



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

---

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**IRONSTONES DA BASE DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS,  
BORDA NOROESTE DA BACIA DO PARNAÍBA, REGIÃO  
XAMBIOÁ-COLINAS DO TOCANTINS**

**Dissertação apresentada por:**

**GABRIEL DE JESUS LAVAREDA AMARO**

**Orientador: Prof. Raimundo Netuno N. Villas (UFPA)**

---

**BELÉM  
2011**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)  
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

---

A485i Amaro, Gabriel de Jesus Lavareda  
*Ironstones* da base da Formação Pimenteiras, borda noroeste da  
bacia do Parnaíba, região Xambioá-Colinas do Tocantins./ Gabriel de  
Jesus Lavareda Amaro; Orientador: Raimundo Netuno Nobre Villas –  
2011  
xiv, 89 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Programa  
de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de  
Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

1. Ironstones. 2. Oólitos. 3. Fonte de ferro. 4. Formação  
Pimenteiras (TO). 5. Bacia do Parnaíba. I. Villas, Raimundo Netuno  
Nobre, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 20. ed.: 553.1098117

---



**Universidade Federal do Pará**

**Instituto de Geociências**

**Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica**

**IRONSTONES DA BASE DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS,  
BORDA NOROESTE DA BACIA DO PARNAÍBA, REGIÃO  
XAMBIOÁ-COLINAS DO TOCANTINS**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR**

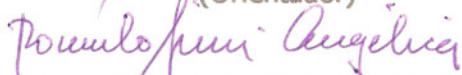
**GABRIEL DE JESUS LAVAREDA AMARO**


Como requisito à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na  
Área de **GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data de Aprovação: **05 /01 /2011**

**Banca de Dissertação:**

  
Prof. Dr. RAIMUNDO NETUNO N. VILLAS (UFPA)  
(Orientador)

  
Prof. Dr. RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA (UFPA)  
(Membro)

  
Prof. Dr. FRANÇOIS GAULTIER LAFAYE (Univ. Strasbourg, Fr)  
(Membro)

## RESUMO

O presente estudo foi centrado nas formações ferríferas tipo *ironstones* que ocorrem na base da Formação Pimenteiras, de idade devoniana, na borda noroeste da bacia do Parnaíba. As amostras foram coletadas ao longo dos perfis Xambioá-Vanderlândia e Colinas do Tocantins-Couto Magalhães, distantes cerca de 180 km um do outro, ambos mostrando o pacote sedimentar em discordância angular sobre rochas do embasamento proterozóico. Os *ironstones* formam camadas de espessura decimétrica, descontínuas e intercaladas em arenitos e siltitos. No perfil Xambioá-Vanderlândia, os *ironstones* mostram abundantes oólitos cimentados ou sustentados por matriz rica em oxi-hidróxidos de ferro. Os oólitos apresentam tamanho entre 0,2 e 0,5 mm, excepcionalmente 1 mm, e estruturas concêntricas assimétricas que desenvolvem formas variadas desde esféricas até elipsoidais. Raramente estão quebrados e poucos não revelam estrutura interna. No núcleo central são comumente encontrados grãos detríticos (principalmente de quartzo, zircão e monazita) em torno dos quais se formaram invólucros de oxi-hidróxidos de Fe e, localmente, de monazita. Mineralogicamente os *ironstones* oolíticos são dominados por goethita/hematita (75-80%), quartzo (5-15%) e esmectita/caulinita (0-10%). Do ponto de vista químico, essas rochas são constituídas de SiO<sub>2</sub> (3-15%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,4-7,7%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (62,5-79%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,5-3,2%), TiO<sub>2</sub> (0,2-0,8%), com os demais componentes maiores registrando teores <0,2%. Perda ao fogo variou de 9,4 a 13,5%. Os teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não refletem as proporções dos minerais de fosfato (monazita e goiasita), sendo boa parte do P atribuída à adsorção nos oxi-hidróxidos de Fe. Com relação aos elementos traços, os de maior abundância são V (780-1990 ppm), Zr (125-600 ppm), Sr (15-296 ppm), Ba (25-266 ppm), Ni (22-225 ppm), Y (39-181 ppm) e Σ<sub>ETR</sub> (144-1630 ppm, com Ce>Nd≈La), refletindo as quantidades variáveis de zircão, monazita, goiasita e, no caso do V, possivelmente a presença de argilominerais interestratificados e/ou adsorção. Normalizadas ao NASC, as amostras dos *ironstones* oolíticos são mais enriquecidas em ETR por fatores normalmente superiores a 2, algumas apresentando discretas anomalias positivas de Ce. De modo geral, o padrão de distribuição dos ETR é convexo entre o La e o Dy, e a partir daí tende à sub-horizontalidade até o Lu, lembrando uma colher emborcada. Os *ironstones* da região de Colinas do Tocantins-Couto Magalhães, ao contrário dos do perfil Xambioá-Vanderlândia, não apresentam textura oolítica. São também constituídos basicamente de oxi-hidróxidos de ferro, que lhes emprestam coloração vermelha escura e cimentam grãos detríticos

de minerais diversos e de distribuição aleatória. Mineralogicamente os *ironstones* não-oolíticos são representados por hematita/goethita, quartzo, argilominerais, muscovita e quantidades acessórias de monazita e zircão. Os componentes principais são  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (41-60%),  $\text{SiO}_2$  (16-39%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6-11%),  $\text{K}_2\text{O}$  (0,5-1,2%) e  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,3-2%). A perda ao fogo variou entre (6-11%). Juntos,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  não alcançam 0,4%. Dentre os elementos traços, teores expressivos são registrados para V (83-3.488 ppm), Zr (62-372ppm), Ba (166-347 ppm), Rb (26-62 pm), Zn (19-868 ppm), Ni (3-106 ppm) e Sr (31-51 ppm).  $\Sigma_{\text{ETR}}$  varia entre 100 e 300 ppm, as maiores concentrações sendo devidas aos ETRL (Ce > La > Nd >15 ppm). Os demais ETR estão, em geral, abaixo de 5 ppm. A composição química é em grande parte controlada pelo conteúdo mineralógico, porém, no caso de alguns elementos traços, as elevadas concentrações provavelmente decorrem também de incorporação na rede cristalina dos filossilicatos (Ni e Ba) ou de adsorção nos oxi-hidróxidos de ferro (V). Normalizadas ao NASC, as amostras dos *ironstones* não-oolíticos são mais empobrecidos em ETR, com padrão de distribuição predominantemente côncavo e desenhado pelo fracionamento dos ETRI tanto em relação aos ETRL como aos ETRP. Além da textura oolítica, os *ironstones* de Xambioá-Vanderlândia diferem dos de Colinas do Tocantins-Couto Magalhães por conterem menores quantidades de material terrígeno, notadamente quartzo, e, por conseguinte, maiores proporções de oxi-hidróxidos de Fe. São ainda mais ricos em V, Sr, Zr e  $\Sigma_{\text{ETR}}$ , e mais pobres em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Rb. Diferem também no padrão de distribuição dos ETR, quando normalizados ao NASC, especialmente com relação aos valores de  $(\text{ETRI})_{\text{N}}$ , os quais, mais altos nos *ironstones* oolíticos, geram curvas convexas e, mais baixos nos não-oolíticos, geram curvas côncavas. Apesar de, no campo, não terem sido estabelecidas as relações espaciais entre as duas variedades de *ironstones*, sugere-se que representem diferentes fácies da mesma formação ferrífera. Possivelmente, a deposição da fácies não-oolítica ocorreu mais afastada da borda continental, em ambiente de águas pouco mais profundas e calmas, onde foram descarregadas maiores quantidades de sedimentos detríticos, enquanto que a deposição da fácies oolítica transcorreu em águas mais rasas e agitadas, com menor suprimento de material terrígeno. O transporte do Fe poderia ter resultado, em grande parte, da erosão fluvial de áreas continentais marcadas por ambientes redutores, o que teria favorecido a solubilidade daquele metal na forma de complexos orgânicos.

Palavras-Chaves: Ironstones, Oólitos, Fonte de ferro, Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba

### ABSTRACT

The present study deals with the ironstones that occur at the base of the Devonian Pimenteiras Formation in the northwestern border of the Parnaíba basin. Samples were collected along the Xambioá-Vanderlândia and Colinas do Tocantins-Couto Magalhães sections about 180 km away from each other. In both sections the sedimentary package lies unconformably over the Proterozoic basement represented by rocks of the Araguaia belt. The ironstones consist of discontinuous decimeter-thick layers intercalated in sandstones and shales. The ironstones of the Xambioá-Vanderlândia show abundant oörites immersed in an iron-oxide/hydroxide-rich matrix. The size of the oörites ranges from 0.2 to 0.5 mm, reaching exceptionally 1.0 mm, while the shape is generally spherical to ellipsoidal. Most oolites present concentric internal structure and only a few are broken. Their nucleus is commonly occupied by detrital grains of quartz, zircon or monazite around which iron-oxide/hydroxide concentric lamellae were formed. Locally some laminae are composed of chemically precipitated monazite. Goethite/hematite (75-80%), quartz (5-15%) and smectite /kaolinite (0-10%) are the main mineral constituents. Chemically the oolitic ironstones are made up of SiO<sub>2</sub> (3-15%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4.4-7.7%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (62.5-79%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.5-3.2%), TiO<sub>2</sub> (0.2-0.8%); other components total less than 0.2% and LOI values vary from 9.4 to 13.5%. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents are high enough to be accounted for the amounts of the phosphate minerals (monazite and goyasite), so that some P was most likely adsorbed on the iron oxides-hydroxides. Regarding the trace elements, the higher average concentrations were determined for V (780-1990 ppm), Zr (125-600 ppm), Sr (15-296 ppm), Ba (25-266 ppm), Ni (22-225 ppm), Y (39-181 ppm) and Σ<sub>REE</sub> (144-1630 ppm, with Ce>Nd≈La), which reflect the variable amounts of zircon, monazite and goyasite. The vanadium values in particular may be due to the presence of interbedded clay minerals and /or adsorption on the iron oxides-hydroxides. When normalized to the North American Shale Composite (NASC), the oölitic *ironstone* samples are enriched in REE by factors greater than 2 few of them exhibiting discrete positive Ce anomalies. In general, the distribution pattern for REE is convex between La and Dy, but towards Lu it tends to become sub-horizontal resembling a “capsized spoon”. Unlike the ironstones described above, those of Colinas do Tocantins-Couto Magalhães area do not present oolitic texture, although they are also basically composed of iron oxides-hydroxides, which not only imparts them a dark red coloration but also acts as a cement for the randomly distributed detrital grains of several

minerals. These non-oolithic *ironstones* consist of hematite/goethite, quartz, clay minerals, muscovite and accessory amounts of monazite and zircon. Their chemical composition reveals Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (41-60%), SiO<sub>2</sub> (16-39%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6-11%), K<sub>2</sub>O (0.5-1,2%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.3-2%) and H<sub>2</sub>O (6-11%) recorded as LOI. MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, MnO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are minor components and represent less than 0.4% of the rock. V (83-3.488 ppm), Zr (62-372ppm), Ba (166-347 ppm), Rb (26-62 pm), Zn (19-868 ppm), Ni (3-106 ppm) e Sr (31-51 ppm) are the trace elements with more expressive contents.  $\Sigma_{REE}$  values range from 100 to 300 ppm. LREE (Ce > La > Nd) contents are usually >15 ppm whereas the other REE are in general below of 5 ppm. Although the chemical composition of these ironstones is largely controlled by the amounts of minerals present, the high concentrations of some trace elements may indicate incorporation in the phyllosilicate lattice (Ni and Ba) and adsorption on the iron oxides-hydroxides (V). Comparatively to NASC, the non-oolithic *ironstone* samples are poorer in REE, whose distribution pattern is dominantly concave and marked by the fractionation of the IREE in relation to both LREE and HREE. The Xambioá-Vanderlândia ironstones are texturally and chemically quite distinct from those of the Colinas do Tocantins-Couto Magalhães area. Besides the presence of oolites, the former show smaller amounts of terrigenous material (especially quartz) and higher iron oxide-hydroxides proportions. They also are more enriched in V, Sr, Zr and  $\Sigma_{REE}$ , and poorer in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rb. The NASC-normalized REE distribution pattern is also different, especially concerning the IREE<sub>N</sub> values which, being higher in the oolithic ironstones, display convex curves and, being lower in the non-oolithic ironstones, display concave curves. In the field, however, spatial relationships could not be defined between the two ironstones types. It is then suggested that they represent different lithological facies of the same iron formation. Probably, the deposition of the non-oolith facies occurred in deeper and quieter waters away from the continental border, where larger amounts of detrital sediments were discharged, whereas the deposition of the oolith facies took place in shallower and more agitated waters, with less supply of terrigenous material. Iron was largely derived from the erosion of continental areas where reduced environments favored its mobilization and transported by rivers along with suspended particles, colloids, and organic complexes.

Keywords: Ironstones, Oólitos, Iron source, Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin