et al., 1973*). Intercalados à porção basal das BIF, *Beiseigel (1982)* destacou níveis argilosos como prováveis lentes de tufos básicos, indicativos da continuidade da atividade vulcânica, mesmo que subordinada, à sedimentação das BIF. Além destes, diques e soleiras de rochas máficas em meio às BIF sugerem um único ciclo vulcânico na gênese das unidades vulcânicas, inferior e superior.

Em estudo de BIF das serras norte e Sul, *Lindenmayer et al. (2001)* classificou os jaspilitos primários de Carajás como esferulíticos, tendo hematita como óxido de ferro principal. Os teores muito baixos de Al, Ti, Rb e K evidenciaram a ausência de contribuição terrígena. Altos conteúdos em Fe, homogeneidade composicional e presença quase constante das anomalias positivas de Eu, seriam sugestivas da atividade de fumarolas como fontes de fluidos hidrotermais. Para os autores, as BIF de Carajás possivelmente se depositaram em plataformas rasas e estáveis, possivelmente dentro da zona fótica, e sob influência de organismos fotossintéticos, durante longo período de transgressão marinha.

Em estudo químico-estratigráfico dos jaspilitos de Carajás, *Macambira e Schrank (2002)* sugerem deposição em plataforma submarina rasa, ampla e tectonicamente estável. Nesta, a base do pacote de BIF teria sido submetida a maior e mais irregular contribuição de fontes hidrotermais, sem aporte clástico, indicativos de sítio deposicional distante das regiões costeiras. O decréscimo da contribuição hidrotermal com o tempo foi interpretado pelo aumento dos teores de Si para o topo do pacote de BIF.

*Lobato et al. (2005)* destacam a distribuição descontínua das BIF do Grupo Grão Pará em meio às sequências meta-vulcanossedimentares. Os autores sugerem que as diversas unidades de litologias semelhantes (associação BIF / vulcânica) tenham sido depositadas em bacias vizinhas e de evolução levemente diacrônica, em provável ambiente de bacia de retro-arco.

O intervalo deposicional da Formação Carajás é estipulado entre 2750-2740 Ma, por idades U-Pb em zircão de lente quartzo-traquítica concordante ao acamamento da porção basal das BIF (*Gibbs et al., 1986; Wirth et al., 1986; Olszewski et al., 1989; Machado et al., 1991; Trendall et al., 1998; Krymsky et al., 2002 e 2007*). *Macambira et al. (1996)* atribuíram curto intervalo de tempo para deposição das formações Parauapebas e Carajás, estabelecendo idade de  $\sim 2757 \pm 18$  Ma para as BIF. Posteriormente, *Macambira (2003)* relacionou a deposição destas ao intervalo 2754-2744 Ma, durante período de quiescência vulcânica.

Com base na isócrona Sm-Nd fornecida por seis amostras de jaspilito coletadas no N4, N5 e N8 por *Lindenmayer et al. (2001)*, *Lobato et al. (2004)* e *Lobato et al. (2005)* sugerem para a formação dos jaspilitos da Serra Norte idade de  $2593 \pm 260$  Ma. Os autores consideram os jaspilitos como produto de exalações hidrotermais submarinas e o valor negativo (- 4,2) do parâmetro  $\epsilon_{Nd}(T)$  seriam indicativos de contaminação com crosta continental mais antiga. Na Serra Sul, folhelhos negros intercalados às BIF forneceram uma regressão Re-Os de  $2661 \pm 110$  Ma, e isótopos de Nd definiram idade entre 2.8-3.1Ga para a fonte do componente clástico evidenciada por isótopos de Mo nas amostras analisadas (*Cabral et al., 2013*).

### 1.2.3.3. Formação Igarapé Cigarra

A Formação Igarapé Cigarra foi definida por *Macambira et al. (1990)* na cabeceiras do igarapé homônimo, localizado próximo à confluência entre às estradas de acesso ao Granito Central e a PA-275. Esta unidade foi formalizada em substituição às designações informais de “Sequência Paleovulcânica Superior” (*CVRD/CMM, 1972ab*) e “Unidade Superior” (*Gibbs et al., 1986*). Faz contato transicional com as BIF da Formação Carajás, que diminuem em detrimento de rochas máficas, com intercalações de tufos e sedimentos clásticos para o topo.



*Macambira et al. (1990)* interpretam a Formação Cigarra como o final das manifestações vulcânicas, seguido por incremento da contribuição sedimentar no Grupo Grão Pará.

#### 1.2.3.4. Formação Igarapé Boa Sorte

A Formação Igarapé Boa Sorte foi definida por *Macambira et al. (1990)* como os sedimentos da jazida de Mn do Azul. Estes foram retirados da Formação Rio Fresco por *Figueiras et al. (1987)*, após *Gibbs et al. (1986)* sugerir serem sedimentos mais antigos, possivelmente constituindo o topo do Grupo Grão Pará. Trata-se de intercalações rítmicas de camadas centimétricas de siltitos carbonosos e oxidados, com níveis arenosos subordinados. As camadas apresentam estruturas maciças a finamente laminadas.

*Anderson et al. (1974)* definiram a sequência de sedimentos clásticos finos como depósitos lagunares rasos, gerados por subsidência em ambiente epicontinental. *Macambira et al. (1990)* corroboraram interpretação de ambiente lacustre para, com base em características: sequência litológica, área de ocorrência restrita, evidências de condicionamento tectônico, laminação rítmica, associação mineralógica pouco frequente e relação espacial com sequência fluvial discordante (Fm. Igarapé Azul). *Araújo e Maia (1991)* e *Nogueira (1995)*, posicionaram as rochas da Formação Igarapé Boa Sorte na Formação Águas Claras (*Araújo et al., 1988*). *Costa et al. (2005)* sugeriram que os sedimentos do Azul fossem retirados da Formação Águas Claras, devido à idade de 2.6 Ga considerada para a unidade (*Trendall et al., 1998*).

*Costa et al. (2005)* descreveram a sequência sedimentar encaixante da mineralização manganésifera como intercalações de camadas centimétricas a decimétricas de arenitos e siltitos oxidados. Em contato gradual lateral e verticalmente com estes sedimentos, ocorrem lentes métricas de siltitos e folhelhos cinza a negros, ricos em matéria orgânica carbonosa (MOC), oxi-hidróxidos de Mn (OH-Mn) e/ou carbonatos de Mn. Os autores interpretam ambiente de sedimentação terrígena a química em várias sub-bacias restritas com registros de progressiva diminuição do nível energético e aumento da atividade orgânica carbonosa.

Para *Costa et al. (2005)* os depósitos de Mn primários do Azul teriam se depositado durante o proterozóico, em ambiente de plataforma marinha sob condições de alta produtividade de matéria orgânica. Análises geocronológicas  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  em OH-Mn indicaram que o perfil laterítico maduro passou a se estabelecer sobre a sequência sedimentar entre 64 e 68 Ma, com a formação das crostas manganésíferas. O horizonte argiloso com OH-Mn e estruturas pelíticas preservadas se desenvolveu entre 44-45 Ma. O desmantelamento do perfil com formação de esferolitos teve início entre 24-26 Ma.

#### 1.2.4. Grupo Igarapé Bahia

O Grupo Igarapé Bahia foi definido por (*DOCEGEO 1988*) como uma sequência meta-vulcanossedimentar de baixo grau metamórfico, subverticalizada na direção NNW. Hospedeiro de depósitos polimetálicos (Au - Igarapé Bahia; Cu-Au - Alemão) localizados cerca de 40 km a leste da Serra Norte, o grupo foi inicialmente subdividido nas formações Grota do Vizinho (base) e Sumidouro (topo). A unidade basal consiste em rochas metavulcânicas, metapiroclásticas, metassedimentares detríticas (metarritmitos e metagrauvas), BIF e rochas fragmentais mineralizadas; a unidade de topo, essencialmente sedimentar, constituída por metarenitos em parte arcoseanos e ferruginosos, com intercalações

de metabasaltos, foi posteriormente considerada parte da Formação Águas Claras (Dreher, 2004).

Dreher et al. (2005) interpretaram a área do depósito como uma janela erosiva na cobertura sedimentar da Formação Águas Claras. Alguns autores atribuem origem sindeposicional para unidade basal de rochas fragmentárias sobrepostas a prováveis turbiditos de água profunda. Os depósitos estariam associados a estruturas tipo *slump* e texturas de desagregação, características de fluxos gravitacionais. Estes seriam gerados por eventos extensivos e de colapso repentino de parte do substrato marinho adjacente a falhas de crescimento em *rifts* (Dreher, 2004; Dreher et al. 2005, 2008).

Em contraste aos modelos singenéticos que associam a mineralização do Igarapé Bahia como depósitos VHMS (*volcanic-hosted massive sulfide*) ou vulcanogênicos (Ferreira Filho 1985; Dreher 2004); modelos epigenéticos relacionam a mineralização à classe de depósitos tipo IOCG (Huhn e Nascimento 1997; Tazava e Oliveira, 2000; Ronzé et al. 2000; Tallarico et al. 2005). Segundo hipótese epigenética, as rochas fragmentárias correspondem a brechas hidráulicas ou hidrotermais, colocadas vertical e explosivamente em contato com diferentes litologias encaixantes (Tallarico et al. 2005).

#### 1.2.5. Grupo Buritirama

O Grupo Buritirama foi definido por (DOCEGEO 1988) para o pacote de sedimentos clasto-químicos que afloram segundo direção NW na serra homônima, localizada 50 km a norte do N4. O grupo é composto da base para o topo, por sucessão de quartzitos micáceos, mica-xistos, quartzito bandado e xistos diversos. Depósitos de manganês e camadas de mármore calciossilicático ocorrem associados à sequência. Oliveira et al. (1994) descreveram os quartzitos bandados como intercalações entre leitos quartzosos e hematíticos, com textura granoblástica inequigranular e evidências de estiramento.

Andrade et al. (1986) correlacionou a unidade ao Grupo Grão Pará. Devido às características litológicas muito distintas, DOCEGEO (1988) preferiu individualizar a unidade como Grupo Buritirama, cuja variação litológica refletia mudanças faciológicas. Oliveira et al. (1994) comentaram o posicionamento estratigráfico especulativo do Grupo Buritirama; destacaram a similaridade litológica, estrutural e metamórfica deste com os metassedimentos da Serra do Cinzento; e sugeriram correlação temporal entre esses conjuntos rochosos.

#### 1.3. Sequências de Cobertura Neoarqueanas(?)-Paleoproterozoicas (Rio Fresco / Gorotire / Águas Claras / Caninana)

A vasta cobertura sedimentar mapeada por Beisiegel et al. (1973) e Silva et al. (1974) na região de Carajás foi posicionada na estratigrafia regional de modo distinto por cada conjunto de autores. Seguindo proposta de Tolbert et al. (1968), Beisiegel et al. (1973) correlacionaram a cobertura de rochas psamíticas com a Formação Gorotire, já Silva et al. (1974) a correlacionaram à Formação Rio Fresco.

A Formação Gorotire foi formalmente definida como arenitos grossos a médios, caulínicos em parte quartzíticos (Barbosa et al., 1966). A Formação Rio Fresco foi definida por Barbosa et al. (1966) no vale do rio homônimo, como um conjunto de rochas sedimentares e vulcânicas. Barbosa et al. (1966) descreveram a base desta formação como ardósia preta carbonosa

gradando ascendentemente para ardósias cinza-azuladas e arcósios associados a vulcanismo andesítico.

*Silva et al. (1974)* posicionaram a Formação Rio Fresco discordantemente sobre o Grupo Grão Pará, subdividindo-a por contato transicional ascendente entre os membros Azul (folhelhos manganíferos da jazida do Azul, localizada no Sinclínório de Carajás) e Naja (gradação de folhelhos pretos antracíticos - carvão do Rio Fresco, para psamitos no topo). *Hirata et al. (1982)* retiraram a Formação Rio Fresco do vulcanismo do Grupo Uatumã.

*Figueiras e Villas (1984)* destacaram a problemática de correlação estratigráfica entre as sequências clásticas discordantemente dispostas sobre o Grupo Grão Pará. Os autores observaram que estas vinham sendo interpretadas como unidades litoestratigráficas distintas, e com hierarquias diversas, a saber: Formação Gorotire (*Tolbert et al., 1968; Beisiegel et al., 1973*), Formação Rio Fresco (*Silva et al., 1974; Anderson et al., 1974; Hirata et al., 1982*), Grupo Rio Fresco-Gorotire (*Knup, 1971*) e Grupo Rio Fresco (*Cunha et al., 1984*).

Com a elevação da Formação Rio Fresco à categoria de grupo (*Cunha et al., 1984*), os membros Igarapé Azul e Rio Naja (*Silva et al., 1974*) foram elevados à categoria de formação. Para tanto, quartzitos da porção superior da Formação Tocandera (*Parada et al., 1966*), subjacentes à Formação Rio Fresco, foram realocados para a base do Grupo Rio Fresco, sob denominação de Formação Igarapé Azul, e em contato transicional com folhelhos da Formação Rio Naja (*Cunha et al., 1984*).

*DOCEGEO (1988)* adotou a proposta de *Cunha et al. (1984)*, denominando as sequências sedimentares pós-Grão Pará de Grupo Rio Fresco. A este foi atribuída idade entre  $\pm 2600$  e  $1000$  Ma, e mais provavelmente entre  $\pm 2000$  e  $1800$  Ma. O Grupo Rio Fresco foi descrito com uma sequência clástica transgressiva com cerca de  $1000$  m de espessura e abrangência espacial desde a Serra Pelada até a região de Cumaru. Esta unidade foi depositada indiscriminadamente sobre rochas infra (embasamento mesoarqueano / magmatismo neoarqueano) e supracrustais (supergrupos Andorinhas e Itacaiúnas), sendo cortadas pelos granitos anorogênicos de  $1.8$  Ma (Central, Cigano, Seringa e Gradaus) em conjunto às demais.

Em referência ao nome do igarapé com excelentes exposições desta unidade, a Formação Águas Claras foi definida por *Araújo et al., (1988)* como os metassedimentos de topo do Grupo Grão Pará, restritos à estruturação principal da Serra dos Carajás. Os autores cunharam o termo em substituição à Formação/Grupo Rio Fresco (*Silva et al., 1974; Anderson et al., 1974; Hirata et al., 1982; Meireles et al., 1984; Cunha et al., 1984; DOCEGEO, 1988*), e às demais designações recebidas por este conjunto de sedimentos de cobertura: Gorotire (*Tolbert et al., 1968; Beisiegel et al., 1973*), Zé Gladstone e Igarapé do Ouro (*Liandrat, 1972; apud Macambira et al, 1990 e Nogueira, 1995*), Sequência pós-Grão Pará (*Figueiras e Villas, 1984*) e Sumidouro e Grota do Vizinho (*DOCEGEO, 1988*).

Em mapeamento realizado nas imediações da Serra Norte e do depósito Pojuca, *Macambira et al. (1990)* desmembraram a Formação Águas Claras, em uma porção relativa ao topo do Grupo Grão Pará, caracterizada por sedimentação fina, com fácies turbidíticas a transicionais e ocorrências de Mn (Fm. Igarapé Boa Sorte - Mina do Azul); e outra de topo, correspondente à sedimentação grossa, arcoseana, de sistemas flúvio-aluviais depositados por discordância erosiva sobre o Grupo Grão Pará,

referida como Formação Igarapé Azul. Entre as IF da Formação Carajás e os pelitos manganésíferos da Formação Igarapé Boa Sorte, os autores definiram a Formação Igarapé Cigarra como as últimas manifestações vulcânicas e de precipitação de ferro, prévias ao incremento e estabelecimento da sedimentação clástica. Eles também adaptaram a definição da Formação Igarapé Azul (de *Cunha et al., 1984*) para as rochas sedimentares clásticas sobrejacentes ao Grupo Grão Pará, restritas à Serra dos Carajás. Com isso, *Macambira et al. (1990)* excluíram as sequências areníticas da Serra da Tocandera (região de Gradaús) da Formação Igarapé Azul, retirando esta unidade de dentro do Grupo Rio Fresco.

*Macambira et al. (1990)* identificaram incorformidades tectônicas e estratigráficas entre a Formação Igarapé Azul e suas unidades subjacentes. Interpretaram como unidade basal da formação, as intercalações entre níveis de ortoconglomerados polimíticos e arenitos oxidados da Serra do Paredão (Km 70 da ferrovia Carajás - Porto de Itaquí). Esses autores descreveram como seção mais expressiva da unidade, pacote sedimentar de ~230m de espessura, com predomínio de quartzo-arenitos sobre quartzo-grauvaca-arenitos e pelitos subordinados.

*Nogueira (1995)* adota a denominação “Águas Claras” de *Araújo e Maia (1991)*, porém destaca desconhecer o contato entre a Formação Águas Claras e as unidades sotopostas, afirmando não haver critérios litoestratigráficos para justificar sua inclusão no Grupo Grão Pará. O autor estende tal problemática aos sedimentos carbonosos e manganésíferos da Mina do Azul. Para *Nogueira (1995)* as associações faciológicas dos sedimentos siliciclásticos “Águas Claras” compõem sucessão progradante de: sedimentos finos de *offshore* com tempestitos individualizados; arenitos de *shoreface* com tempestitos amalgamados; arenitos; conglomerados e pelitos de submaré com *tidal bundles*, relacionados à planície de maré e delta entrelaçado influenciado por maré; e arenitos e conglomerados de sistema fluvial entrelaçado.

Com base na razão arenito/pelito, *Nogueira (1995)* subdividiu a unidade nos membros inferior e superior, com contato gradacional entre si. O Membro Inferior, encontrado em cotas topográficas baixas, é caracterizado por siltitos, pelitos e arenitos muito finos (depósitos *offshore*). O Membro Superior, encontrado em cotas topográficas altas, é composto por arenitos finos a grossos, ortoconglomerados e pelitos subordinados (depósitos fluviais). O autor estimou espessura de ~ 1500m para o pacote sedimentar, interpretado como depósitos em bacia de ampla comunicação com áreas oceânicas. Estes foram submetidos a anquimetamorfismo e deformados localmente, próximo à Falha Carajás.

*Berni (2009)* definiu os metassedimentos aflorantes na região de Serra Pelada como metarenitos e metassiltitos discordantes das rochas meta-vulcanossedimentares do Grupo Rio Novo, aflorantes na porção leste do Granito Cigano. Segundo o autor, as rochas metassedimentares de Serra Pelada não possuem ligação física às das formações Águas Claras ou do Grupo Rio Fresco, sem continuidade física clara também com o Grupo Igarapé Pojuca.

*Berni (2009)* descreve a sequência metassedimentar da Serra Pelada como uma sucessão de três unidades, a basal, com metarenitos, metaconglomerados e metassiltitos subordinados; a intermediária, formada por metassiltitos carbonosos na base, seguidos por sequência de metassiltitos carbonosos e ricos em óxidos de ferro (*red beds*); e a de topo, composta por metarenitos, com níveis de metaconglomerado mono e polimítico. O depósito de Au-PGE da

Serra Pelada está hospedado principalmente em metassiltitos da unidade intermediária, hidrotermalizados no contato com a unidade basal (Tallarico et al. 2000).

As idades atribuídas às rochas sedimentares pós-Grão Pará ainda são foco de discussão. Inicialmente, a idade mínima aceita era 1,8 Ga, obtida pela datação do Granito Central de Carajás (Wirth et al., 1986). Mougeout et al. (1996a) realizou análises U-Pb em zircão detrítico dos arenitos e zircão magmático dos diques de gabros intrusivos nos sedimentos Águas Claras, próximo à antiga cava do depósito homônimo. Os autores restringiram intervalo de deposição da unidade entre 2778 Ma (idade do zircão mais jovem do arenito) e 2708 ±37 Ma (cristalização do gabro).

Dias et al. (1996), por datação U-Pb em zircão de metagabro, reportaram idade mínima similar (2645 ±12 Ma). Idade 2681 ± 5 Ma (U-Pb, SHRIMP), de zircão detrítico com alto grau de conservação, foi relacionada à atividade vulcânica sindeposicional (Trendall et al., 1998). Mougeout et al. (1996b) obtiveram idade 2.06 Ga em datação Pb-Pb de piratas consideradas epigenéticas (Mougeout, 1996b).

Na região da Serra Pelada, Berni (2009) obteve duas fontes distintas para zircão detrítico em metaconglomerado polimítico da unidade basal, uma entre 2700 e 2850 Ma, e outra mais antiga, superior a 3000 Ma. Para diorito intrusivo em metarenitos dolomíticos da unidade basal, o autor obteve idade máxima (U-Pb em zircão, SHRIMP) 1978 ±5Ma e idade média de fonte dominante de cristais herdados 2763 ±13Ma (U-Pb, SHRIMP).

Fabre et al. (2011) consideraram as formações manganésíferas da mina do Azul como parte da Formação Águas Claras, e atribuíram idade riaciana para unidade. Em cristais de pirita singenéticos a cedo-diagenéticos, retirados de arenito da base do depósito de Mn, os autores não observaram *fracionamento independente de massa* em isótopos de enxofre (MIF-S); sugerindo idade paleoproterozoica para a unidade.

Bühn et al. (2012) corroboraram o dado de ausência de MIF-S e atribuíram idade média de 2000 Ma para cristais de pirita, previamente interpretados como singenéticos a cedo-diagenéticos (2060 Ma) ou epigenéticos (1880 Ma) (Machado et al. 1991; Silva e Villas, 1998; Dardenne e Schobbenhaus, 2001). Considerando a distribuição global dos depósitos de Mn no tempo geológico, sedimentos da mina do Azul sobrepostos aos arenitos com pirita sem assinatura MIF-S, reafirmam possível idade paleoproterozoica da Formação Águas Claras (Fabre et al., 2011).

Lima e Pinheiro (2001) sugerem para os sedimentos clásticos a leste do Rio Parauapebas o termo Formação Gorotire. Segundo os autores, deposição se deu no Proterozoico Médio-Superior, em um gráben assimétrico associado à história cinemática da Falha Carajás. Nesta região, Pereira et al. (2009) descreveram rochas sedimentares detríticas fluviais, principalmente arenitos, arenitos conglomeráticos, arenitos arcoseanos, conglomerados e brechas sedimentares. Os conglomerados e brechas apresentam matriz sericítica/arenosa e arcabouço predominantemente formado por quartzo, quartzito, jaspelito e vulcanitos máficos intemperizados. Ocorrem veios de hematita em padrão stockwork cortando clastos de *chert*, mas não a matriz.

*Pereira et al. (2009)* propuseram para a unidade clástica o nome informal de Caninana. Em furos de sondagem do N5S, observaram nítida discordância erosiva da unidade Caninana sobre as formações Parauapebas e Carajás. Com base em análise U-Pb de zircão detrítico e relações estruturais com a Falha Carajás, os autores posicionaram a deposição desta unidade clástica no Paleoproterozoico, entre 2011 e 188 Ma. Sugeriram 2011 Ma como idade mínima de mineralização de ferro hidrotermal, devido à presença de clastos de minério de ferro compacto na Unidade Caninana. Por fim, interpretaram episódios de reativação extensional e compressional da Falha Carajás, como responsáveis pela sedimentação da Unidade Caninana e inversão estratigráfica pré- 1,88 Ga, respectivamente.

## **2. História evolutiva da região**

Durante instalação da bacia neoarqueana (Bacia Carajás), a região foi afetada por magmatismo bimodal, representado pelo vulcanismo Grão Pará, contemporâneo à geração de complexos acamadados básicos-ultrabásicos (Luanga, Vermelho, Suíte Cateté, Diopsídio-Norito Pium) e à granitogênese subalcalina (Estrela, Serra do Rabo, Planalto, Igarapé Gelado, Plaquê, Itacaiúnas, Velho Salobo).

As intrusões básicas-ultrabásicas ocorreram entre 2,76 e 2,38 Ga e foram abordadas nos trabalhos de *Alves et al., (1986)*, *Suíta e Nilson (1988)*, *DOCEGEO (1988)*, *Macambira e Vale (1997)*; *Macambira e Tassinari (1998)*, *Ferreira Filho et al. (2007)*, *Santos et al. (2013)*, *Rosa (2014)*; dentre outros. *Tavares (2015)* correlaciona a estas unidades, litotipos metabásicos grossos, como o Gabro Santa Inês, deixando de posicioná-lo no Paleoproterozoico, conforme inicialmente proposto por *DOCEGEO (1988)*.

Os granitos neoarqueanos (2,76 – 2,70 Ga) geralmente são foliados, com quimismo distinguido por *Barros et al. (2010)* entre subalcalino (Estrela, Serra do Rabo e Planalto) e cálcio-alcalino de alto potássio (Igarapé Gelado), (*Huhn et al., 1999*; *Avelar et al., 1999*; *Barros et al., 2001, 2004, 2009*; *Barbosa, 2004*; *Sardinha et al., 2006*; *Gomes e Dall’Agnoll, 2007*, *Feio, 2011*; *Feio et al., 2012, 2013ab*; dentre outros). Na porção norte da PMC, a granitogênese neoarqueana se manifestou em intervalo de tempo mais tardio (2,57-2,56 Ga), representada pelos granitos Velho Salobo (*Machado et al., 1991*) e Itacaiúnas (Souza et al., 1996).

Não há consenso quanto à tectônica formadora da Bacia Carajás, se relacionada a um *rift* continental ou a arco magmático ativo. A hipótese do arco magmático tem por base os padrões ETR e afinidades geoquímicas cálcio-calcalinas/shoshoníticas de parte dos litotipos do Supergrupo Itacaiúnas (*Meirelles & Dardenne, 1991*; *Teixeira, 1994*; *Lindenmayer et al., 2005*; *Lobato et al., 2005*; *Zucchetti, 2007*; *Figueiredo e Silva, 2009*). A hipótese do *rift* é sustentada pela composição bimodal do vulcanismo Grão Pará e pelas assinaturas geoquímicas e isotópicas das rochas neoarqueanas, indicativas de contaminação crustal por substrato cristalino mesoarqueano sob a bacia (*Gibbs et al., 1986*; *DOCEGEO, 1988*; *Macambira, 2003*; *Tallarico et al., 2005*; *Grainger et al., 2008*; *Teixeira et al., 2009*; *Tavares, 2015*).

*Teixeira et al. (2015)* relacionaram os principais sucessivos eventos mineralizantes do Cratón Amazônico (2,76; 2,61-2,55 e 1,88 Ga) ao rifteamento e a quebra de supercontinentes, a exemplo de Ur, Kenorland e Columbia. Segundo os autores, a PMC e a Província Aurífera Tapajós (PAT - localizada no Cratón Amazônico imediatamente à oeste daquela) estão

respectivamente localizadas em quilha e bordas cratônica. A primeira (PMC) exemplifica metalogenia típica de *rift* de manto litosférico sub-continental (*Grainger et al., 2008*), e a segunda (PAT) resulta do magmatismo tipo-A disseminado, associado à anatexia crustal promovida por *underplating* (*Dall'Agnol et al., 1999*) e impacto de pluma na borda do cráton.

Segundo *Teixeira et al. (2015)*, *underplating* de pluma máfica teria fornecido os metais para origem de grandes depósitos minerais em três eventos mineralizantes principais na PMC: *i*) 2,76 Ga: Fe hidrobiogênico vulcano-exalativo (eg. N4, S11D), Cu-Zn tipo VHMS (eg. Pojuca), IOCG (eg. Sequerinho-Pista), Ni-PGE (eg. Luanga); *ii*) 2,61-2.55 Ga: IOCG (eg. Salobo e Alemão); *iii*) 1.88 Ga: Cu-(Au-Mo-W-Sn) tipo greisen (eg. Breves), Cu-Au-Mo-F (eg. Gameleira), Mn (eg. Buritirama e Azul) e Au-PGE (eg. Serra Pelada).

O magmatismo paleoproterozóico (1,88 Ga) se expressa como diques ácidos e granitos alcalinos a subalcalinos do tipo-A. No Domínio Carajás, este magmatismo tipicamente anorogênico é representado Suíte Intrusiva Serra dos Carajás, composta pelos granitos Serra dos Carajás, Jovem Salobo, Cigano, Pojuca, Breves, e Rio Branco; e no Domínio Rio Maria pela Suíte Intrusiva Jamon, com os granitos Jamon, Musa, Redenção, Seringa e Bannach (*Machado et al., 1991; Tallarico, 2003; Dall'Agnol et al., 1999, 2005; Dall'Agnol e Oliveira, 2007*). O magmatismo paleoproterozóico da PMC é cronocorrelato ao Evento Uatumã (*Pessoa et al., 1977*) da PAT, relacionado às mineralizações auríferas desta província (*Juliani et al., 2014*).

No final do Neoproterozoico e durante intervalo Juto-cretáceo, duas gerações de diques e soleiras de rochas básicas ocorrem registradas na PMC. A primeira foi denominada Gabro Rio da Onça (*DOCEGEO, 1988*), e a segunda Diabásio Rio Pajeú (*Macambira et al., 2014*).

Dados geocronológicos, observações petrográficas e geoquímicas e evidências experimentais da influência de processos orgânicos na geoquímica do em óxidos de Mn, forneceram informações sobre a evolução continental superficial de Carajás no Mesozoico/Cenozoico (*Vasconcelos, 1996*). Segundo o autor, desde o fim do Cretáceo, os perfis intemperizados presentes nos topos e flancos dos platôs da Serra dos Carajás estão expostos ao intemperismo.

*Vasconcelos (1996)* obteve idades mínimas do intemperismo variando entre 65-70 Ma, e registros de intensa atividade intempérica no início do Eoceno (50-55 Ma) registrado na recristalização de parte dos óxidos de Mn previamente formados. Intemperismo do Eoceno Superior (40-44 Ma) é sugerido pela recristalização de óxidos de Mn nas minas do Azul, N4E e no Sereno. Dados obtidos nas planícies circundando Carajás sugerem que estas estão expostas ao intemperismo a menos tempo do que os platôs de Carajás, e provavelmente forma expostas entre o final do Eoceno e 12 Ma.

### ***3. Considerações sobre a evolução da mineralização de ferro da Formação Carajás***

Em trabalho pioneiro sobre as BIF de Carajás, *Tolbert et al. (1971)* associou sedimentos químico-exalativos à sedimentação clástica e comparou os depósitos da região aos encontrados no Quadrilátero Ferrífero. O plano único de pesquisa *CVRD/CMM (1972a)* reconheceu predomínio de rochas vulcânicas associadas às BIF. *Suszczynski (1972)* interpretou o minério primário de Carajás como resultado de processos especiais de diferenciação e exsolução de

uma fase vulcânica extrusiva básica a ultrabásica, e não reconheceu superimposição de metamorfismo regional.

Como previamente interpretado para o Quadrilátero Ferrífero, *Tolbert et al. (1971)* reconstituiu a gênese do minério de ferro de Carajás partindo da matriz do itabirito. Segundo *Tolbert et al. (1971)* e *CVRD/CMM (1972a)*, a matriz do itabirito teria sido dobrada, falhada e submetida a metassomatismo local, gerando pequenos corpos de hematita compacta. Em concordância a esses autores, *Beisiegel (1982)* atribuiu a processos supergênicos oligocênicos a cretácicos o enriquecimento desses corpos, resultando no minério hematítico friável, as principais reservas do N4E.

Desde então, o modelo da alteração supergênica (*Morris, 2002*) é utilizado para explicar pelo menos parte do enriquecimento em ferro das BIF de Carajás. Para gênese de minério hematítico de alto teor, alguns autores defendem alteração hipogênica-hidrotermal prévia ao enriquecimento residual de ferro (*Barley et al., 1999; Hagemann et al., 1999; Dalstra e Guedes, 2004; Lobato et al., 2008*). Modelos hipogenéticos consideram diversos fatores condicionantes do minério, como a composição do protominério (com ou sem carbonato); o intervalo temporal entre alteração hipogênica e deformação; os tipos de fluidos hidrotermais ricos em ferro (fumarolas de alta temperatura, águas meteóricas aquecidas, fluidos magmáticos).

*Lobato et al., 2008* consideram a hematita friável do N4E, como produto de lixiviação supergênica e concentração residual de hematita, durante intemperismo de rocha hipogeneticamente alterada a carbonato e hematita. Para formação de minério hematítico de alto teor, *Dalstra e Guedes (2004)* propuseram depleção hidrotermal precoce da sílica na BIF hospedeira e introdução de carbonatos de Ca-Fe-Mg, seguida pela lixiviação dos carbonatos. Segundo esses autores, os protominérios a hematita e carbonato de Carajás sugerem fonte de fluido superficial e oxidada, possivelmente fluidos meteóricos. A presença de dolomita na rocha encaixante de Carajás sugere temperaturas abaixo de 300°C

Segundo *Lobato et al. (2005)*, as mineralizações de ferro se desenvolveram no Paleoproterozoico, sobre rochas exumadas da sequência metavulcanossedimentar arqueana. Devido à estruturação arqueana, o aumento da permeabilidade local das rochas teria favorecido circulação de fluido rico em ferro, gerando corpos de alto teor do metal ainda no Paleoproterozoico. Os autores descrevem modificações mineralógicas desde o protominério jaspilítico e estabelecem estágios sucessivos de alteração hidrotermal.

Para *Lobato et al. (2005)*, magnetita martitzada do minério de ferro tem origem hidrotermal, e não diagenética ou metamórfica, como antes interpretado (eg. *Macambira, 2003*). Para os autores, o aumento da razão fluido-rocha acompanhou o grau de competência do minério formado. Durante estágio cedo-hidrotermal dos jaspilitos, o progresso da lixiviação de sílica abriu espaço para preenchimento parcial de poros por hematita microlamelar, responsável pela geração do minério friável de alto teor. O preenchimento avançado de poros por maior precipitação de fases hematíticas microcristalina, microlamelar, anédrica, euédrica e tabular resultou no minério compacto de alto teor. No N5, o grande volume de minério hematítico compacto indicaria o local das maiores razões fluido-rocha do distrito.



Para *Figueiredo e Silva (2009)*, a mineralização de ferro da Serra Norte envolveu fluidos hidrotermais em condições epizonais. O aumento nas concentrações de ETR em amostras de minério do N4E e N5E sugere participação de fluidos mineralizantes com ferro em grandes quantidades. Tentativamente, *Lobato et al. (2005)* e *Figueiredo e Silva (2009)* sugerem correlação entre a formação dos depósitos de ferro de alto teor e a formação de depósitos magmáticos e hidrotermais ricos em Cu e Au, incluindo os depósitos IOCG.

#### ***4. Breve histórico da descoberta do minério de ferro e pesquisa geológica na PMC***

Os depósitos de minério de ferro da região de Carajás foram descobertos em 1967, inicialmente na Serra Arqueada, com o início de amplo programa de prospecção pela Companhia Meridional de Mineração S.A.(CMM), subsidiária da United States Steel Corporation (Tolbert et al., 1968). A pesquisa, inicialmente direcionada para prospecção de manganês, foi motivada pela descoberta do depósito deste metal na Serra do Sereno, em 1966, pela Companhia de Desenvolvimento de Indústrias Mineraias (CODIM).

Após primeiro reconhecimento de minério de ferro na região, seguiu-se a descoberta da jazida de manganês da Serra de Buritirama. Em 1969, por recomendações ministeriais, a Companhia Vale do Rio Doce (CVRD) passou a participar do Projeto Ferro Carajás, resultando na intensificação das pesquisas geológicas na região com a criação, em 1970, da Amazônia Mineração S.A. (AMZA) em parceria com a CMM. Apenas em 1985 a atividade de lavra teve início nas minas da Serra Norte.

Em trabalho pioneiro com ênfase nos depósitos de ferro de Carajás, Tolbert et al. (1971) descreveram a deposição rítmica dos precipitados químicos ferríferos intercalada a sedimentos psamo-pelíticos, com provável participação de rochas vulcânicas de relação estratigráfica indefinida. Os autores citaram a presença de diques e sill de diabásio, basalto e andesito porfirítico cortando o conjunto de rochas e correlacionaram os sedimentos clásticos de cobertura à Formação Gorotire. Formalmente definida como arenitos grossos a médios, caulínicos em parte quartzíticos (Barbosa et al., 1966), a primeira menção à Formação Gorotire foi feita por Ramos (1955), como “arenitos da Serra de Gorotire”.

Tolbert et al. (1971) interpretaram o sítio deposicional da sedimentação rica em ferro como uma bacia rasa, adjacente, ou associada à região cratônica. Os autores estimaram para a bacia, no mínimo 300 km de comprimento na direção E-W, por cerca de 50-60 km de largura.

O plano único de pesquisa entre Cia. Vale do Rio Doce (CVRD) e CMM confirmou estimativa de 18 bilhões de toneladas de minério de ferro de alta qualidade. No relatório final apresentado ao DNPM em 1972, constam detalhes das pesquisas realizadas nas jazidas de minério de ferro entre as cidades de Marabá e São Félix do Xingu (CVRD/CMM, 1972a). O empreendimento associativo CVRD/CMM constatou que a maioria das jazidas de ferro descobertas situava-se na própria Serra dos Carajás. Foram reconhecidas jazidas menores, em elevações na mesma faixa geológico-estrutural, porém descontínuas, mais a leste e oeste da Serra dos Carajás.

Em nota ao XXVI Congresso Brasileiro de Geologia, CVRD/CMM (1972b) integraram o conjunto das jazidas em um distrito mineral bem definido, denominado Distrito Ferrífero da

Serra dos Carajás. A nomenclatura das clareiras com alta concentração de ferro, localizadas nas cristas de serra no Distrito Ferrífero de Carajás foi estabelecida de forma prática em CVRD/CMM (1972a). As clareiras da Serra Norte e da Serra Sul foram numeradas de noroeste para sudeste, N1 a N9 e S1 a S45, respectivamente; as da Serra Leste de SL1 a SL3 e as da Serra de São Félix de SF1 a SF3.

Os primeiros trabalhos a divulgarem a coluna geológica precambriana regional elaborada pela equipe CVRD/CMM foram CVRD/CMM (1972b) e Beisiegel et al. (1973). Nesta, as sequências de rochas metavulcanossedimentares foram definidas como Grupo Grão Pará, considerado hospedeiro das BIF agrupadas na Formação Carajás. A equipe de geólogos posicionou o Grupo Grão Pará discordantemente sobre embasamento indiferenciado, a Formação Gorotire recobrando o conjunto, e reconheceu o Granito Serra dos Carajás.

No início da década de 70, o uso de imagens de radar pelo Projeto Radam contribuiu para estabelecimento da litoestratigrafia regional da PMC. Foi definido como Complexo Xingu (Silva et al., 1974), o embasamento composto por rochas infracrustais sobre o qual se depositou o Grupo Grão Pará por discordância angular e erosiva, e posteriormente a vasta cobertura de rochas predominantemente psamíticas (formações Rio Fresco / Gorotire).

Ainda no início da década de 70, diretrizes governamentais impulsionaram ampliação da oferta de bens minerais carentes à época, principalmente os metais não ferrosos. Buscando atender à política de diversificação, a CVRD criou empresa subsidiária, a DOCEGEO (Rio Doce Geologia e Mineração S. A). Extinta em 2003, a DOCEGEO fundou os alicerces do entendimento da geologia regional de Carajás (Hirata et al., 1982; DOCEGEO, 1888), com a descoberta de diversos depósitos na região.

Os trabalhos de Hirata et al. (1982) e DOCEGEO (1988) avançaram na interpretação do embasamento e rochas de cobertura. Hirata et al. (1982) incluíram junto às rochas infracrustais do Complexo Xingu, “*infolds*” de *greenstone belts* e granulitos da área de Pium. A equipe de geólogos da DOCEGEO (1988) restringiu o conjunto de rochas embasamentais ao intervalo mesoarqueno. Neste, individualizou os *greenstones* como cronocorrelatos ao Complexo Pium e considerou ambos mais antigos que o Complexo Xingu.

Em paralelo às iniciativas das empresas de mineração até hoje atuantes na região, e de projetos pioneiro como o RADAMBRASIL (Silva et al., 1974), seguiram-se diversos trabalhos de reconhecimento e mapeamento geológico na região de Carajás<sup>1</sup>: Soma-se a esses esforços, crescente participação das universidades em pesquisa geocientífica avançada em Carajás.

---

<sup>1</sup> i) Programa Grande Carajás/PLGB (CPRM), na escala 1:250.000 - folhas Serra dos Carajás (Araújo e Maia, 1991), Serra Pelada (Oliveira et al. 1994); São Félix do Xingu (Macambira e Vale, 1997); Redenção (Neves e Vale 1999); Xinguara (Santos et al. 2000); ii) Intergração da Informação Geológica - GIS Brasil (CPRM), na escala Cunha et al. (1984), Folha Araguaia SB-22 (Silva et al., 1974) e Mapa do Estado do Pará (Vasquez et al., 2008); iii) Caracterização do Distrito Aurífero de Serra Pelada (2009) e Metalogenia do Segmento Oriental da PMC (2011) (ambos CPRM), escala 1:100.000 - Folha Serra Pelada (Tavares e Silva, 2012); iv) Metalogenia das Províncias Mineraias do Brasil - Área Carajás (em edição pela CPRM), na escala 1:100.000 - folhas Serra dos Carajás (Justo e Lopes, 2014) e Rio Verde (Tavares, 2014) e v) Área de Relevante Interesse Mineral - Carajás, escalas 1:250.000 e 1:100.000 parcial (em andamento pela CPRM).

## ANEXO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA (GEOQUÍMICA E ISOTOPIA EM IFS E ROCHAS ASSOCIADAS)

### *1.1. IFs na evolução terrestre*

#### *1.1.1. Definições e características gerais das formações ferríferas mundiais*

As BIF são as principais precursoras dos depósitos de ferro mundiais e se acumularam quase que exclusivamente durante intervalo de tempo precambriano (3,8-1,8 Ga), em fundos marinhos eoaqueanos (eg. Isua, West Greenland ~3,8 Ga) a paleoproterozoicos (eg. Gunflint, Lake Superior - ~1,9 Ga). Após cerca de um bilhão de anos, as BIF reapareceram brevemente no registro geológico, entre 0,8-0,6 Ga (~0,8 Ga - eg. Rapitan, Yukon, Canada), associadas a períodos glaciais Snowball Earth (Hoffman e Schrag, 2000). Para Clout e Simonson (2005), o período entre ~2,65-1,85 Ga correspondeu ao pico global da sedimentação de ferro. Klein (2005) estabelece o pico deposicional máximo das BIF na transição Neoarqueano-Paleoproterozoico, com a deposição das BIF da Bacia de Hamersley (~2,5 Ga).

A primeira definição formal de formações ferríferas (IF) foi estabelecida por James (1954) na área do Lago Superior, como sedimento químico, típica e finamente laminado, contendo  $\geq 15$  % de ferro de origem sedimentar, comumente com intercalações de camadas de chert. James (1954) dividiu as IF em fácies óxido, sulfeto, carbonato e silicato, de acordo com o mineral de ferro predominante. Trendall (1983) ampliou a definição para sedimentos químicos com teores mais variáveis do metal. Desde então, diversas classificações foram propostas, considerando mineralogia, textura, estrutura, idade, tipo de depósito, etc.

Com base em ambiência tectônica, dimensões e associações litológicas Gross (1973) classificou as IF nos tipos Algoma, Superior, Clinton e Minette. Os tipos Algoma e Superior mostraram representatividade global e passaram a indicar sedimentação rica em ferro associada respectivamente a, vulcanismo submarino em greenstone belts arqueanos, e amplas plataformas sedimentares paleoproterozoicas.

Em geral, as IF associadas aos greenstone belts ocorrem deformadas, metamorfizadas e desmembradas; enquanto àquelas depositadas em plataformas continentais tendem a ser contínuas, preservadas de metamorfismo e deformação intensas. Textura microbandada é observada na maioria das IF entre 3,8-2,2 Ga (BIF), em contraste à textura granular exibida em IF entre 2,2-1,8 Ga (GIF), formadas após o GOE.

A assembleia mineral característica das BIF preservadas de, ou pouco afetadas por metamorfismo é composta de chert, hematita, magnetita, carbonatos (série dolomita-ankerita e siderita), greenalita, stilpnomelano, riebeckita e por minnesotaíta, já em condições de baixo grau metamórfico. A progressão das condições metamórficas resulta em BIF com assembleia mineral contendo silicatos de ferro de maior temperatura, sequencialmente, Fe-anfibólios, Fe-piroxênios e Fe-olivinas (Klein, 2005).

#### *1.1.2. Processos associados à gênese das formações ferríferas*

A petro-metalogênese das BIF é tema controverso, dada dificuldade em aplicar o atualismo a registros de processos sem equivalentes diretos no Presente. Atualmente, as BIF vêm sendo interpretadas como produtos sedimentares da complexa interação entre processos mantélicos, tectônicos, oceânicos e biológicos, envolvendo litosfera, atmosfera, hidrosfera e biosfera (Bekker et al, 2010).

O Ferro possui estados de valência variáveis (de -2 a -6) e participa de grande parte das transformações químicas e mineralógicas nos sistemas superficiais da Terra (Taylor e Konhauser, 2011). Transporte e distribuição de Fe em seus estados de oxidação mais comuns,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , dependem fortemente das condições de pH e Eh (redox). A presença ou ausência de outros componentes dissolvidos que coordenam com  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$  atuam na formação de complexos dissolvidos, coloides ou fases minerais pouco solúveis. Este elemento forma oxihidróxidos pouco solúveis na presença de oxigênio, sulfetos de ferro pouco solúveis na presença de sulfeto dissolvido, e complexos solúveis de  $Fe^{2+}$  em ambientes anóxicos e livre de sulfetos (Garrels e Christ, 1965). Taylor e Konhauser (2011) afirmaram que a energia envolvida nas transformações entre os dois principais estados de valência do ferro ( $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ) tem sido amplamente utilizada em sistemas biológicos.

Várias hipóteses tentam explicar fontes de sílica e ferro, e seus respectivos mecanismos de transporte e deposição. São reconhecidas duas fontes principais de ferro para BIF pré-cambrianas, uma predominantemente hidrotermal, associada à atividade vulcânica (Isley and Abbott, 1999; Barley et al., 1997; Jacobsen e Pimentel-Klose, 1988a), outra em geral associada a processos de intemperismo continental (James, 1954; Li et al., 2015). Em águas marinhas anóxicas, o transporte de ferro acontece na forma de  $Fe^{2+}$  em solução; enquanto em águas fluviais oxigenadas  $Fe^{3+}$  é carregado adsorvido à carga em suspensão (Garrels et al., 1973).

A deposição dos sedimentos precursores das BIF provavelmente ocorreu em mares e oceanos anóxicos ( $<10^{-5}$  PAL, Pavlov e Kasting, 2002), ferruginosos, com elevadas concentrações de sílica (Rasmussen et al., 2003). BIF são caracterizadas por assembleias minerais metaestáveis como resultado das condições variáveis de pH, Eh, e da participação de processos biológicos na formação dos óxidos de ferro, magnetita e hematita (Lepp e Goldich, 1964; Cloud, 1973; Boyd e Scott, 2001; Konhauser et al. 2002, Raudsepp, 2012; Posth et al. 2013; e demais referências). Precipitação de minerais de ferro pode ter ocorrido diretamente da água do mar anóxica (formando carbonatos e silicatos hidratados de ferro) ou a partir da oxidação da coluna d'água, como hidróxidos férricos precursores da hematita e jaspe (Ewers, 1983; Beukes e Klein, 1992; Fisher e Knoll, 2009).

Portanto, uma pergunta fundamental e ainda não consensual diz respeito ao mecanismo responsável pela precipitação do ferro em condições de anoxia marinha (pré-GOE). Para Anbar et al. (2007) há evidências de concentrações, localizadas e de curta duração, de  $O_2$  atmosférico pré-2,5 Ga. Três possíveis mecanismos de oxidação podem ter desencadeado a transformação de oceanos ricos em  $Fe^{2+}$  em sedimento rico em  $Fe^{3+}$ : (1) reação abiótica ou catalizada por ação microbiana, com oxigênio produzido por cianobactérias primitivas ou seus predecessores (Cloud, 1973); (2) fotossíntese anaeróbica, onde bactérias convertem  $CO_2$  em biomassa orgânica usando  $Fe^{2+}$  como fonte potencial de redução (Garrels et al., 1973;

Konhauser et al., 2002) e (3) foto-oxidação UV abiótica na superfície dos oceanos (Cairns-Smith, 1978).

Considerando a ação direta de microorganismos nas transformações redox entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , quatro processos biológicos distintos podem ocorrer: (1) oxidação aeróbica de  $\text{Fe}^{2+}$ ; (2) oxidação anaeróbica de  $\text{Fe}^{2+}$ ; (3) oxidação fotossintética de  $\text{Fe}^{2+}$ ; e (4) redução anaeróbica de  $\text{Fe}^{3+}$  (Konhauser et. al. 2011a, e demais referências). Apenas, após o GOE, houve condições para a oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  ocorrer diretamente pela interação com  $\text{O}_2$  produzido por cianobactérias já em larga escala, resultando na formação das grandes BIF Paleoproterozoicas, e na posterior oxigenação do sistema hidrosfera-atmosfera.

Klein e Beukes (1989) formularam o modelo de coluna d'água estratificada para explicar a transição de intercalações de carbonatos e folhelhos para BIF, fornecendo uma hipótese para deposição de ferro abaixo do oxiclínio marinho. Neste caso o  $\text{Fe}^{2+}$  abundante em águas profundas seria disponibilizado para a plataforma continental oxigenada por correntes de ressurgência originadas em sistemas de dorsais meso-oceânicas. Isto possibilitaria a deposição das BIF abaixo do nível de base de ondas. Outra possibilidade seria o fornecimento de  $\text{Fe}^{2+}$  diretamente à zona fótica por plumas hidrotermais associadas com sistemas de montes submarinos rasos (Isley, 1995; Isley and Abbott, 1999).

As várias escalas de bandamento em BIF podem estar relacionadas a fenômenos periódicos, como ciclos anuais (Trendall e Blockley, 1970), solares e controlados por maré (Trendall, 1973; Walker e Zahnle, 1986) e de Milankovitch (Pickard et al. 2004). Alternância periódica entre mesobandas ricas em sílica e em ferro foi controversamente interpretada como registro do balanço entre cargas hidrotermais submarinas vs. derivadas do intemperismo continental (Morris, 1993; Hamade et al. 2003). A natureza primária ou secundária dessa alternância periódica geralmente é questionada. Muitos autores entendem o característico bandamento das BIF como produto da diagênese. Neste caso, as bandas ricas em ferro representariam a compactação de sedimentos precursores das BIF, com escape vertical de sílica (Trendall e Blockley, 1970; Krapez et al. 2003; Lascelles, 2007; Fischer e Knoll, 2009).

Os dois maiores picos de deposição de BIF (2,7 Ga e 1,9 Ga) podem estar relacionados a eventos de superpluma, responsável por vulcanismo toleítico (rico em ferro) abundante (Klein and Beukes, 1992; Isley and Abbott, 1999; Condie, 2004; Pirajno e Santosh, 2015). Os mecanismos das superplumas são coerentes com muitas características da deposição das BIF, em especial quanto às fontes de ferro e sílica, onde o ferro ter origem oceânica e/ou continental. As fontes de ferro e sílica seriam compatíveis com o aumento do vulcanismo submarino e da atividade de fumarolas hidrotermais associadas a vulcanismo de dorsal meso-oceânica e de platôs oceânicos. No caso de pluma situada sob litosfera subcontinental, o rifteamento da crosta continental resultaria em erupção de derrames basálticos continentais.

### *1.1.3. Formações ferríferas da Bacia Carajás na evolução geológica global*

As BIF da PMC ocorrem distribuídas ao longo de 250 km de extensão (desde o limite com a Faixa Araguaia, a leste; até as proximidades do Rio Xingu a oeste) por 100 km de largura (desde o limite com o Bloco Bacajá, a norte; até a porção setentrional do Terreno Rio Maria, a sul). A distribuição espacial das BIF é irregular, as quais ocorrem ora sustentando serras

alongadas por dezenas de quilômetros de comprimento, ora como faixas descontínuas de dimensões menores. De modo geral, as BIF se destacam na topografia, atingindo elevações de até 900 metros de altitude, com desenvolvimento de crostas ferruginosas superficiais.

Resistência à erosão e elevada susceptibilidade magnética das BIF favorecem a identificação aérea dos platôs ferríferos de Carajás, embora a realidade de campo, caracterizada por exposições descontínuas e espesso perfil laterítico, dificulte adequada reconstrução litoestratigráfica. Existe certo consenso quanto ao baixo grau metamórfico regional que afetou a maior parte das ocorrências de BIF e suas respectivas rochas encaixantes (eg. Serra Norte, Serra Sul, Serra de São Félix). Algumas sequências hospedeiras de BIF, restritas a faixas de maior complexidade estratigráfica (eg. Faixa Cinzento, Serra Arqueada), apresentam condições de alto grau metamórfico. Neste trabalho o termo “meta” antecede o nome de rochas anquimeta-mórficas até anfíbolito inferior, estas subordinadas.

Até o momento, as BIF da Serra Norte foram as mais estudadas da província, nestas há grande volume de BIF (jaspilitos) com estruturas primárias deposicionais a diagenéticas em excelente grau de preservação, e aparentemente, com composição química primária a cedo-diagenética pouco a não modificada (eg. Macambira, 2003; Macambira e Silva, 1995). O ambiente deposicional destas BIF foi previamente interpretado como plataformas rasas e estáveis, talvez dentro da zona fótica e sob influência de organismos fotossintéticos, durante um longo período de transgressão do mar Carajás (Lindenmayer et al. 2001).

Depósitos de classe mundial das serras Sul e Norte são considerados de idade neoarqueana (2,74 Ga, U-Pb, Zr em rocha vulcânica ácida do Gr. Grão Pará). Estes não têm equivalentes em dimensões e no tempo geológico, sendo as outras províncias mundiais de minério de ferro (> 50 Gt) paleoproterozoicas (Hamersley, Transvaal, Quadrilátero Ferrífero, Kursk, Krivoy Rog). Associação litoestratigráfica predominantemente com rochas metavulcânicas máficas, e ácidas e metavulcanoclásticas subordinadas, é fator adicional que dão às BIF de Carajás exclusividade perante esquemas de classificação mundialmente aceitos até o momento. A presença de folhelhos negros localmente intercalados à base das BIF e a depósitos de Mn (Mina do Azul e Serra do Sereno) em rochas silicilásticas no topo do Grupo Grão Pará favorecem o estudo da evolução paleoambiental da Bacia Carajás, sob a perspectiva da evolução geológica global.

Relações de campo, descrição e amostragem de testemunhos, aspectos mineralógicos e petrográficos estão norteando análises litogeoquímicas e isotópicas (U-Pb e Sm-Nd) em BIF, rochas metavulcânicas, metavulcanoclásticas e metassedimentares. Foram realizadas análises litogeoquímicas em amostras de testemunhos de em média 1 metro corrido de intervalo.

Para limitar o intervalo temporal de deposição do ferro na Bacia Carajás, foi aplicado método U-Pb em rochas metavulcânicas / subvulcânicas e em rochas metassedimentares /vulcanoclásticas intercaladas às BIF. Investigam-se idades de cristalização nas rochas metavulcânicas; idades máximas de sedimentação e dados de proveniência em grãos de zircão detrítico encontrados nos metassedimentos. Dentre estes, foram enfatizados metarenitos e siltitos associados a depósitos manganésíferos (Mina do Azul e Serra do Sereno), dada relevância paleoambiental. O método Sm-Nd aplicado a BIF e rochas metavulcânicas, vulcanoclásticas e sedimentares, visam cálculo de idades modelos (TDM) e estudo da

natureza das respectivas fontes, se crustal ou mantélica ( $\epsilon\text{Nd}$ ). Isócronas construídas com amostras de BIF são tentativamente interpretadas como idade de deposição das mesmas.

Por meio da caracterização mineralógica, petrológica, litogeoquímica e isotópica aplicada às BIF de Carajás, se pretende estabelecer a abrangência espacial e temporal das condições paleoambientais de deposição das BIF. Estudos conjuntos aplicados às rochas supracrustais associadas buscam favorecer a reconstrução dos ambientes deposicionais das BIF de Carajás, e contribuir para o conhecimento da evolução geotectônica da província mineral homônima.

## ***1.2. Abordagem Geoquímica e Isotópica***

Análises geoquímicas realizadas em BIF e rochas supracrustais associadas tiveram o propósito de fornecer informações sobre o quimismo da Bacia Carajás durante parte de sua evolução. Óxidos de elementos maiores foram considerados para caracterização geral das BIF, especialmente em função das classes de teores de ferro presentes e da proporção de alumínio com indicativo do grau de contribuição detrítica para a gênese daquelas. Elementos traços e isótopos radiogênicos foram considerados em maior detalhe nas BIF, dado potencial que possuem para análises temporais e para reconstituição das condições químicas sin-deposicionais a cedo-diagenéticas, desde que não obliteradas por transformações posteriores. Rochas metavulcânicas e metassedimentares associadas foram analisadas com o intuito de complementar as informações obtidas por meio das BIF.

### *1.2.1. Formações ferríferas bandadas como arquivos da composição da água do mar pretérita*

A concentração de elementos terras raras + ítrio (ETR+Y ou REY) em precipitados químicos reflete características da água da bacia de sedimentação. A química de elementos traço na água do mar é, em partes, função do balanço entre fluxo erosivo eólico e fluvial de material da crosta continental e fluxo hidrotermal de material da crosta oceânica, impulsionado pelo vulcanismo submarino (*Derry e Jacobsen, 1990*). Segundo *Fryer (1977)* os sedimentos químicos seriam os materiais mais adequados para traçar mudanças temporais no comportamento dos ETR em ambientes sedimentares, particularmente as BIF, devido a pouca presença de material clástico e ampla distribuição espacial e temporal que apresentam.

Para *Bau (1993)*, distribuição de ETR nas BIF é resultado da mistura entre águas fluviais, da superfície e de fundo marinho, sendo os precipitados químicos susceptíveis à contaminação detrítica piro e/ou epiclástica. Nesta, considerando abundância de ETR duas ordens de grandeza maior que em BIF, 1% de material clástico é suficiente para mascarar a distribuição dos ETR nos sedimentos químicos. Isto inviabiliza o uso de BIF contaminadas por sedimentação detrítica como arquivos das condições físico-químicas na atmosfera ou hidrosfera.

Diversos autores (*Bau et al. 1997b, Alexander et al. 2009*, e demais referências) assumem a existência de um fracionamento mínimo de ETR durante a precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro férrico; logo, é possível inferir que as BIF armazenam assinatura de ETR da água do mar do sítio da deposição do ferro. Esta suposição é embasada tanto por estudos experimentais como por resultados de sistemas naturais (*Bekker et al., 2010*).

Similaridades nas assinaturas dos ETR entre sedimentos químicos arqueanos e água do mar moderna levaram pesquisadores a argumentarem que algumas rochas arqueanas foram originadas como precipitados bioquímicos. *Johannesson et. al. (2006)* consideram prematuro concluir que os sedimentos químicos arqueanos registrem assinaturas ETR de oceano de igual idade. Isto devido à indistinção estatística mostrada por estudos das anomalias de  $Ce_{SN}$  ( $SN$  - normalizadas pelo *PAAAS – Post-Archean Australian Shale*) e das medidas do fracionamento de ETR entre água subterrânea do México central e água do mar moderna. Os autores destacam similaridade estatística entre padrões de ETR das águas subterrâneas do México central e dos sedimentos químicos arqueanos (exceto por diferenças nas anomalias de Ce, ausentes nestes).

Segundo esses autores, na ausência de estruturas sedimentares bem preservadas e ou dados isotópicos de Nd, não é possível concluir que sedimentos químicos arqueanos preservem assinatura ETR dos oceanos de igual idade. Tampouco existem evidências inequívocas para demonstrar que tais rochas foram formadas como resultado de processos microbianos no oceano arqueano.

Nas BIF de Carajás, presença generalizada de feições primárias em excelente grau de preservação e de bandas sem contribuição detrítica favorece utilização destas rochas como arquivos confiáveis da composição da água do mar a partir da qual foram depositadas.

### *1.2.2. Indicadores geoquímicos*

Muitos metais traços são altamente solúveis em água e móveis no ambiente supergênico em apenas um estado redox. Elementos como Fe e Mn são solúveis na forma reduzida, enquanto U, Mo, Re e Ce, são solúveis somente quando oxidados (*Sessions et. al. 2009*).

Há diversos indicadores geoquímicos e isotópicos para estudo das formações ferríferas como arquivos da composição da atmosfera e hidrosfera pretéritas. Para esta finalidade, *Bau (1993)* sugere método simples de eliminação das amostras de BIF contaminadas por sedimentos detríticos. O método consiste em desconsiderar amostras contendo significativa quantidade de elementos considerados imóveis em soluções aquosas, Ti, Zr, Hf, Y, Nb, Th, Ta ou Sc (*Pearce e Cann, 1973*). Elevadas quantidades destes elementos são improváveis de estarem relacionadas à água do mar a partir da qual um sedimento químico precipitou, mas são típicas de associação a detritos clásticos. Considerações sobre Th, Hf e Sc permitem revelar a presença tanto de contaminantes piroclásticos máficos e félsicos, como pelíticos.

O comportamento dos elementos traços em sistemas geoquímicos pode ser considerado consequência de seus raios e cargas iônicas. Disso resulta a não dissociação dos elementos terras raras (ETR) em processos geoquímicos, consistindo um grupo coerente de elementos, geralmente com íons trivalentes estáveis e raios iônicos similares. Pequenas diferenças nos raios iônicos levam à classificação dos ETR em Leves (ETRL: La ao Pm), Médios (ETRM: Sm ao Ho) e Pesados (ETRP): Er ao Lu + Y (Y que mesmo não pertencendo ao grupo dos Lantanídeos, se comporta como tal). Tais diferenças entre os ETR+Y resultam no fracionamento diferenciado dos ETRL e ETRP, que pode ser desencadeado por altas



temperaturas, variações de pH e/ou elevada razão fluido/rocha. A resistência à alteração aumenta segundo a seguinte ordem ETRL<ETRM<ETRP (*Angerer et al., 2013*).

Em ambientes marinhos modernos, concentração de ETR é extremamente baixa, sendo estes pouco móveis e pouco solúveis. Os ETRL, por adsorção, precipitam junto aos sedimentos marinhos, enquanto os ETRP compõem complexos que permanecem dissociados na água do mar. Quanto maior a distância das fontes hidrotermais maior é concentração de ETR e menor anomalia de Eu. Em sistemas naturais com condições redox específicas,  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  e talvez  $Yb^{3+}$  podem ser oxidado para  $Ce^{4+}$  e reduzidos para  $Eu^{2+}$  e  $Yb^{2+}$ , respectivamente (*Bau, 1991*). O Ce oxidado é insolúvel e atualmente se precipita principalmente como nódulos de Mn, este processo é responsável pela anomalia negativa de Ce em ambientes oxidados. Portanto, observar o comportamento dos ETR em BIF, especialmente quanto às anomalias de Eu e Ce, é útil para rastrear fontes de ferro e decifrar mecanismos de oxidação responsáveis pela deposição de fases sólidas deste metal.

*Bau e Dulski (1996)* veem na distribuição de ETR em BIF pré-cambrianas, relevantes informações sobre composição da água do mar e evolução do sistema atmosfera-hidrosfera-litosfera. Os ETR em sedimentos ricos em óxidos de ferro aparentam ser tamponados pela rocha sob a maioria das condições de alteração cedo a tardi-metamórficas e diagenéticas (*Bau, 1993*). É por este motivo que as BIF são propensas a preservarem seus padrões iniciais de ETR durante soterramento e exumação, salvo sob grau elevado de metamorfismo, em fácies anfíbolito e superior, ou em sistemas extremamente dominados por fluídos (razão fluído/rocha $>10^2$ ), onde alterações no padrão de ETR são possíveis (*Bau, 1991*). Tais fatores tornam os ETR importantes no entendimento do tempo, das causas e dos mecanismos deposicionais das BIF, bem como na evolução de ambientes sedimentares ricos em óxidos de ferro ao longo do tempo (*Bekker et al., 2010*).

#### 1.2.2.1. Ce/Ce\*

Cério é indicador da abundância de oxigênio, pois pode ser encontrado em dois estados de oxidação a depender da pressão de oxigênio do sistema. É o único ETR com transformação redox em condições oceânicas ambientes (*Goldberg et al., 1963*).  $Ce^{3+}$  tem química de solução similar aos seus vizinhos trivalentes (La e Nd), enquanto sua oxidação para  $Ce^{4+}$  resulta na geração de forma menos solúvel (*Sholkowitz et al., 1991, Bau e Dulski, 1996*). Estes processos levam à pronunciada anomalia negativa de  $Ce_{SN}$  na água do mar recente, espelhada por forte anomalia positiva na maioria das crostas e nódulos ferromagnesianos recentes (*Elderfield, 1988; Derry e Jacobsen, 1990; Bekker et al., 2010*).

*Bau e Koschinsky (2009)* sugerem que a remoção preferencial de Ce da água do mar não resulta da oxidação de  $Ce^{3+}$  dissolvido na coluna d'água marinha, mas que  $Ce^{3+}$  é oxidado após sua sorção na superfície dos oxi-hidróxidos de Mn e/ou Fe, preferencialmente pelo Mn que pelo Fe. Em geral, ambientes marinhos oxigenados mostram forte anomalia negativa de Ce, quando os dados de ETR são normalizados pela composição de folhelhos ( $_{SN}$ ), enquanto águas suboxidadas e anóxicas não apresentam anomalias negativas de  $Ce_{SN}$ , devido à dissolução redutora das partículas ricas em Mn e Fe em deposição (*Planavsky et al., 2010; Bekker et al., 2010*). *Alibo e Nozaki (1999)* mostraram que adsorção e oxidação do Ce ocorrem amplamente em águas superficiais com alta atividade biológica, como consequência,

o desenvolvimento da anomalia negativa de Ce aumenta com a profundidade, em concordância com o previamente exposto por *Sholkowitz et al. (1994)*.

A sensibilidade às condições redox apresentada pelo Ce permite estimativa do estado redox de ambientes paleoceânicos e da evolução da atmosfera; para tanto, é preciso considerar três parâmetros geoquímicos importantes: abundância, razão de isótopo estável e especiação química (*Nakada et al., 2013*).

Interpretação das anomalias de  $Ce_{SN}$  na água do mar e em precipitados marinhos pode ser mascarada por possíveis abundâncias anômalas de La. As abundâncias anômalas de Ce, como sugeridas pela razão  $(Ce/Ce^*)_{SN} = Ce_{SN}/(0.5La_{SN}+0.5Pr_{SN})$ , pode resultar do enriquecimento anômalo de La e não necessariamente ser uma consequência do comportamento anômalo do Ce. Para evitar tal interferência, *Bau e Dulski (1996)* definiram a “verdadeira” anomalia negativa de Ce com base no cálculo da razão  $(Pr/Pr^*)_{SN} = Pr_{SN}/(0.5Ce_{SN}+0.5Nd_{SN})$ , considerando que anomalia de  $Ce_{SN}$  negativa, inevitavelmente resulta em  $(Pr/Pr^*)_{SN} > 1$  e vice-versa, a combinação de  $(Ce/Ce^*)_{SN} < 1$  e  $(Pr/Pr^*)_{SN} \sim 1$ , indica anomalia positiva de  $La_{SN}$ .

*Bau e Dulski (1996)* concluíram que ausência de anomalias negativas de  $Ce_{SN}$  em águas marinhas superficiais observadas em amostras de BIF do Transvaal, sugerem que no limite Neorqueano/Paleoproterozoico oxidação do  $Ce^{3+}$  durante processos supergênicos foi pequena a negligenciável. O conteúdo de oxigênio da atmosfera no início do Paleoproterozoico foi alto o suficiente para formação de oxi-hidróxidos de ferro, mas muito baixo para estabilização de quantidades significativas de compostos de  $Ce^{4+}$ .

#### 1.2.2.2. Eu/Eu\*

Dissociação de Eu dos demais ETR gera anomalia de Eu tanto negativa ou positiva. A mudança no estado de valência determina comportamento das espécies de Eu, pois  $Eu^{2+}$  difere dos demais ETR em tamanho, formação de complexos, sorção nas superfícies de minerais e na incorporação em cristais. Potencial redox  $Eu^{3+}/Eu^{2+}$  aumenta significativamente com aumento da temperatura; se eleva com aumento do pH e diminui com aumento da pressão (*Bau, 1991*). Em ambientes moderadamente redutores  $Eu^{2+}$  pode ocorrer em temperaturas suficientemente altas; porém, apenas em condições fortemente redutoras, anomalia detectável de Eu poderia ser formada a 25°C (*Danielson et al., 1992*).

Estudos de padrões de ETR em BIF da América do Norte, Finlândia e Austrália mostram algumas tendências em anomalias de Eu, as quais demonstram que BIF mais antigas que 2.5 Ga exibem anomalias positivas de Eu, enquanto BIF mais novas não as exibem. Em sedimentos químicos com idades entre 2.5 e 2.3 Ga, ambas as tendências podem ser encontradas (*Danielson et al., 1992*). Devido à ampla distribuição das BIF, tais feições podem ser consideradas como mudança global nas condições que controlam a mobilização dos ETR, ao longo do tempo geológico. Comparação entre condições redox da gênese das BIF e equilíbrio redox calculado e medido para Eu sugere que anomalia de Eu aponta para fonte de ETR predominantemente hidrotermal, com temperaturas de soluções acima de 175°C.

*Danielson et al. (1992)* interpretam desaparecimento da anomalia positiva de Eu a partir do Proterozoico, como indicativo do decréscimo na contribuição de fluidos de alteração de

alta temperatura para ambiente marinho. No Arqueano, maior quantidade de material mantélico pode ter sido alterada em relação ao Proterozoico, com fluidos hidrotermais descarregando excesso de Eu nos oceanos. Dependência da temperatura apresentada pelo potencial redox do Eu mostra desaparecimento da anomalia positiva de Eu nas BIF, como possível consequência da evolução térmica da crosta oceânica, marcando mudança global dos centros de expansão do assoalho oceânico. Conforme mudança no mecanismo de produção da crosta oceânica, condições de mobilização iônica passaram a favorecer o  $\text{Eu}^{3+}$ , resultando na ausência da anomalia positiva de Eu nos padrões ETR das BIF a partir do Proterozoico.

### 1.2.2.3. Y/Ho

Ítrio (Y) e ETR não influenciados pelas condições redox apresentam propriedades físico-químicas similares, são trivalentes com raios iônicos e eletronegatividades similares. Dentre os ETR, Y o é mais similar ao Hólmio (Ho); com valências idênticas e raios iônicos equivalentes, eles permanecem intimamente ligados em muitos processos geoquímicos (*Bau e Dulski, 1999*). Apesar de especiações similares na água do mar, Y e Ho não se comportam de modo coerente em sistemas marinhos. Eles são fracionados durante ciclo redox dos oxihidróxidos de Mn e/ou Fe, por interações diferenciais entre partícula-solução, onde Ho é adsorvido às partículas em suspensão duas vezes mais rápido do que Y.

A razão molar Y/Ho atua como indicador do impacto das interações partícula-solução nas concentrações de metais traços dissolvidos na água do mar (*Bau et al., 1997*), permitindo o monitoramento do conteúdo terrígeno em BIF. BIF com altas razões Y/Ho são consideradas livres de detritos terrestres e vulcânicos (ambos com razões Y/Ho condríticas ~28). Típicos valores Y/Ho da água do mar são supercondríticos (entre 60 e 90), próximos aos das águas continentais (26 a 27) e do PAAS (27), *Planavsky et al. (2010)*.

Segundo *Frei et al. (2008)* e *Planavsky et al. (2010)* BIF arqueanas a paleoproterozoicas tendem a apresentar razões Y/Ho supercondríticas, enquanto BIF mais jovens que 1.9 Ga mostram razões Y/Ho com maior variação. Os autores associaram o amplo intervalo de valores Y/Ho das BIF tardi-paleoproterozoicas, à deposição em massa d'água com contribuições variadas de REY, controladas pela precipitação e dissolução de oxihidróxidos de Mn-Fe somente a partir do Paleoproterozoico.

### 1.2.3. Indicadores Isotópicos

Estudos isotópicos têm fornecido bons traçadores para modelos petrogenéticos e de proveniência, quanto às fontes envolvidas na evolução crustal de terrenos antigos.

#### 1.2.3.1. Sm-Nd em rocha total

Épsilon Nd ( $\epsilon\text{Nd}$ ) é indicador petrogenético que permite definir natureza da fonte das formações ferríferas e rochas associadas, se crustal ou mantélica. Quando associados a elementos traços, valores de  $\epsilon\text{Nd}$  favorecem relacionar os ambientes de formação aos processos envolvidos na gênese das rochas (*Frei et al., 2008; Alexander et al., 2009*). Retrocedendo do Presente ao Arqueano, assinaturas isotópicas de BIF mudam de fontes predominantemente continentais para típicas de manto depletado. Predomínio de valores

positivos (mantélicos) em BIF arqueanas contrastam com valores negativos (continentais) da água do mar fanerozoica. A carga de ETR nos oceanos, durante maior parte do Eon Arqueano, foi provavelmente dominada pela circulação hidrotermal da água do mar em basaltos do tipo MORB e não por águas fluviais, como hoje é observado (*Jacobsen e Pimentel-Klose, 1988 a,b*).

Dados de isótopos de Nd de BIF arqueanas sugerem que água do mar tipicamente exibiu razão  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  próxima aos valores da Terra (*bulk*), com  $\epsilon\text{Nd}(t)$  entre -1.5 e +2.5 (*Alexander et al., 2009*). Estudos realizados por esses autores, em BIF da Província de Transvaal na África do Sul, mostraram valores  $\epsilon\text{Nd}(T=2.95 \text{ Ga}) \geq 1$  nas BIF associadas a rochas vulcânicas máficas subaquosas do *Greenstone belt* de Pietersburg; e  $\epsilon\text{Nd} < 1$  para BIF de água rasa do Grupo Mozaan (Supergrupo Pongola). Os autores relacionaram tais variações ao ambiente deposicional. Valores  $\epsilon\text{Nd}(t)$  positivos, relativamente constantes entre +1 e +2, seriam representantes do volume de água do mar anóxico pré-2.7 Ga; enquanto  $\epsilon\text{Nd}(t)$  negativos corresponderiam a massas de águas rasas, associadas à crosta evoluída exposta.

*Jacobsen e Pimentel-Klose (1988a)* elaboraram modelo de três camadas para oceanos arqueanos: 1) superficial, 2) termoclina e 3) água profunda. O forte componente hidrotermal da última resulta valores  $\epsilon\text{Nd}(t)$  positivos, enquanto ressurgência por advecção leva água profunda, rica em Fe e Nd para termoclina. Este processo desencadeia reações químicas a partir da mistura entre águas superficiais de composição diferente e com cargas de ETR predominantemente de fontes continentais, resultando em  $\epsilon\text{Nd}(t)$  negativos.

## ANEXO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionados para este estudo os principais depósitos de formações ferríferas bandadas da PMC: Serra Norte, Serra Sul, Serra Leste, Serra de São Félix, Serra Arqueada, Serra do Tarzan e Serra da Bocaina. Para a caracterização das formações ferríferas foram integrados dados petrográficos, geoquímicos e isotópicos, embasados por filtros geológicos e norteados pelo reconhecimento de campo. Dentre as IFs e demais rochas supracrustais associadas (rochas vulcânicas básicas, intermediárias e ácidas, sedimentares e intrusivas, metamorfasadas ou não), testemunhos de sondagem e afloramentos foram amostrados (Figs. 1- 3).

### *1. Sensoriamento Remoto e Aerogeofísica*

As principais BIF da PMC foram identificadas e representadas em mapa a partir da integração de produtos de sensores remotos aéreos e orbitais com mapas e dados geológicos de campo. Os produtos foram processados com o *software* ENVI 5.0 e integrados no ArcGIS 10.1.

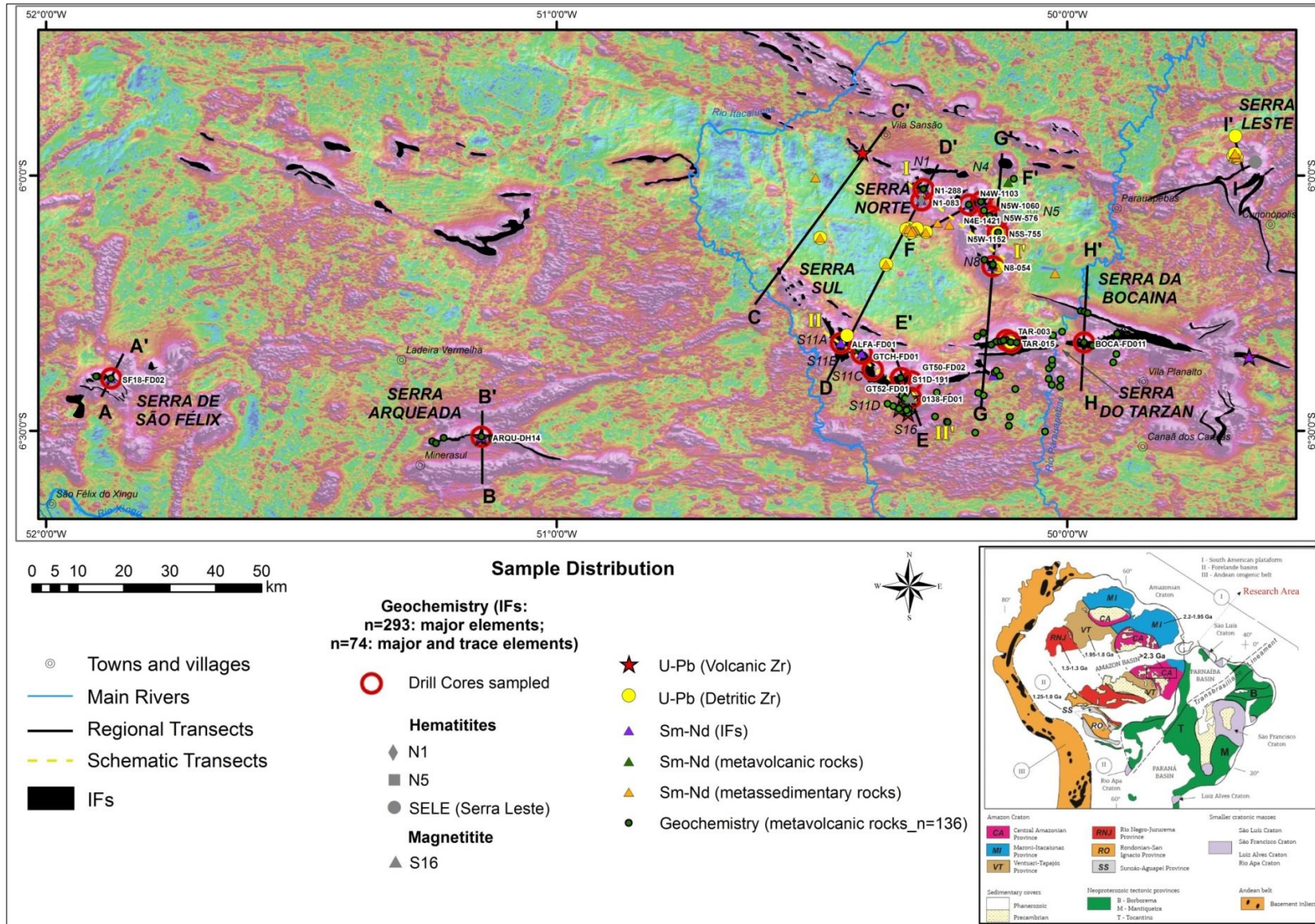
Dentre produtos espectrais aerotransportados, foram utilizadas fotografias aéreas (escala 1:52.000, acervo SUREG-BE/CPRM) e imagens adquiridas pelo sensor SAR (*Synthetic Aperture Radar*) - banda L, na aeronave R99B do Sistema de Vigilância e Proteção da Amazônia (*SIVAM/SIPAM*, acervo SUREG-SP/CPRM), com resolução espacial de 18m. Os produtos de sensores orbitais consistiram em imagens multiespectrais do satélite *Landsat 7 ETM+* (*NASA*), com resolução espacial de 15 m (após fusão com banda pancromática); e modelos digitais de elevação (MDE) elaborados a partir de dados dos radares ASTER GDEM (*Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer - Global Digital Elevation Model - USGS*) e SRTM (*Shuttle Radar Topography Mission; USGS*), com resoluções espaciais de 30 e 90m, respectivamente.

Os produtos aerogeofísicos utilizados foram previamente processados pela equipe de geofísicos da CPRM, a partir dos dados obtidos pelos levantamentos magnetométricos e gamaespectrométricos de alta resolução dos projetos Tucuruí (*LASA Prospecções S/A, 2011*) e Oeste Carajás (*LASA Prospecções S/A, 2015*). Os levantamentos foram realizados em linhas de voo na direção N-S, com espaçamento de 500 e altura de voo de 100 m.

### *2. Critérios de amostragem e procedimentos da preparação de amostras*

Entre o acervo dos testemunhos de sondagens disponibilizado pela Vale S.A. (*Departamento de Desenvolvimento de Projetos Minerais - DIPM e Departamento de Planejamento e Desenvolvimento de Ferrosos – DIPF*) foram selecionados aqueles considerados representativos das ocorrências foco do estudo. A seleção foi direcionada mais pelo enfoque litoestratigráfico regional do que por critérios de teor/tonelagem de minério de ferro, utilizando, dentre outros recursos, mapas geológicos, seções geológicas e informações contidas em bancos de dados e levantamentos de campo. Eventualmente, como no caso dos corpos A, B e C do platô S11 da Serra Sul, onde existem apenas um ou dois furos de sondagens disponibilizados pelo DIPM, não houve opções para outras seleções.

Após verificação nas bancadas, de três a cinco furos selecionados, optou-se pelo furo “tipo” da ocorrência investigada para amostragem mais detalhada. Somado ao furo tipo, foram selecionados



**Fig. 1:** Distribuição espacial da amostragem dos principais depósitos e prospectos de ferro da PMC. Amostras representadas sobre produto da fusão entre imagem da amplitude do sinal analítico (levantamentos aerogeofísicos: Tucuruí (LASA Prospecções S/A, 2011) e Oeste de Carajás (LASA Prospecções S/A, 2015) e MDE do radar ASTER DGEM (NASA).

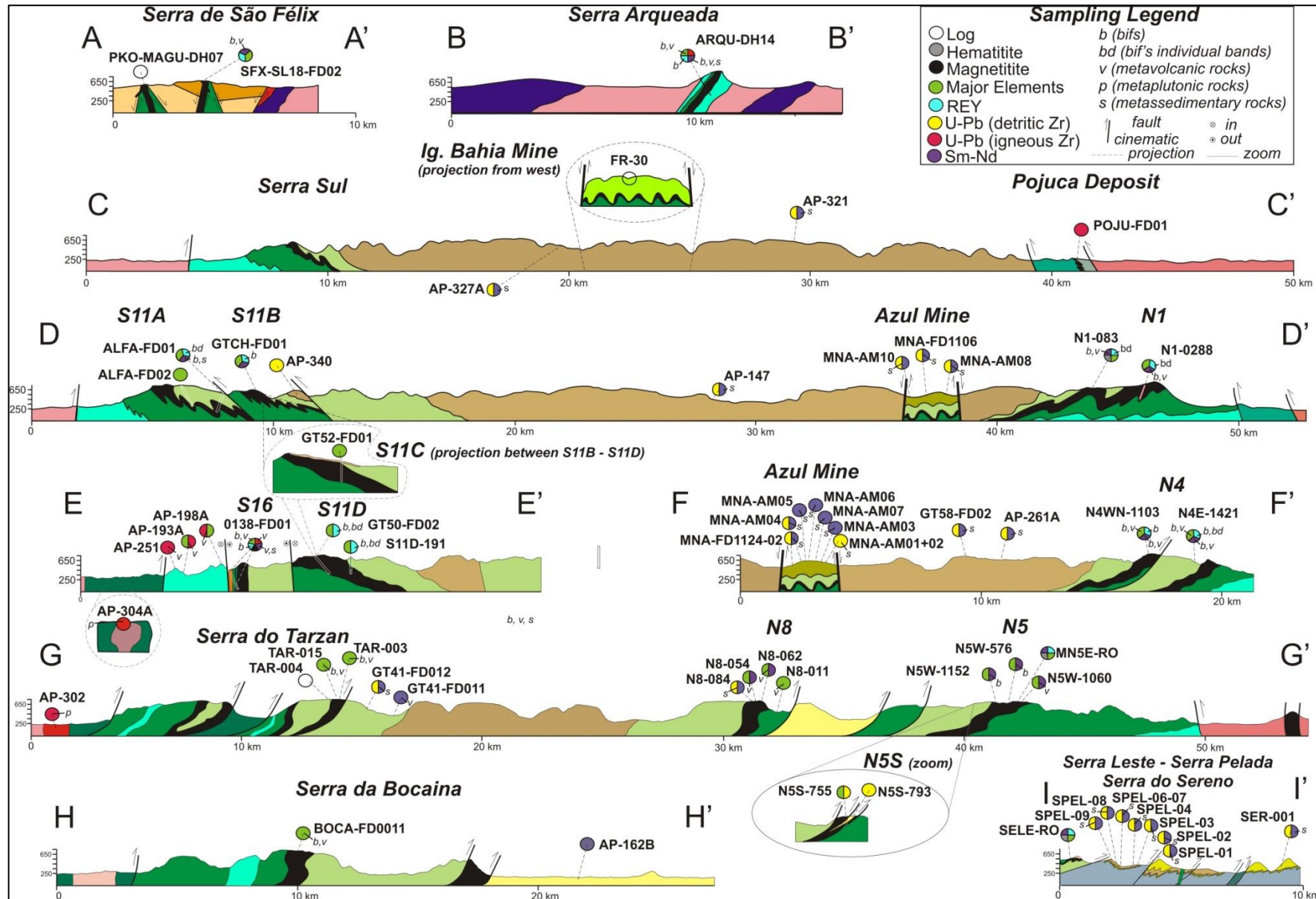


Fig. 2: Perfis geológicos esquemáticos com localização do tipo de amostragem realizada (vide Fig. 1.6.1, para localização dos perfis).

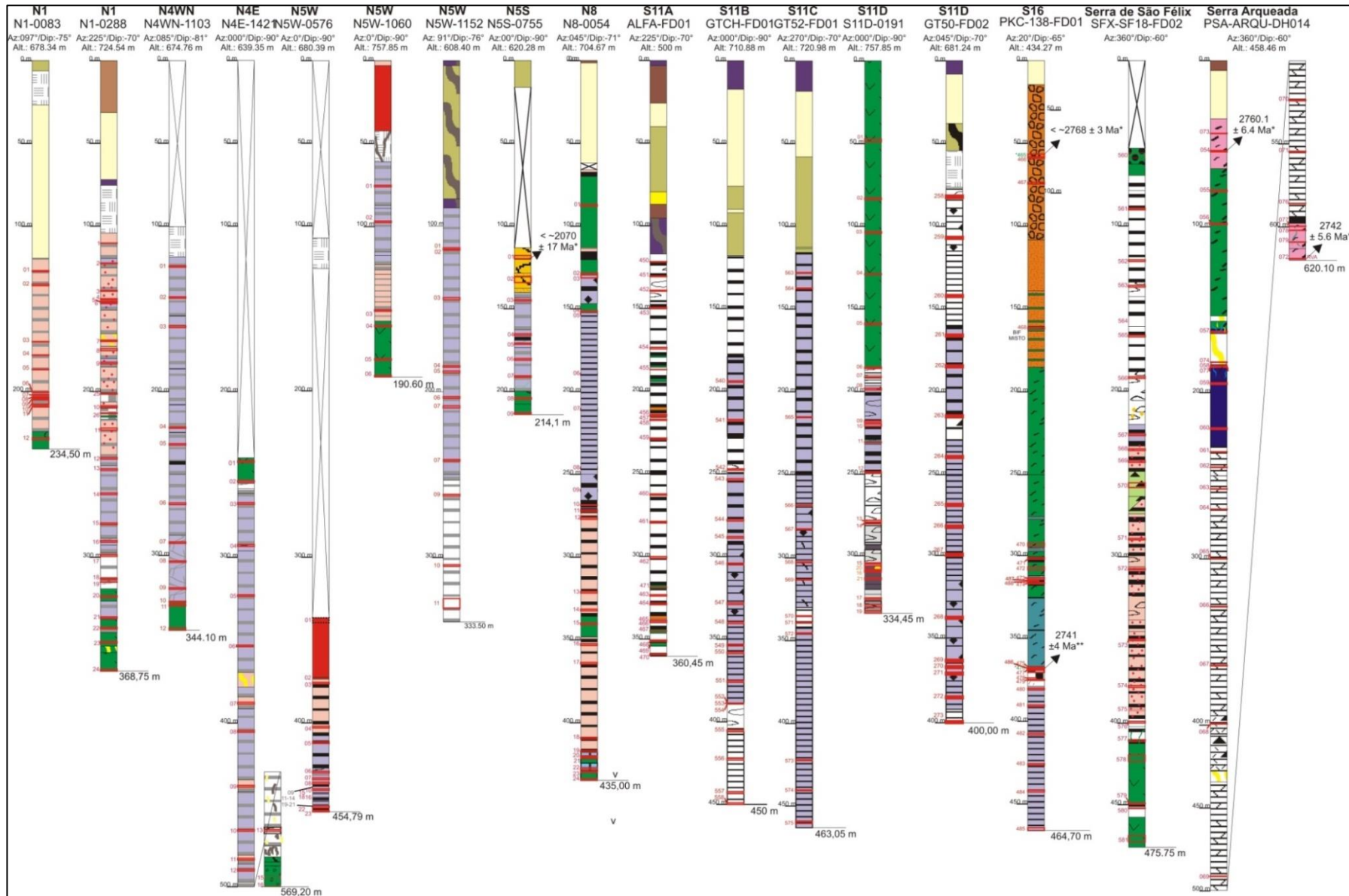
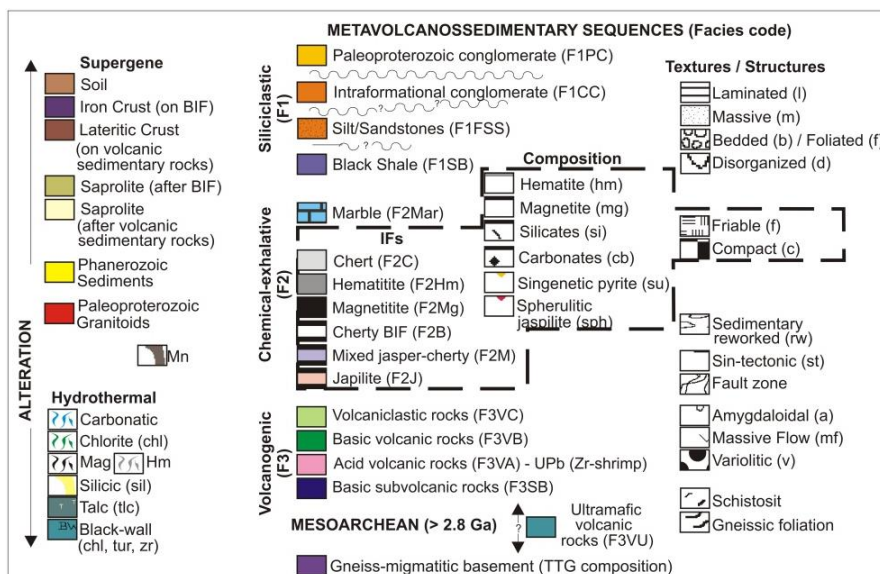


Fig. 3: Logs dos testemunhos de sondagem com localização dos intervalos amostrados (legenda abaixo).





**Fig. 3 (continuação):** Legenda dos logs dos testemunhos de sondagem com localização dos intervalos amostrados.

mais dois ou três furos da mesma ocorrência, quando disponíveis, em complemento à amostragem do furo tipo, garantindo representatividade da amostragem, no caso de fácies e/ou rochas não ocorrerem no furo tipo selecionado.

Amostras para caracterização geoquímica e isotópica foram coletadas em intervalo amostral de em média 1 m, limitados por quebra litológica conforme simultânea descrição macroscópica dos testemunhos. Procurou-se amostrar ¼ dos intervalos selecionados dos testemunhos; em algumas situações foi amostrada metade destes, especialmente para obtenção de zircão para datações geocronológicas.

Conforme fluxograma de preparação (Fig. 4), todas as amostras foram britadas na granulometria de 4 mm. Desta fração, alíquota de 200 g foi armazenada no Centro de Desenvolvimento Mineral da Vale S.A. para eventuais estudos metalúrgicos (ensaios em Tubo Davies, granulométricos, mineralógicos, liberação etc.), além do escopo da presente pesquisa. O restante da amostra foi pulverizado na fração < 0,015mm, deste foram separadas 3 alíquotas com cerca de 50 g cada.

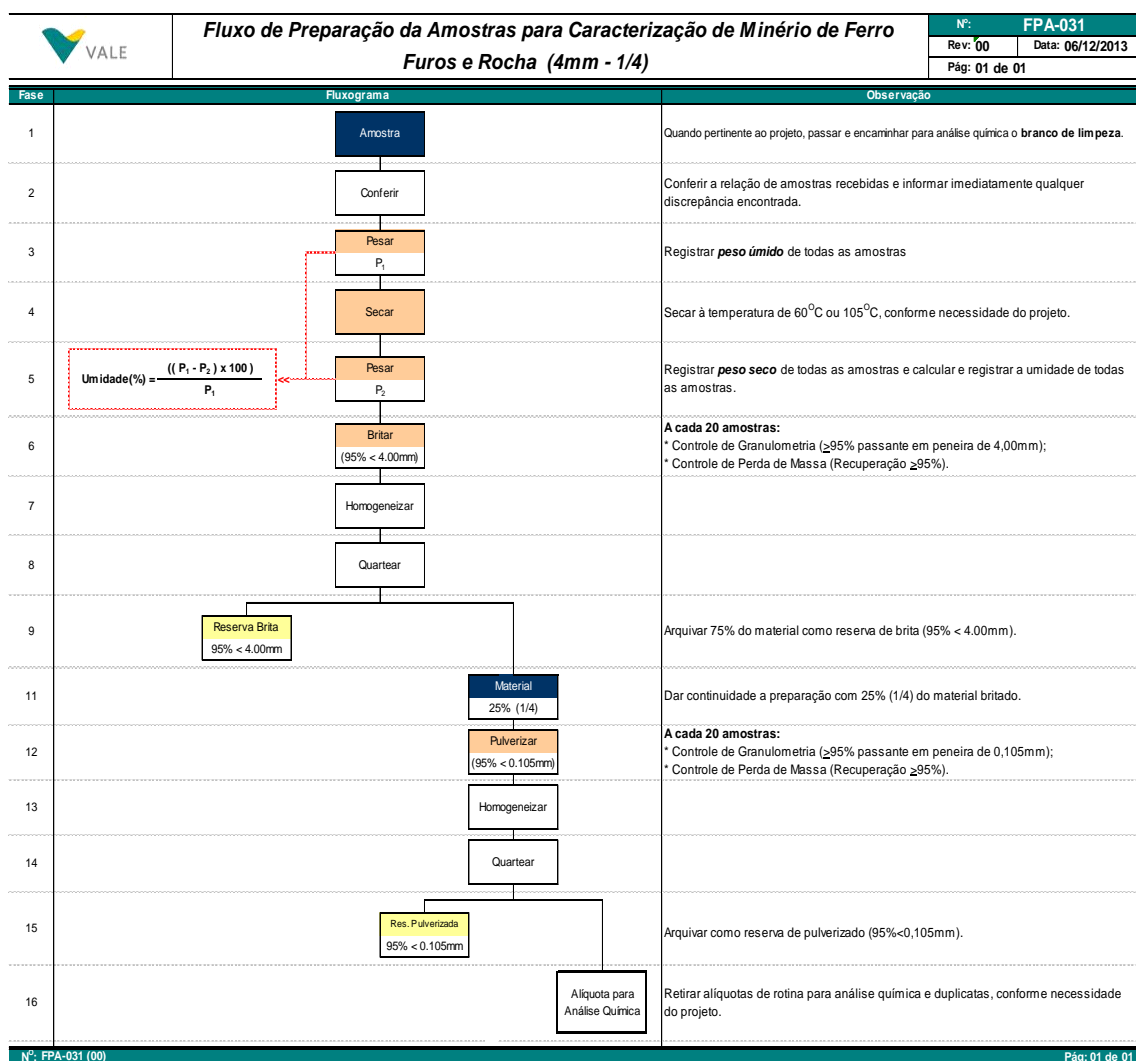
A primeira alíquota foi enviada para análises químicas de detalhe nos laboratórios da ALS-Chemex - Brasil. A segunda alíquota foi separada para análises isotópicas (Sm-Nd, Fe, Si, O, C, H, S, N). Até o momento, amostras previamente selecionadas com base nos resultados litogeoquímicos foram encaminhadas apenas para análises isotópicas pelo método Sm-Nd em rocha total, no Laboratório de Geocronologia da UnB. A terceira alíquota foi arquivada pela Vale S.A. como parte do acervo do Projeto Inventário Ferro Carajás. O restante do material pulverizado encontra-se arquivado como reserva nos galpões do N5.

Amostras coletadas para análises geocronológicas pelo método U-Pb em Zircão variaram entre 1 e 5 m de comprimento de testemunho. Pelitos e arenitos da Mina do Azul e da Serra Pelada foram pulverizados no SELFRAG (*High Voltage Pulse Power Fragmentation*). Rochas (sub)vulcânica e metavulcanoclástica da Serra Sul foram pulverizadas em moinho de disco de porcelana. As amostras foram submetidas à concentração de minerais pesados por bateia e à separação magnética via separador eletromagnético Frantz, em amperagem de 0,5, 1,0 e 1,8A. Esses procedimentos foram realizados no Laboratório de Geocronologia da UnB.

A fração não magnética de minerais pesados de cada amostra foi submetida à microbateria em placa de petri com álcool, e os cristais de zircão foram catados manualmente, sob lupa binocular do laboratório de óptica da sede da CPRM. Os cristais selecionados (cerca de 30 e 100 cristais, para rochas metavulcânicas e metassedimentares, respectivamente) foram fixados em fita dupla face e embutidos em resina epóxi. Após a secagem o *mount* foi desgastado para e exposição do interior dos grãos e polido em pasta de diamante de 0,25 µm.

O concentrado de bateia da amostra de quartzito com lente de metaconglomerado intraformacional da Serra Leste foi preparado no local, dada disponibilidade de material fresco já pulverizado por dinamite na antiga Pedreira da Andrade Gutierrez.

Para petrografia (lâminas polidas), de cada uma das amostras brutas coletadas foi retirada amostra entre 5-10 cm de comprimento, representativa do intervalo. De todas BIF amostradas, foi separada amostra adicional de testemunho (entre 5 -10 cm de comprimento), arquivada em estado bruto, para posteriores análises químicas e/ou isotópicas das bandas individuais das BIF (*microdrill*), caso haja condições orçamentárias e laboratoriais.



**Fig. 4:** Fluxograma de preparação de amostras do Projeto Inventário Ferro Carajás - Caracterização das Formações Ferríferas Bandadas de Carajás (Vale S.A., 2014 - inédito).

### **3. Petrografia**

Amostras para petrografia foram sistematicamente coletadas em conjunto com amostragem litogeoquímica e isotópica, visando a caracterização petrológica das formações ferríferas e das principais rochas que compõem a estratigrafia regional. Devido ao grande número de amostras, a confecção das lâminas vem sendo realizada conjuntamente, nos laboratórios do Centro de Desenvolvimento Mineral (CDM-Vale S.A.), UnB e CPRM (Superintendências Regionais de São Paulo e Belém – SUREGs-SP e BE).

As descrições petrográficas estão sendo executadas nos laboratórios de microscopia óptica da CPRM (SUREG-SP), USP e UnB. Complementando as análises petrográficas, quando necessário, lâminas/minerais serão submetidas a análises mais sofisticadas, incluindo MEV e Microsonda Eletrônica nos laboratórios da UnB, USP e CPRM.

### **4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV+EDS)**

Neste trabalho foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Laboratório de Geocronologia da UnB, um equipamento da marca *FEI*, modelo *Quanta 450* provido de detectores *EDS* (*Energy Dispersive Spectroscopy*) e *EBSD* (*Electron BackScatter Diffraction*), ambos da *EDAX* e controlados pelo software *TEAM*, além do sistema de catodoluminescência modelo *Chroma CL da Gatan*.

O MEV vem sendo operado com voltagem de 20 kV e *spot* entre 4.0 e 6.0 para geração imagens de alta precisão, com aumentos entre 70 e 14815 vezes. Para elevar a condutividade da amostra e melhorar a qualidade das imagens, lâminas polidas são previamente metalizadas com carbono no Laboratório de Microsonda Eletrônica do IG-UnB. Análises químicas semi-quantitativas e estudos mineralógicos associados às imagens obtidas são realizados em casos específicos por análises EDS, especialmente na identificação de fases carbonáticas e silicáticas nas BIF. O EDS é capaz de detectar vibrações de elétrons superiores às emitidas pelo elemento Na. O tempo de aquisição (*live time*) da análise é limitado em 30 segundos.

Visando identificar possíveis estruturas internas em zircão (associadas a variações composicionais), imagens de alta definição de elétrons secundários (*Secondary Electron - SE*), elétrons retroespalhados (*Backscattering Electron - BSE*) e catodoluminescência estão sendo obtidas. Estas estruturas podem indicar a origem dos cristais (ígnea, metamórfica ou hidrotermal), pois estão relacionadas a variações composicionais e são fundamentais nos estudos isotópicos U-Pb.

Mediante preparação específica de amostras de cristais individuais (sem embutimento e polimento grão), pretende-se investigar no MEV a textura da superfície de cristais de zircão, para contribuir na interpretação dos processos endógenos ou exógenos aos quais foram submetidos (a exemplo da amostra de rocha metavulcanoclástica PKS-0138-FD0001-465, datada pelo método U-Pb em Zr, por LA-ICP-MS).

## 5. Litogeoquímica

Amostras de BIF e demais rochas supracrustais associadas foram analisadas para elementos maiores, menores e traços. Limites inferiores e superiores de detecção estão listados por elemento e método analítico (Tab. 1). A preparação das amostras foi executada pela *Intertek*, no laboratório de preparação do N5 da *Vale S.A.* As análises químicas foram executadas pela *ALS Chemex*. Amostras coletadas adicionalmente para litogeoquímica de banda serão preparadas com *microdrill* e submetidas a análises químicas das bandas individuais das BIF, caso haja condições orçamentárias e laboratoriais.

**Tab. 1:** Métodos analíticos, limites inferiores e superiores de detecção de elementos maiores, menores e traços.

ELEMENTO	MÉTODO	UNIDADE	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR	ELEMENTO	MÉTODO	UNIDADE	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR
SiO <sub>2</sub>	ME-XRF06	pct	0.01	100	Cu	Cu-AA62	pct	0.001	50
TiO <sub>2</sub>	ME-XRF06	pct	0.01	100	Cu	ME-MS61	ppm	0.2	10000
Ti	ME-MS61	pct	0.005	10	Zn	ME-MS61	ppm	2	10000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ME-XRF06	pct	0.01	100	Ga	ME-MS81	ppm	0.1	1000
Al	ME-MS61	pct	0.01	50	Ga	ME-MS61	ppm	0.05	10000
Fe <sub>TOTAL</sub>	ME-XRF06	pct	0.007	69.9	Ge	ME-MS61	ppm	0.05	500
Fe <sub>TOTAL</sub>	ME-MS61	pct	0.01	50	As	ME-MS61	ppm	0.2	10000
Fe <sub>TOTAL</sub>	Fe-VOL51	pct	0.01	100	Se	ME-MS61	ppm	1	1000
FeO	Fe-VOL05	pct	0.01	100	Nb	ME-MS81	ppm	0.2	2500
Mn	ME-XRF06	pct	0.008	77.4	Nb	ME-MS61	ppm	0.1	500
Mn	ME-MS61	ppm	5	100000	Mo	ME-MS81	ppm	2	10000
MgO	ME-XRF06	pct	0.01	100	Mo	ME-MS61	ppm	0.05	10000
Mg	ME-MS61	pct	0.01	50	Ag	ME-MS61	ppm	0.01	100
CaO	ME-XRF06	pct	0.01	100	Cd	ME-MS61	ppm	0.02	1000
Ca	ME-MS61	pct	0.01	50	In	ME-MS61	ppm	0.005	500
Na <sub>2</sub> O	ME-XRF06	pct	0.01	100	Sn	ME-MS81	ppm	1	10000
Na	ME-MS61	pct	0.01	10	Sn	ME-MS61	ppm	0.2	500
K <sub>2</sub> O	ME-XRF06	pct	0.01	100	Sb	ME-MS61	ppm	0.05	10000
K	ME-MS61	pct	0.01	10	Te	ME-MS61	ppm	0.05	500
P	ME-XRF06	pct	0.0004	43.64	Hf	ME-MS81	ppm	0.2	10000
P	ME-MS61	ppm	10	10000	Hf	ME-MS61	ppm	0.1	500
S	S-IR08	pct	0.01	50	Ta	ME-MS81	ppm	0.1	2500
S	ME-MS61	pct	0.01	10	Ta	ME-MS61	ppm	0.05	100
Be	ME-MS61	ppm	0.05	1000	W	ME-MS81	ppm	1	10000
Li	ME-MS61	ppm	0.2	10000	W	ME-MS61	ppm	0.1	10000
SrO	ME-XRF06	pct	0.01	100	Re	ME-MS61	ppm	0.002	50
Sr	ME-MS81	ppm	0.1	10000	Sn	ME-MS81	ppm	1	10000
Sr	ME-MS61	ppm	0.2	10000	Tl	ME-MS81	ppm	0.5	1000
BaO	ME-XRF06	pct	0.01	100	Pb	ME-MS61	ppm	0.5	10000
Ba	ME-MS81	ppm	0.5	10000	Bi	ME-MS61	ppm	0.01	10000
Ba	ME-MS61	ppm	10	10000	Th	ME-MS81	ppm	0.05	1000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ME-XRF06	pct	0.01	100	Th	ME-MS61	ppm	0.2	10000
LOI	ME-XRF06	pct	0.01	100	U	ME-MS81	ppm	0.05	1000
Rb	ME-MS81	ppm	0.2	10000	U	ME-MS61	ppm	0.1	10000
Rb	ME-MS61	ppm	0.1	10000	La	ME-MS81	ppm	0.5	10000
Cs	ME-MS81	ppm	0.01	10000	La	ME-MS61	ppm	0.5	10000
Cs	ME-MS61	ppm	0.05	500	Ce	ME-MS81	ppm	0.5	10000
Sc	Sc-ICP06	ppm	1	10000	Ce	ME-MS61	ppm	0.01	500
Sc	ME-MS61	ppm	0.1	10000	Pr	ME-MS81	ppm	0.03	1000
Y	ME-MS81	ppm	0.5	10000	Nd	ME-MS81	ppm	0.1	10000
Y	ME-MS61	ppm	0.1	500	Sm	ME-MS81	ppm	0.03	1000
Zr	ME-MS81	ppm	2	10000	Eu	ME-MS81	ppm	0.03	1000
Zr	ME-MS61	ppm	0.5	500	Gd	ME-MS81	ppm	0.05	1000
V	ME-MS81	ppm	5	10000	Tb	ME-MS81	ppm	0.01	1000
V	ME-MS61	ppm	1	10000	Dy	ME-MS81	ppm	0.05	1000
Cr	ME-MS81	ppm	10	10000	Ho	ME-MS81	ppm	0.01	1000
Cr	ME-MS61	ppm	1	10000	Er	ME-MS81	ppm	0.03	1000
Co	ME-MS81	ppm	0.5	10000	Tm	ME-MS81	ppm	0.01	1000
Co	ME-MS61	ppm	0.1	10000	Yb	ME-MS81	ppm	0.03	1000
Ni	ME-MS61	ppm	0.2	10000	Lu	ME-MS81	ppm	0.01	1000

Para intervalos métricos de testemunho, elementos maiores e perda ao fogo (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>Total</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SrO, BaO e PF) foram

analisados por fluorescência de raios-X após abertura por fusão alcalina com tetraborato de lítio. FeO e novamente o FeT (ferro total) foram determinados por volumetria, após ataque com HCl e HF concentrados, a quente, medição por titulação.

Elementos menores Ag, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, In, Li, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Rb, Re, S, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Tl, V, W, Zn, Zr foram analisados por ICP-MS, após abertura por digestão multi-ácida (HNO<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-HF-HCL).

ETR (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) e Th, U, Y, Zr, Hf, Ti, Nb, Ta, Th e U foram analisados por ICP-MS, após abertura por fusão alcalina com metaborato de lítio. Enxofre (S) foi dosado utilizando abertura por combustão da amostra e dosagem por LECO. Cobre (Cu) foi dosado por abertura via digestão multi-ácida (HNO<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-HF-HCL) e análise por absorção atômica. Para análise do escândio (Sc), amostra foi aberta por fusão alcalina com metaborato de lítio e analisada por ICP.

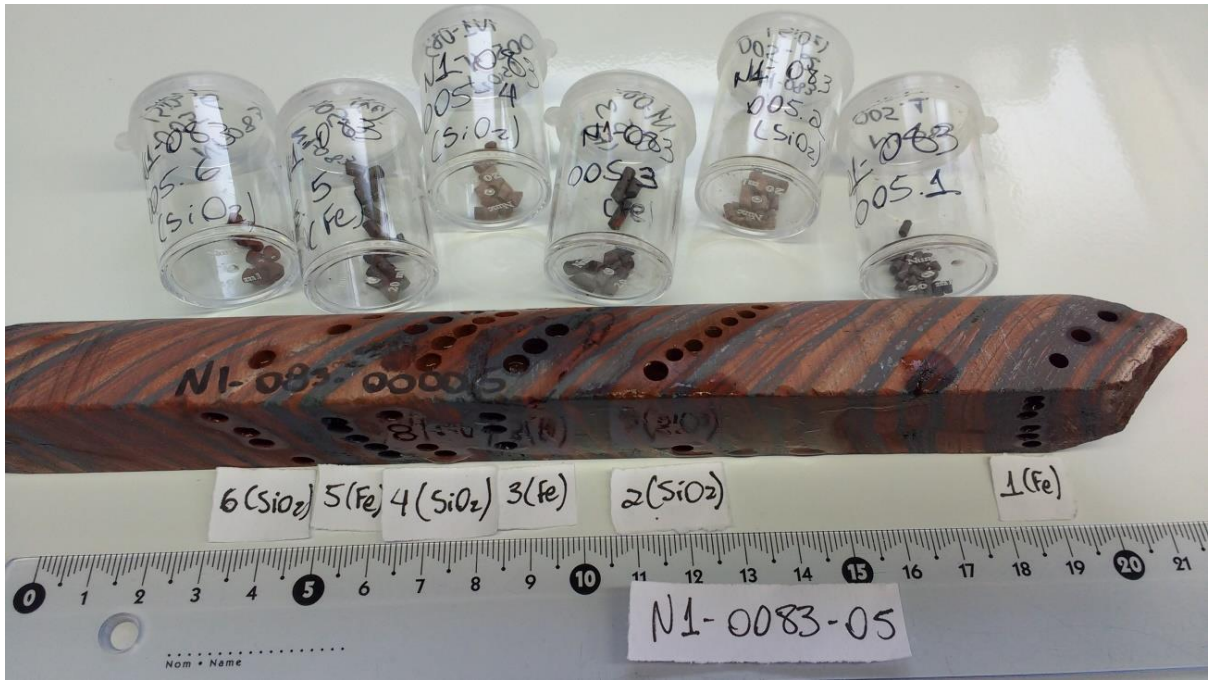
## 6. Litogeoquímica fina

No Laboratório de Geoquímica da Jacobs University Bremen, 43 alíquotas de amostras de BIF, previamente preparadas nos galpões do N5 em Carajás e analisadas pelo laboratório comercial ALS Chemex (custeadas pela Vale S.A.), foram novamente dosadas com ênfase na determinação dos elementos traço. A qualidade dos novos dados adquiridos foi significativamente melhor, em especial para os elementos terras-raras pesados.

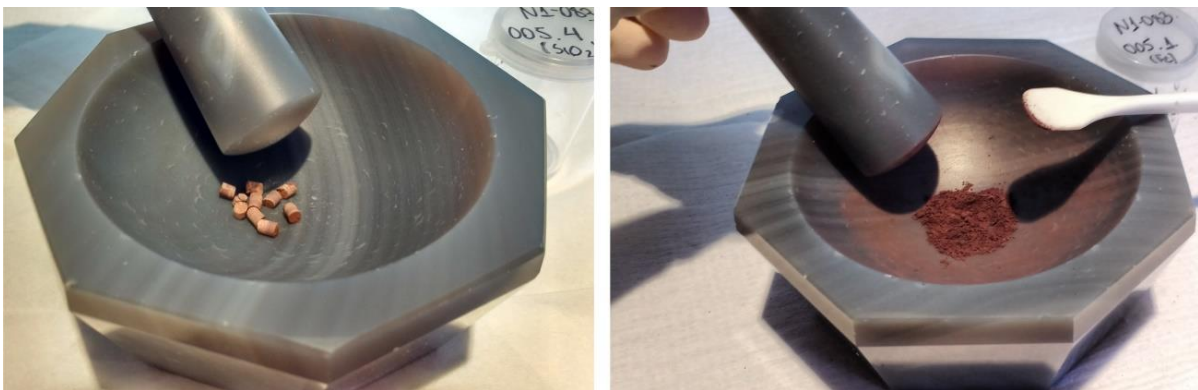
Além das alíquotas das amostras pré-preparadas pela Vale nos galpões do N5 em Carajás e analisadas pela ALS Chemex, foram realizadas análises de alta resolução (escala centimétrica) em 32 bandas individuais de intervalos selecionados de testemunhos das BIFs. A aquisição dos novos dados envolveu *microdrill* do material das bandas individuais (metachert e de óxidos de ferro) (Fig. 5-6), pulverização em mortário de ágata (Fig. 7) e controle rigoroso do material a ser dosado (Fig. 8), para posteriores cálculos quanto à diluição em solução multi-ácida (HF+HNO<sub>3</sub>+HCl), Fig. 9.



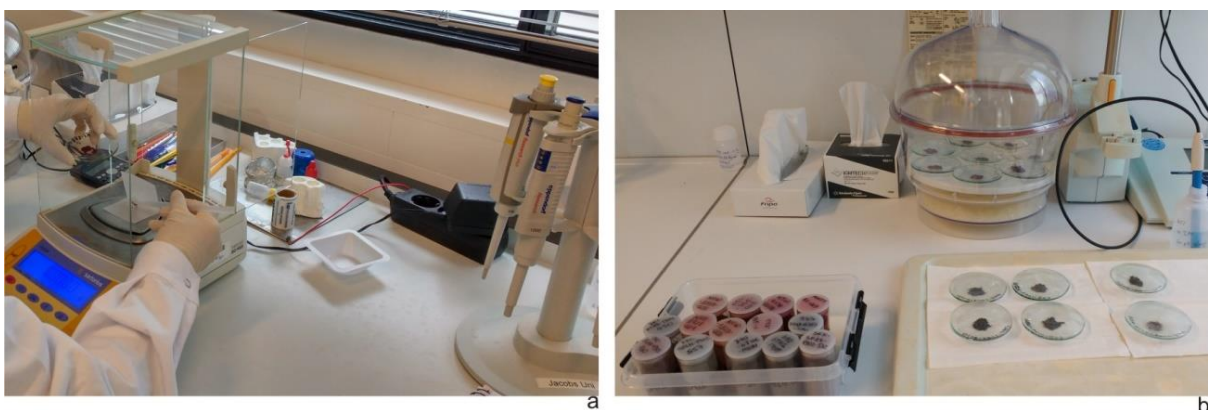
**Fig. 5:** Preparação das amostras de bandas individuais de BIF com o *microdrill*.



**Fig. 6:** Amostras de bandas individuais de BIF extraídas com o *microdrill*.



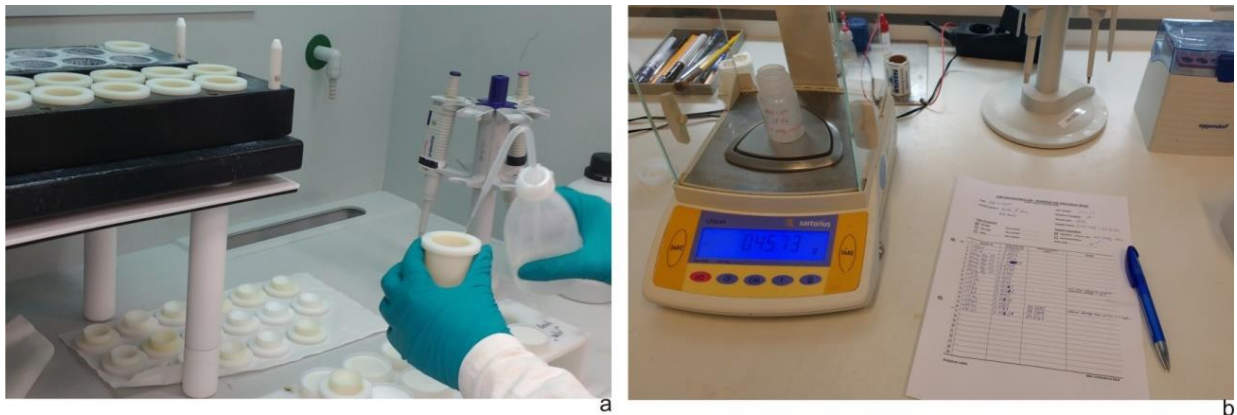
**Fig. 7:** Pulverização das amostras de bandas individuais de BIF em mortor de ágata.



**Fig. 8:** Controle do peso das amostras pulverizadas (a), já secas em estufa e mantidas livres de umidade em dessecadores (b).

A abertura das amostras foi feita por digestão em solução multi-ácida ( $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ) sob pressão (Pico-Trace) (Fig. 10), para posterior diluição das amostras em soluções distintas, visando tanto à dosagem de elementos traço, com ênfase nos REY, por espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (*ICP-MS - Inductively Coupled Plasma Mass*

*Spectrometry*), quanto à dosagem dos elementos maiores, com ênfase nas concentrações de Al, Fe e Mn, por espectrometria de emissão óptica com plasma (*ICP-OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) a serem contrapostas àquelas dosadas para os REY), Fig. 11.



**Fig. 9:** Diluição em solução multi-ácida (HF+HNO<sub>3</sub>+HCl) (a) e controle do peso das amostras diluídas (b).



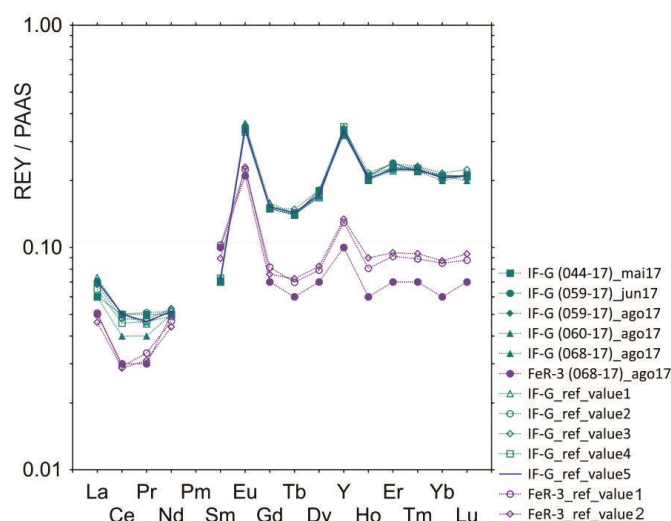
**Fig. 10:** Processo de digestão em solução multi-ácida (HF+HNO<sub>3</sub>+HCl) sob pressão (Pico-Trace): a) disposição das amostras diluídas nos blocos do PicoTrace; b-c) estabelecimento das condições para digestão multi-ácida em ambiente pressurizado sobre chapa aquecida até 225°C; d) evaporação dos ácidos sobre chapa aquecida até 90°C, visando atingir a secagem incipiente das amostras contendo os REY em solução, a ser diluída para subsequente leitura no ICP-MS.

Para o controle da qualidade analítica de cada digestão e leitura, foram utilizados como padrões de referência internacionais amostras das formações ferríferas Isua, na Groelândia (IF-G) e Temagami, do Canadá (FeR-3). No total foram analisadas 74 amostras. A reprodutibilidade dos dados foi satisfatória, garantindo assim a qualidade dos dados (Fig. 12).

Maiores informações sobre a metodologia descrita encontram-se nos trabalhos de Alexander (2008 e 2009).



**Fig. 11:** Espectrômetro de massa do *Geochemistry Lab* da JUB: a) *PerkinElmer DRC-e quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS)*; b) amostras diluídas prontas para leitura no ICP-MS.



**Fig. 12:** Padrões REY<sub>s</sub> de amostras dos padrões internacionais (IF-G e FeR-3) usadas como controles para a análise das 74 formações ferríferas feitas na Jacobs University, de acordo com cada digestão realizada (044-17, 059-17, 060-17, 068-17) entre maio a agosto de 2017. Valores de referência para comparação: IF-G (<sup>1</sup>Govindaraju, 1995; <sup>2</sup>Dulski, 2001; <sup>3</sup>Sampaio et al., 2014; <sup>4</sup>Viehman et. al., 2015; <sup>5</sup>Ocean Lab, *internal lab spreadsheet - 2017*) e FeR-3 (<sup>1</sup>Dulski, 2001; <sup>2</sup>Bau e Alexander, 2009).

## 7. Geoquímica Isotópica

Na presente pesquisa estão sendo aplicados métodos U-Pb e Sm-Nd, e possivelmente, será utilizado o método Lu-Hf em zircão; todos por LA-MC-ICP-MS (*Laser Ablation-Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*). O equipamento utilizado é o *Finnigan NEPTUNE Double Focusing Multi Collector ICP-MS*, equipado com Laser UV 213µm, no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília. A análise dos isótopos U-Pb em zircão da rocha (sub)vulcânica (PKS-0138-FD0001-476) foi realizada via SHRIMP-II (*Sensitive High Resolution Ion Micro Probe*), no Laboratório de Análises Isotópicas de Alta Resolução, do Instituto de Geociências da USP.



Estudos geocronológicos pelo método U-Pb em zircão objetivam determinação das idades de cristalização das rochas metavulcânicas e idades máximas de deposição das rochas metassedimentares e metavulcanoclásticas.

Para as análises U-Pb realizadas no Laboratório de Geocronologia da UnB foram seguidas rotinas estabelecidas por *Bühn et al. (2009)*. As análises realizadas no SHRIMP IIe do CPGeo/USP utilizaram os padrões internacionais SL13 e Temora 2 para o *bracketing* e aferição da acuracidade. As condições de análises foram: *spot size* = 30µm, 5 *scans*, *dead time* = 25ns e *source slit* = 80µm. Para o tratamento de dados foi utilizado o programa *Squid 1.06* (*Ludwig, 2002*) e os gráficos e cálculo de idade foram realizados com auxílio do programa *Isoplot 4* (*Ludwig, 2012*).

As análises Sm-Nd estão sendo realizadas no Laboratório de Geocronologia da UnB conforme os procedimentos descritos em *Gioia & Pimentel (2000)*. As informações obtidas através das análises de rocha total (idades modelos  $T_{DM}$  e evolução do  $\epsilon_{Nd}$ ) fornecem informações a respeito das composições médias das fontes dos detritos quanto à natureza dos reservatórios que lhe deram origem, quer sejam crustais, mantélicos ou a mistura deles. Embora questionados por alguns autores (eg. *Frei e Polat, 2007; Li et al., 2015*), estudos obtiveram êxito na investigação da idade deposicional de BIF pelo cálculo de isócronas Sm-Nd em rocha total (*Alibert e McCulloch, 1993; Viehmann et al., 2014*). Estas, embora não forneçam idades deposicionais precisas, informam sobre a preservação do sistema isotópico.