



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**LUIS HENRIQUE AGUIAR DE ARAÚJO**

**ABORDAGEM INTEGRADA DE DADOS GEOLÓGICOS, DE SENSORIAMENTO  
REMOTO E GEOQUÍMICOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DA FORMAÇÃO  
PIMENTEIRAS E OCORRÊNCIAS DE FOSFATO ASSOCIADAS: estudo de caso na  
região dos municípios de Pimenteiras e Bocaina (PI)**

Recife

2020

**LUIS HENRIQUE AGUIAR DE ARAÚJO**

**ABORDAGEM INTEGRADA DE DADOS GEOLÓGICOS, DE SENSORIAMENTO  
REMOTO E GEOQUÍMICOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DA FORMAÇÃO  
PIMENTEIRAS E OCORRÊNCIAS DE FOSFATO ASSOCIADAS: estudo de caso na  
região dos municípios de Pimenteiras e Bocaina (PI)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Geociências.

Área de concentração: Geologia Sedimentar e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Mário Ferreira de Lima Filho.

Coorientador: Prof. Dr. João Aduino de Souza Neto.

Recife

2020

- A663a Araújo, Luis Henrique Aguiar de.  
Abordagem integrada de dados geológicos, de sensoriamento remoto e geoquímicos para a caracterização da formação pimenteiras e ocorrências de fosfato associadas: estudo de caso na região dos municípios de Pimenteiras e Bocaina (PI) / Luis Henrique Aguiar de Araújo. - 2020.  
98 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. Mário Ferreira de Lima Filho.  
Coorientador: Prof. Dr. João Aduino de Souza Neto.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Geociências, 2020.  
Parte do texto em inglês.  
Inclui Referências e Anexos.
1. Geociências. 2. Formação Pimenteira. 3. Fosfato. 4. Espectroscopia de reflectância. I. Lima Filho, Mário Ferreira de (Orientador). II. Souza Neto, João Aduino de (Coorientadora). III. Título.

UFPE

551 CDD (22. ed.)

BCTG/2021-31

**LUIS HENRIQUE AGUIAR DE ARAÚJO**

**ABORDAGEM INTEGRADA DE DADOS GEOLÓGICOS, DE SENSORIAMENTO  
REMOTO E GEOQUÍMICOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DA FORMAÇÃO  
PIMENTEIRAS E OCORRÊNCIAS DE FOSFATO ASSOCIADAS: estudo de caso na  
região dos municípios de Pimenteiras e Bocaina (PI)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Geociências.

Aprovada em: 30/01/2020.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Mário Ferreira de Lima Filho (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Virginio Henrique de Miranda Lopes Neumann (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Dr<sup>a</sup>. Cleide Regina Moura da Silva (Examinadora Externa)

Companhia de Pesquisa de Recurso Minerais

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por ter me agraciado com oportunidade de ter chegado até aqui. Aos professores Mário Filho e João Adauto por terem me dado apoio e suporte durante este trabalho. A todos professores do PPGEOC com os quais tive a oportunidade de adquirir conhecimento durante estes dois anos. Ao Professor Marcelo Côrrea da UFRPE e seu orientando, Arnaldo, por todo suporte dado durante a pesquisa. Ao Professor Gorki por ter sempre prestativo e o meu grande exemplo como pessoa dentro da academia.

À minha mãe, Andrea, e minha vó , Marisa, que me ensinaram que estudar é o melhor caminho para quebrarmos as barreiras que a vida tenta nos impor e que disseminar o conhecimento é a maior e melhor contribuição que podemos dar aos que estão ao nosso redor. Ao meu avô Lourival . Ao meus pais, Marcone e José, que sempre me aconselham nos meus momentos de aflição.

À minha amiga e namorada, Laís, por ter me dado forças nos momentos mais difíceis e cruciais dessa jornada, pois nada disso seria possível sem a sua ajuda. Aos meus amigos e familiares, obrigado por tudo.

Por fim, à todos que contribuíram direta ou indiretamente com este projeto, meus mais sinceros agradecimentos.

Não sou nem otimista, nem pessimista. Os otimistas são ingênuos, e os pessimistas amargos. Sou um realista esperançoso. Sou um homem da esperança. Sei que é para um futuro muito longínquo. Sonho com o dia em que o sol de Deus vai espalhar justiça pelo mundo todo. (SUASSUNA, 2002).

## RESUMO

Estudos prospectivos sobre a existência de alvos fosfáticos na Bacia do Parnaíba datam desde 1940. Por volta da década 70, a CPRM desenvolveu intensas pesquisas no estado do Piauí em um projeto que ficou conhecido como São Miguel do Tapuio e foi responsável pela demarcação de áreas potenciais para a exploração de fosfato sedimentar. Nos últimos anos, há uma crescente demanda por fertilizantes no mercado nacional devido ao expressivo aumento do agronegócio em todo território nacional, sendo este setor um dos pilares da economia brasileira no mercado de exportação. Considerando a demanda crescente, o aumento na produção nacional de fertilizantes está diretamente ligado a descoberta de novos alvos fosfáticos e o detalhamento de alvos antigos. Por isso, nos últimos anos a CPRM vem desenvolvendo o Projeto Fosfato Brasil com o intuito de mapear por todo território nacional áreas potenciais de exploração de fosfato. Neste contexto, o presente trabalho pretende integrar dados de campo, de sensoriamento remoto, geoquímicos e mineralógicos acerca de potenciais alvos localizados na porção leste da Bacia do Parnaíba em alvos conhecidos como Pimenteira e Bocaina. Os dados de campo consistem em seções estratigráficas e descrição de afloramentos, enquanto que o sensoriamento remoto é representado pela análise por espectroscopia de reflectância. Dados geoquímicos consistem em análise por fluorescência de raios-X portátil. Difractometria de raios-X foi a técnica mineralógica utilizada para possível comparação com dos dados obtidos na espectroscopia de reflectância. Os dados de campo mostram que as rochas fosfáticas estão associadas principalmente com unidades da Formação Pimenteira, sendo encontradas principalmente em arenitos finos, cinza-esbranquiçado e arenitos médios, vermelho-arroxeados com concreções ferruginosas. Fluorescência de raios-X portátil foi utilizada para a determinação de anomalias em amostras coletadas e triagem das amostras para análise posterior por DRX. Espectroscopia de reflectância e DRX foram as técnicas utilizadas para a definição da mineralogia das amostras coletadas durante o trabalho de campo. Estas técnicas evidenciam que há ocorrência de quatro fases fosfáticas principais (fluorapatita, cloroapatita, carbonato-Hidroxiapatita e carbonato-fluorapatita) associadas com minerais ferruginosos (goetita e hematita) e filossilicatos (caolinita, ilita, esmectita, montmorilonita).

Palavras-chave: Formação Pimenteira. Fosfato. Espectroscopia de reflectância.

## ABSTRACT

Prospective studies on the existence of phosphate ore targets in the Parnaíba Basin date back to 1940. Around the 70s, the Brazilian Geological Survey (CPRM) developed intense researches in the state of Piauí in a project known as São Miguel do Tapuio. The project was responsible for the demarcation of potential areas for the exploration of sedimentary phosphate. In recent years, there has been a growing demand for fertilizers in the national market due to the significant increase in agribusiness throughout the national territory, this sector being one of the Brazilian economy pillars in the international market. Considering the growing demand for fertilizers, the increasing in national fertilizer production is directly linked to the discovery of new phosphate targets and the geological detailing of old ones. For this reason, most recently CPRM has been developing the Phosphate Brazil Project to map potential phosphate exploration areas throughout the country. In this context, the present work intends to integrate geological field , remote sensing, geochemical and mineralogical data about potential ore targets located in the eastern portion of the Parnaíba Basin in regions known as Pimenteiras and Bocaina targets. The field data consists of stratigraphic sections and outcrop descriptions, while remote sensing is represented by analysis of reflectance spectroscopy. Geochemical data consist of portable X-ray fluorescence analysis. X-ray diffraction was the mineralogical technique used for possible comparison with the data obtained from reflectance spectroscopy. The field data show that the phosphate rocks are mainly associated with units of the Pimentairas Formation, being found mainly in fine, whitish-gray sandstones and medium, purplish-red sandstones with ferruginous concretions. Portable X-ray fluorescence was used to determine anomalies in collected samples and to screen the samples for further analysis by XRD. Reflectance spectroscopy and XRD were the techniques used to define the mineralogy of samples collected during fieldwork. These techniques show that there are four main phosphate phases (fluorapatite, chloroapatite, carbonate-hydroxyapatite, and carbonate-fluorapatite) associated with ferruginous minerals (goethite and hematite) and phyllosilicates (kaolinite, illite, smectite, montmorillonite).

Keywords: Pimenteiras Formation. Phosphate. Reflectance Spectroscopy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização da Bacia do Parnaíba e das áreas de estudo propostas neste projeto de pesquisa, inseridas na região dos municípios de Pimenteiras e Bocaina, leste do estado do Piauí .....	12
Figura 2 - Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba (Vaz et al. 2007) .....	14
Figura 3 - (A) Localização da Bacia do Parnaíba e as principais estruturas regionais associadas (modified from Fortes 1978). (B) Mapa geológico regional indicando as áreas de estudo, vias de acesso e municípios (modified from Gomes & Vasconcellos 2000).....	15
Figura 4 - Mapa de localização e principais vias de acesso a área de estudo.....	16
Figura 5 - Principais ambientes de sedimentação fosfáticas .....	19
Figura 6 - Assinaturas espectrais dos principais minerais associados com depósitos de fosfato sedimentar (modificado de Amorer e Hernandez, 2013) .....	21

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>10</b>
1.1	JUSTIFICATIVA.....	10
1.2	OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICOS.....	11
1.3	ÁREA DE ESTUDO: LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO.....	11
1.4	GEOLOGIA REGIONAL .....	12
<b>1.4.1</b>	<b>Estratigrafia do Grupo Canindé.....</b>	<b>16</b>
<b>1.4.2</b>	<b>Formação Itaim .....</b>	<b>17</b>
<b>1.4.3</b>	<b>Formação Pimenteira.....</b>	<b>17</b>
<b>1.4.4</b>	<b>Formação Cabeças .....</b>	<b>17</b>
<b>1.4.5</b>	<b>Formação Longá.....</b>	<b>18</b>
1.5	GÊNESE DO FOSFATO SEDIMENTAR.....	18
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>23</b>
2.1	ABORDAGEM METODOLÓGICA .....	25
<b>3</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>27</b>
3.1	APPLICATION OF XRF, XRD AND REFLECTANCE SPECTROSCOPY DATA FOR THE STUDY AND PROSPECTION OF PHOSPHATE ORES IN PIMENTEIRA, NORTHEASTERN OF PARNAIBA BASIN, BRAZIL.....	27
3.2	SEDIMENTOLOGIA, GEOQUÍMICA E ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA APLICADOS AO ESTUDO DE CASO – ALVO FOSFÁTICO DE BOCAINA, PORÇÃO LESTE DA BACIA DO PARNAÍBA (PIAUI).....	61
<b>4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>89</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>91</b>
	<b>ANEXO A – PICOS DOS MINERAIS ANALISADOS POR DRX (CHEN, 1977; ICDD,2018).....</b>	<b>94</b>
	<b>ANEXO B – COORDENADAS DOS AFLORAMENTOS VISITADOS DURANTE O PROJETO DE PESQUISA.....</b>	<b>97</b>
	<b>ANEXO C – RESULTADOS DE ANÁLISES POR FRX PORTÁTIL PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA ÁREA DE ESTUDO.....</b>	<b>98</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Fosfatos consistem em um grupo mineral que juntamente com nitratos, cloretos e sulfatos formam o grupo conhecido como agrominerais (Abram *et al.*, 2011). Agrominerais por sua vez, são a matéria prima para a fabricação de fertilizantes químicos popularmente conhecidos pela sigla NPK e que representam insumos essenciais para a agricultura. Sendo o agronegócio uma das principais forças motrizes para o Brasil, causa espanto o fato que o país tenha desempenhado papel de consumidor no mercado internacional nos últimos anos (ANDA, 2013).

Desde o século XX, depósitos de fosfato foram descobertos no Brasil (Abram *et al.*, 2016). O primeiro foi descoberto em 1914 e foi associado a rochas fosfáticas aluminosas nos estados do Pará e Maranhão. Na década de 40, diversos alvos fosfatados foram identificados principalmente em Minas Gerais (Araxá), Pernambuco (Olinda) e Piauí (Pimenteira) (Abram *et al.*, 2016). O minério de Araxá está associado à mineralização ígnea (complexo carbonatito-alcalino), enquanto Pimenteira e Olinda são depósitos sedimentares. Apesar do Brasil possuir uma quantidade significativa de depósitos sedimentares de fosfato, a principal fonte de P continua sendo o minério ígneo. Há várias razões para isso (Pufahl, 2010; Abram *et al.*, 2016): (i) o minério ígnea pode atingir 31 a 41% de  $P_2O_5$ , após beneficiamento comparado a 30% de  $P_2O_5$  em depósitos sedimentares; ii) os fosfatos ígneos são mais ricos em pureza devido à sua origem; (iii) os minérios ígneos apresentam uma série de elementos e metais das terras raras que podem ser extraídos além de P. Apesar de todos esses fatores, os fosfatos sedimentares ainda são as principais fontes de manufatura de fertilizantes no mundo (Glenn *et al.*, 1994). Nesse contexto, o Brasil é um grande local potencial para a descoberta e exploração de novos depósitos sedimentares de fosfato e o país ainda carece de investigação em toda a área.

### 1.1 JUSTIFICATIVA

Considerando o extensivo histórico de trabalhos já realizados na Bacia do Parnaíba acerca de ocorrências de fosfato, nos quais em alguns casos foi demonstrado o potencial para exploração de alvos fosfáticos, pode-se afirmar que um melhor detalhamento acerca de estratigrafia aliado a utilização de técnicas de sensoriamento remoto como espectroscopia de reflectância pode fornecer maiores informações para a caracterização mineralógica destes alvos. Além disso, devido ao grande impacto que a descoberta de possíveis novos alvos de

fosfatos tendem a desempenhar no cenário nacional, torna-se imprescindível uma revisão e um maior detalhamento de possíveis depósitos localizados na porção leste da Bacia do Parnaíba.

## 1.2 OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICOS

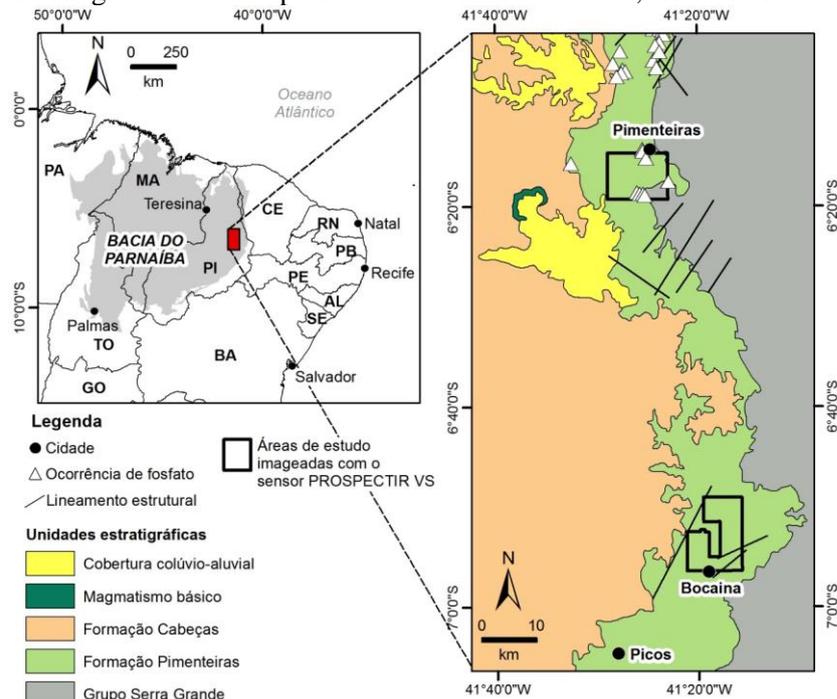
Este projeto de pesquisa tem como objetivo principal a caracterização de ocorrências de fosfato na porção leste da Bacia do Parnaíba, nos municípios de Bocaina e Pimenteiras (PI) a partir da integração de dados de campo, geoquímicos e de sensoriamento remoto.

Os objetivos específicos da pesquisa são: (i) caracterização de ocorrências de fosfato sedimentar, incluindo-se a análise da geometria dos alvos em afloramentos; (ii) determinação das principais fases minerais fosfáticas e minerais associados por meio de técnicas como Difratomia de raios-X, Fluorescência de raios-X portátil e Espectroscopia de reflectância e (iii) avaliação das técnicas utilizadas na prospecção de alvos fosfáticos.

## 1.3 ÁREA DE ESTUDO: LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO

A área de estudo é dividida entre duas regiões localizadas na porção leste do estado do Piauí, Nordeste do Brasil. A primeira apresenta cerca de 100km<sup>2</sup> de extensão e está localizada próximo no município de Pimenteiras. A segunda abrange cerca de 130km próximo a cidade de Bocaina. As principais vias de acesso são a PI-120 e a BR-230.

Figura 1 - Localização da Bacia do Parnaíba e das áreas de estudo propostas neste projeto de pesquisa, inseridas na região dos municípios de Pimenteiras e Bocaina, leste do estado do Piauí



Fonte: Adaptado de Gomes; Vasconcelos, 2000.

\*As áreas de estudo abrangem a Formação Pimenteira, caracterizada por grande potencial exploratório para fosfato.

#### 1.4 GEOLOGIA REGIONAL

Abrangendo cerca de 600.000 km<sup>2</sup> na porção Nordeste do Brasil, a Bacia do Parnaíba é classificada como uma sinéclise de idade paleozoica (Vaz et al. 2007). Almeida e Carneiro (2004) defendem que a evolução desta bacia está intimamente ligada ao período de estabilização da Plataforma Sulamericana. O intervalo sedimentar registrada ao longo da bacia vai do Cambriano ao Cenozóico.

Cinco megassequências estratigráficas são sugeridas por Vaz et al. (2007) para descrever os intervalos estratigráficos da Bacia do Parnaíba (Figura 2), sendo eles: (i) Siluriano, (ii) Mesodevoniano-Eocarbonífera, (iii) Neocarbonífera-Eotriássica, (iv) Jurássica e (v) Cretácea. A sequência Siluriana é formada pelo Grupo Serra Grande que engloba as formações Ipu, Tiangá e Jaicós. O ambiente deposicional desta sequência varia de flúvio-glacial até fluvial entrelaçado. Em seguida temos a megassequência Mesodevoniana-Eocarbonífera formada pelo Grupo Canindé que engloba as formações Itaim, Pimenteira, Cabeças, Longá e Poti. O ambiente deposicional desta megassequência varia entre marinho raso sob ações de tempestado e fluvial. O Grupo Balsas representa a terceira megassequência, englobando as formações Piauí, Pedra de Fogo, Motuca e Sambaíba. Com relações as

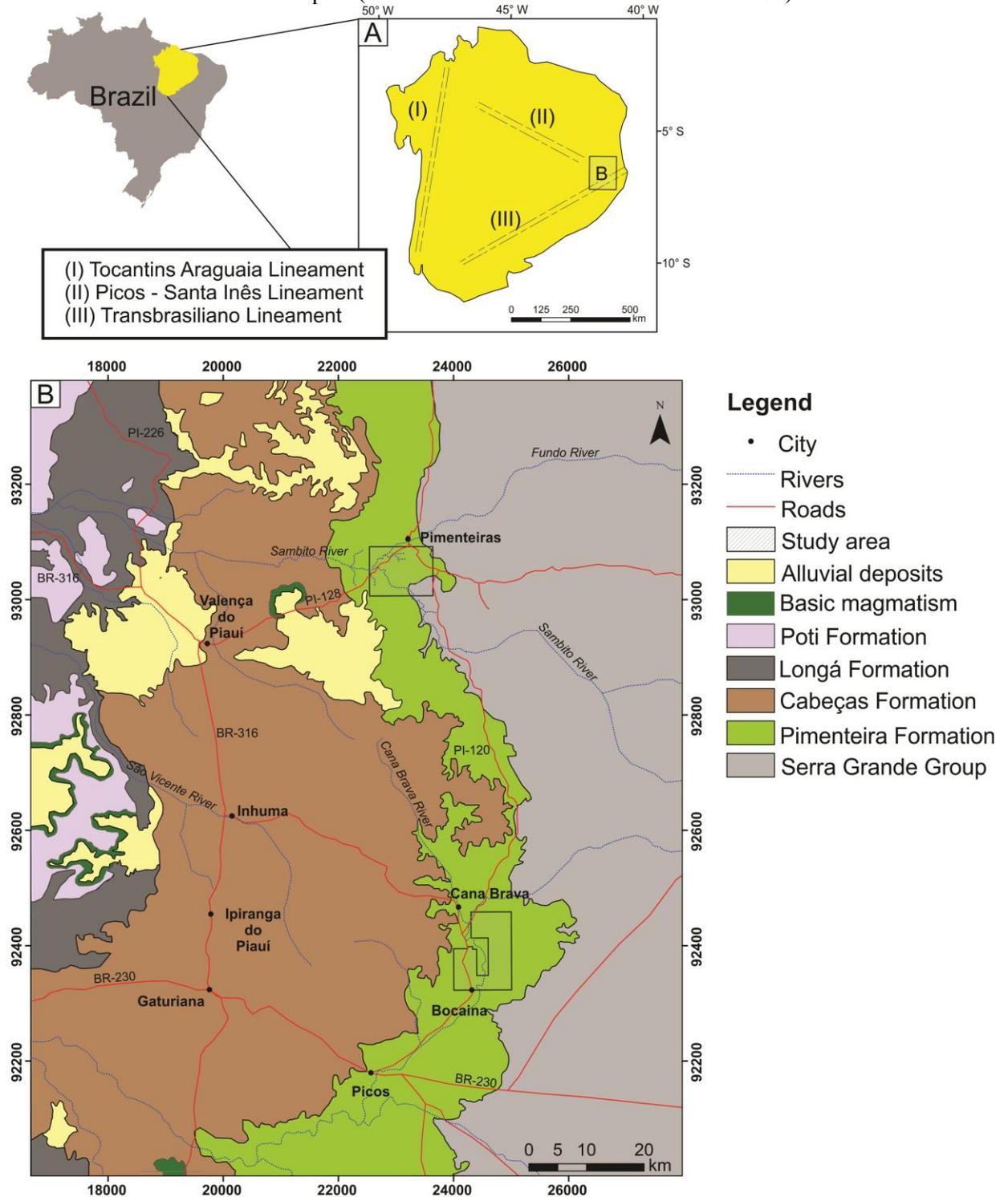
condições deposicionais, os sistemas atuantes foram majoritariamente continentais sob condições desertícas. A penúltima megassequência engloba a Formação Pastos Bons e é marcada por rochas sedimentares Jurássicas depositadas sob um ambiente fluvial-lacustrino. A última megassequência é representado pelas formações Corda, Grajáú, Codó e Itapecuru. As formações Corda, Grajáú e Codó possuem idade cretácea e foram depositadas em ambiente fluvio-deltaico, lacustrino e marinho-raso plataformal. Já a Formação Itapecuru foi formada em ambiente lagunar-estuarino (Rossetti et al. 2001).

Os limites das megasesquências (i), (ii) e (iii) são separadas por inconformidades de caráter regionais relacionadas às flutuações do nível do mar eipírico durante o período Paleozóico. Os outros dois limites das megasesquências são marcados por inconformidades relacionadas a eventos tectônicos, mas, em geral, são mostrados apenas em subsuperfície (Vaz et al. 2007).

Dois eventos magmáticos são registrados dentro da bacia (Aguiar, 1971; Góes & Feijó, 1994; Milani & Zalán, 1998). O primeiro é registrado no início do Jurássico pela Formação do Mosquito e está relacionado aos estágios iniciais do supercontinente Pangea (Aguiar 1971). A Formação de Mosquitos definida por Aguiar (1971) compreende uma série de rochas basálticas intercaladas com arenitos médios a grossos. A segunda atividade vulcânica registrada também foi definida por Aguiar (1971) como Formação Sardinha. Esta atividade descreve um corpo de rochas basálticas pretas arroxeadas com 20 m de espessura. Com base em dados geocronológicos (K-Ar e Ar-Ar), a idade da Formação Sardinha é definida em 178 Ma, enquanto a Formação do Mosquito possui uma idade de 124 Ma (Oliveira & Moriahk 2003).

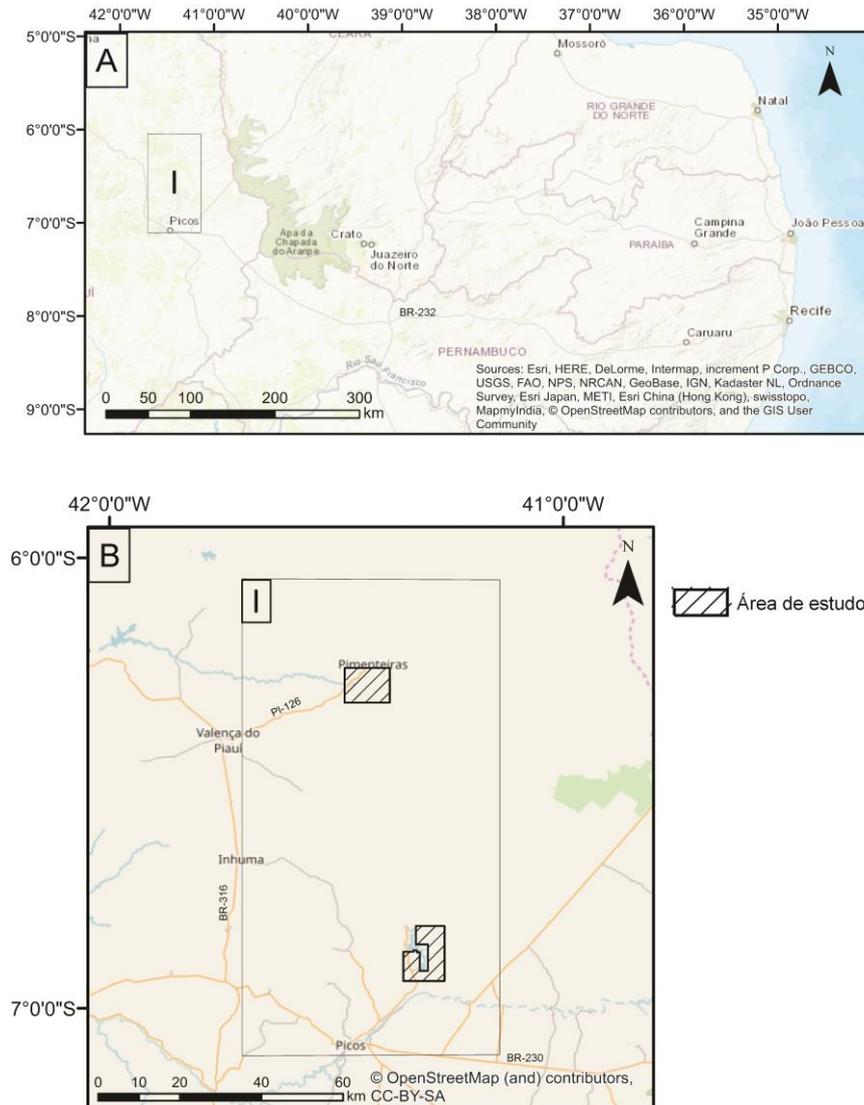


Figura 3 - (A) Localização da Bacia do Parnaíba e as principais estruturas regionais associadas (modified from Fortes 1978). (B) Mapa geológico regional indicando as áreas de estudo, vias de acesso e municípios (modified from Gomes & Vasconcellos 2000).



Fonte: Adaptado de Gomes; Vasconcellos 2000.

Figura 4 - Mapa de localização e principais vias de acesso à área de estudo



Fonte: O Autor, 2019.

A. BR-232 é a principal via que liga Recife a Picos. B. I- Area da porção leste da Bacia do Parnaíba. Alvo norte (Pimenteira) e alvo Sul (Bocaina) destacados na imagem.

#### 1.4.1 Estratigrafia do Grupo Canindé

O Grupo Canindé registra a segunda fase de subsidência na Bacia do Parnaíba, que resultou no surgimento de um novo evento transgressivo-regressivo associado às flutuações do nível do mar. O grupo compreende (de baixo para cima) as formações Itaim, Pimenteira, Cabeças e Longá. Os limites inferior e superior dessa megassequência são marcados por desconformidades regionais (Santos & Carvalho, 2004). A desconformidade entre os grupos Canindé e Balsas é atribuída à Orogenia Eo-Herciniana (Young 2006; Vaz et al. 2007). Em superfície, as rochas do Grupo Canindé podem ser mapeadas em toda a bacia do Parnaíba,

mas os afloramentos concentram-se principalmente nas regiões leste e sudeste (Young, 2006).

#### **1.4.2 Formação Itaim**

A Formação Itaim (Kegel, 1953) consiste em arenitos finos a médios, , intercalados com folhelhos bioturiados na base. As rochas mostram uma sucessão granoascendente (Della Fávera, 1990). Góes e Feijó (1994) sugerem um ambiente deposicional deltaico e platformal sob influência de marés dominadas por ondas.

#### **1.4.3 Formação Pimenteira**

Small (1914) definiu o Xisto Pimenteira para descrever uma série de afloramentos de xisto próximo ao município de Pimenteira, Piauí, Brasil. Plummer (1948) atualiza para a Formação Pimenteira dividindo-a em dois membros denominados Membro da Oitis (intervalo basal composto por xistos) e Membro Picos (intervalo superior formado por folhelhos e arenitos).

Kegel (1953) com base em dados paleoecológicos, redefiniu a Formação Pimenteira abandonando o Membro Oitis e acrescentando o Membro Itaim (arenitos) ao intervalo inferior. Carozzi et al. (1975) elevaram o Membro Itaim à formação, e essas mudanças estão representadas na coluna estratigráfica proposta por Góes e Feijó (1994) e ratificados por Vaz et al. (2007). Hoje, a Formação Pimenteira é descrita como folhelho preto-acinzentado a negro, esverdeado, localmente bioturbado. Os folhelhos ricos em matéria orgânica são radioativos e marcam a principal ingressão marinha da bacia. São descritos ainda arenitos e siltitos interpretados como produto de um ambiente marinho plataformal dominado por onda. (Vaz et al. 2007).

#### **1.4.4 Formação Cabeças**

A Formação Cabeças é composta por arenitos cinzentos e brancos, argilosos médios a grosseiros com intercalação de siltitos de geometria lenticular. Diamictitos também são descritos, ocorrendo principalmente no topo desta unidade (Caputo, 1984). O ambiente deposicional da Formação Cabeças é um ponto de discussão e discordância entre alguns autores. Caputo (1984) sugeriu um depósito flúvio-glacial, enquanto Goés e Feijó (1994) propuseram um ambiente de plataforma dominado por maré. Vaz et al. (2007) também

reconheceram fácies fluvio-estuarinas associadas a esta unidade e indicaram que os três sistemas deposicionais são descritos na Formação Cabeças.

#### **1.4.5 Formação Longá**

A Formação Longá é caracterizada por folhelhos bem laminados, com coloração cinza escuro a preto e arenitos cinzentos a esbranquiçados e siltitos (Vaz et al. 2007). Góes e Feijó (1994) atribuíram um ambiente deposicional de plataforma dominado por ondas para esta unidade.

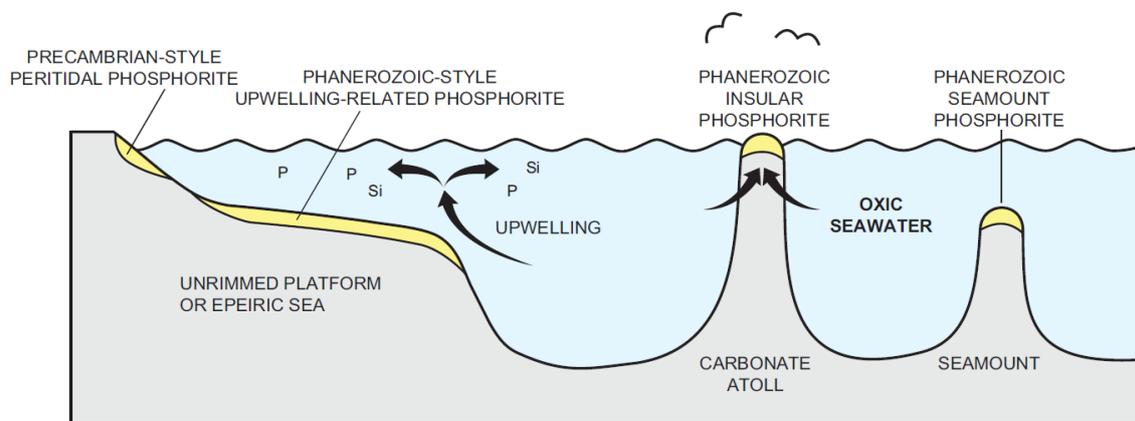
### **1.5 GÊNESE DO FOSFATO SEDIMENTAR**

No que diz respeito a gênese os depósitos de fosfato são classificados em depósitos ígneos, sedimentares, biogênica (guano ou insular) (Glenn et al 1994). Em alguns locais há a ocorrência de enriquecimento supergênico, mas este tipo de mineralização é um derivativo dos depósitos ígneos associados com sistemas hidrotermais. As mineralizações em rochas ígneas são conhecidas globalmente e hoje respondem majoritariamente pela mineração de fosfato no Brasil, ocorrendo principalme na região centro-oeste (Goiás) e sudeste (Minas Gerais). Complexos alcalinos e carbonatíticos são os principais tipos de minérios quando se fala de mineralizações ígneas de fosfato. No Brasil, temos os exemplo das províncias de Catalão e Araxá onde o enriquecimento se dá por processos ígneos (Abram et al., 2016). Por outro lado, as mineralizações de fosfato em ambiente sedimentar se dá principalmente em ambientes plataformais/ marinho raso. Pufahl (2010) sugere quatro formas de concentração de fósforo em ambientes rasos (Figura 5). A primeira estaria ligada a depósitos pre-cambrianos associados a fenômenos de maré. A segunda estaria associada a fenômenos de ressurgência marinha no fanerozóico, estando associada a ambiente plataformais e marés eipiricos. Por fim, há ocorrências de fosfato associadas a atóis e montanhas oceânicas em águas onde a fonte do material seria a material orgânica advinda de dejetos de aves.

Em ambientes costeiros, as águas tendem a apresentar uma baixa concentração do elemento fósforo pela ação fixadora que é realizado por organismos vivos durante o processo de fotossíntese. Entretanto, em ambientes mais profundos devido a reciclagem da matéria orgânica, a concentração deste elemento aumenta, pois o fósforo é recolocado na água do mar (Filippelli, 2011).

Depleção na superfície seguida de enriquecimento profundo é um perfil típico de todos os elementos nutrientes no oceano (Pufahl, 2017). Como o movimento de tensão do vento leva as águas oceânicas superficiais para longe da costa, águas profundas e ricas em nutrientes emergem nas prateleiras em um processo conhecido como ressurgência. Ela desencadeia atividade biológica, onde o P é extraído pelo fitoplâncton e transformado em apatita, que é depositado entre matéria orgânica e sedimentos de lama finos (Glenn et al., 1994). Rochas de fosfato sedimentares com  $P_2O_5$  maiores que 18% em peso são chamadas de fosforitos (Pufahl, 2010).

Figura 5 - Principais ambientes de sedimentação fosfáticas



Fonte: Pufahl, 2010.

A espectroscopia de reflectância tem sido amplamente utilizada para caracterizar fases mineralógicas de alteração em depósitos hidrotermais (Rowan et al., 2003; Kerr et al., 2011). Entretanto, no que diz respeito a mineralizações em rochas sedimentares, o uso desta técnica ainda é extremamente cauteloso e incomum. Feições de absorção de alvos geológicos ocorrem sumariamente na região do visível-infravermelho próximo (VNIR) e infravermelho de ondas curtas (SWIR), cujo os intervalos no espectro eletromagnético variam de 350nm a 2500nm (Hunt, 1977; Hunt & Ashley 1979; Meneses, 2012). Na região do visível, feições de absorção são causadas pelo processo de transição eletrônica devido a presença de elementos de transição ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) na composição química da rocha. Por outro lado, as feições observadas nas regiões do infravermelho próximo e infravermelho de ondas curtas são características da atuação de processos vibracionais devido a presença de água molecular (H-OH), carbonatos (C-O), sulfatos (S-O), fosfatos (P-O) e compostos de hidroxila (Al-OH, Mg-OH, Fe-OH) (Hunt., 1977).

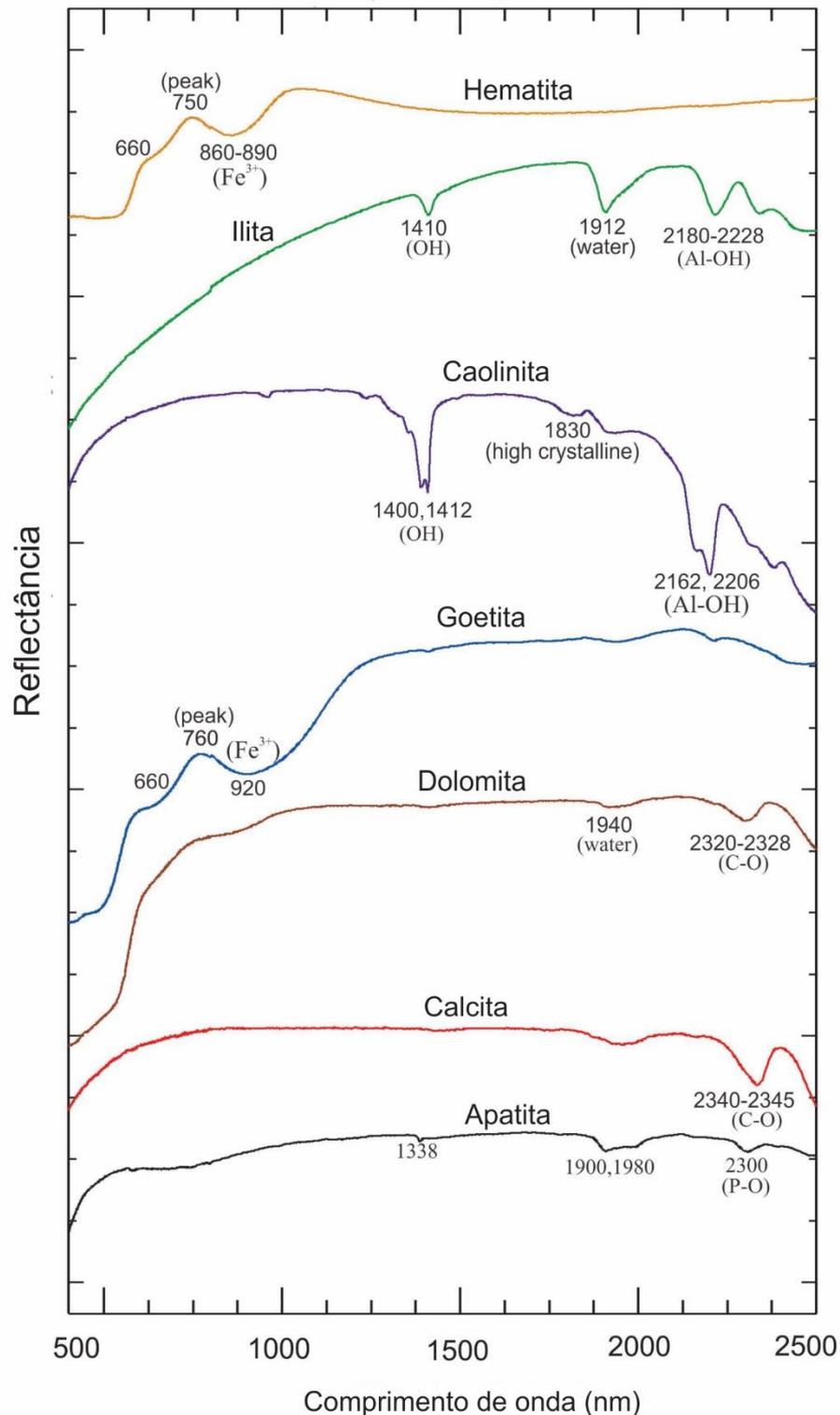
A figura 6 apresenta a assinatura espectral adquirida a partir biblioteca spectral JPL (Grove et al 1992) para os principais minerais formadores da paragênese encontrada em

depósitos de fosfato (Amorer Hernandez, 2013). As principais feições de absorção foram definidas com base nos estudos de Pontual (2008). Hematita e goetita são os principais óxidos de ferro encontrados nesse tipo de depósito e a principal feição de absorção de ambos está ligado ao ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ). A feição da hematite está localizada em 860nm-890nm, como também uma feição em 660nm. A goetita apresenta uma absorção em 660nm, 910m-940nm, como também um pico de reflectância em 760nm, sendo este último o responsável pela cor laranja do mineral.

Carbonatos e argilominerais possuem feições de absorção localizadas principalmente na região do SWIR. Calcita, principal carbonato associado com fosfato sedimentar, apresenta uma feição principal in 2340nm-2345nm, além de outras três em 1880nm, 1992nm e 2156 nm, que normalmente são sobrepostas em espectros misturados.

A feição da dolomita se apresenta em 2320-2338 nm, sendo a única feição que fica remanescente em rochas alteradas. Caolinita é caracterizada por duas feições duplas. A primeira ocorre em 1400nm e 1412 associado a presença da molécula OH, enquanto a outra está localizada em 2161nm e 2206nm sendo causada por processos vibracionais pela ligação Al-OH. Em caolinitas com alta cristalinidade e alto grau de pureza, uma feição de absorção em 1830 também pode ser identificada.

Figura 6 - Assinaturas espectrais dos principais minerais associados com depósitos de fosfato sedimentar (modificado de Amorer e Hernandez, 2013)



Fonte: Adaptado de Amorer; Hernandez, 2013; Groove, 1992.

\*Curvas espectrais extraídos da biblioteca JPL.

Ilita apresenta cinco feições principais. Duas absorções simples em 1410 e 1912nm relacionadas a presença de OH e a molécula de água, respectivamente. Uma feição simples

que ocorrem em 2180nm, 2340nm e 2440nm advindas de processos vibracionais pela presença de Al-OH (Pontual 2008).

Amorer e Hernandez et al. (2013) evidenciou a ausência de feições de absorção na região do VNIR-SWIR em corpos fosfáticos mineralizados, também descrito por Hunt (1972).

No estudo de caso de Amorer e Hernandez et al. (2013), a ausência de feições associada com elementos terras-raras indica um provável processo de lixiviação que teria sido responsável por apagar as assinaturas espectrais originais dos minerais.

Além disso, as análises por espectroscopia de reflectância feitas pelo autor mostram uma mistura de todas as fases minerais na qual ilita, hematita, calcita e goetita são os minerais mais proeminentes nas amostras.

A espectroscopia de reflectância inicialmente se mostra como um recurso limitado na identificação e separação das fases minerais em depósitos de fosfato sedimentar devido à própria gênese do depósito e à baixa pureza das amostras que acabam por criar um espectro de mistura dos minerais analisados. Entretanto, como foi demonstrado por outros autores (Amorer e Hernandez et al. 2013), métodos como DRX podem ser utilizados para a caracterização mineral de unidades sedimentares e identificação de níveis enriquecidos em minerais fosfáticos.

## 2 METODOLOGIA

A metodologia utilizada na presente pesquisa englobou um ciclo composto por atividades de gabinete, trabalho de campo e laboratório dispostas nas seguintes etapas:

- a) Levantamento bibliográfico acerca da geologia da área de estudo;
- b) Análise de dados de sensoriamento remoto - imagem de sensor ASTER para localização de possíveis afloramentos para o trabalho de campo. Imagem em nível 7XT, com nove bandas na faixa do visível ao infravermelho de ondas curtas corrigidos para a reflectância. Posteriormente foram aplicadas as técnicas da composição colorida (RGB) e a técnica razão de bandas, a fim de destacar áreas contendo argilominerais, principalmente caolinita. Toda a análise dos dados foi feita no software ENVI 4.1 e a confecção de imagens foi feita pelo software ArcMap 10.1;
- c) A etapa de campo foi realizada entre 20 e 30 de Janeiro de 2018. Cerca de 36 pontos de interesse foram visitados e devidamente georreferenciados com o auxílio de GPS Garmin eTrex35t. Além disso, houve coleta de amostras, registro com câmera fotográfica, descrição de afloramentos e levantamentos de seções estratigráficas. Bússola, lupa, escala geológica, martelo estratigráfico, marreta, sacos para a coleta de amostra de rocha e solo, marcador permanente, ácido clorídrico (10%) para teste em rochas carbonáticas e tabela granulométrica foram os principais materiais utilizados durante esta etapa. A amostragem realizada culminou com 93 amostras de rocha e 1 amostra de solo coletadas;
- d) Quarenta e nove amostras de rocha, cominuídas a partir do uso de almofariz de ágata na fração areia fina, foram analisadas a uma distância média de 5 cm em 4 ciclos contínuos de 60 segundos, totalizando 240 segundos para cada amostra. Foi utilizado o filtro *TestAll Geo* que analisa 43 elementos químicos distribuídos entre maiores, menores e traços. As leituras por fluorescência de raios X portátil foram feitas no Laboratório de Geologia Sedimentar (LAGESE) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). O equipamento utilizado foi o *Niton™ XL3t 950 GOLDD+XRF Analyzer* fabricado pela *Thermo Scientific*. O equipamento foi calibrado uma semana antes do uso, sendo usados os padrões NIST 2709A (para os elementos Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Ba, Pb) e USGS SARM (para os elementos Al, As, B, Ba, Be, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, W, Y, Yb, Zn)

- e) Análises de 93 amostras de rocha e uma de solo por meio do espectrorradiômetro portátil *FieldSpec-4 Standard Resolution*, da *Analytical Spectral Devices*, do Laboratório de Espectroscopia de Reflexão do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). As medidas de refletância foram obtidas em 2151 canais que cobrem a faixa espectral de 350 a 2500 nm. O espectrorradiômetro possui resolução espectral de 3 nm na faixa VNIR (*visible-near infrared*: 350-1000 nm), e de 10 nm na faixa SWIR (*short wave infrared*: 1000-2500 nm) (Malvern Panalytical, 2018). A calibração foi feita com uso de placa lambertiana *Spectralon®* da *Labsphere*. Para as amostras de solo e de rocha fragmentada (n=26), medidas de refletância foram obtidas por meio do acondicionamento das amostras em placa de Petri (*borosilicate glass*) e uso do *muglight*, portador de lâmpada halógena. No caso de amostras de rocha não fragmentadas (n= 67), as medidas de refletância foram feitas com emprego de sonda de contato, também portadora de lâmpada halógena. Um total de 457 espectros foi obtido, sendo que entre 3 e 8 medidas de refletância foram obtidas para cada amostra;
- f) Análise de 32 amostras por meio de Difratomia de raios-X com o equipamento XRD-6100 da marca Shimadzu no laboratório de Cristalquímica e Micromorfologia de Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) - Unidade Acadêmica de Garanhuns (UAG). Todas as amostras foram cominadas até a granulometria argila com almofariz de ágata cedido pelo Laboratório de Gemologia da Universidade Federal de Pernambuco (Labgem- UFPE). Foram feitas 43 leituras que podem ser divididas em dois grupos: (i) A - formado pelo total de amostras (32) e B - formado por 11 amostras previamente selecionadas do grupo A devido à presença de anomalia de P na análise de Fluorescência de raios-X portátil (FRX) realizada em etapa preliminar. As amostras do grupo A foram (32) foram medidas no intervalo do espectro que vai de 3° ( $2\theta$  inicial) a 40° ( $2\theta$  final), velocidade de leitura de 2°/min, tamanho do passo de 0,02°/s, 40V de voltagem e 30 mA de corrente. As amostras do grupo A foram orientadas a partir da técnica do gotejamento com o objetivo de realçar os espectros dos minerais de argila presentes. O grupo de amostras B (11) foi medido na porção final do espectro começando em 28° ( $2\theta$  inicial) e terminando 40° ( $2\theta$  final), com velocidade de leitura de 1°/min e tamanho do passo de 0,02°/s, 40 de voltagem e 30 mA de corrente. A medição das amostras deste segundo grupo foi feita diretamente no porta-amostra do equipamento sem qualquer orientação preferencial do material. No total foram obtidos 43 espectros para posterior interpretação e possível

correlação com dados adquiridos anteriormente (FRX portátil e Espectroscopia de reflectância).

## 2.1 ABORDAGEM METODOLÓGICA

O presente trabalho é formado por quatro capítulos. O capítulo 1 consiste na introdução onde é apresentado as justificativas, objetivos e uma revisão geral sobre a geologia da área. O segundo capítulo e o terceiro capítulo representam os resultados obtidos compilados na forma de dois artigos científicos artigo científico. O primeiro artigo contém os resultados acerca da integração dos dados de campo e das análises de fluorescência de raios-X portátil, DRX e ER para a área de Pimenteiras apresentados no artigo em fase de finalização intitulado " **APPLICATION OF XRF, XRD AND REFLECTANCE SPECTROSCOPY DATA FOR THE STUDY AND PROSPECTION OF PHOSPHATE ORES IN PIMENTEIRAS, NORTHEASTERN OF PARNAIBA BASIN, BRAZIL**". Neste primeiro trabalho é apresentada a integração de dados de campo, geoquímicos (FRX portátil e DRX) e de sensoriamento remoto correspondentes as rochas da Formação Pimenteiras que afloram na área de estudo localizada mais ao norte. O objetivo deste trabalho foi revisitar antigos alvos descritos em trabalhos de pesquisa feitos pela CPRM na década de 70 na tentativa correlacionar a ocorrência de rochas fosfáticas com a presença de determinadas assembleias minerais. Além da avaliação das técnicas utilizadas para pesquisas em alvos fosfáticos em rochas sedimentares no futuro. Os resultados demonstram que as principais ocorrências de fosfato estão associadas com rochas da fácies Fsm (finos laminados). Além disso, intervalos fosfáticos também ocorrem associados a nódulos ferruginosos em afloramentos típicos da Formação Pimenteiras que são caracterizados por morros testemunhos em meio a uma área bastante aplanada dentro da Bacia do Parnaíba. Com relação a fluorescência de raios-X portátil, esta técnica mostrou-se bastante útil na investigação de alvos fosfáticos sendo o principal controle na seleção de amostras para análise mineralógica por DRX, além de evidenciar a correlação de P com anomalias de U. A espectroscopia de reflectância sugere a ocorrência de alvos fosfatados associados com minerais ferruginosos como goetita e hematita devido a processos de intemperismo, mas também evidencia a associação com caolinita e/ou ilita, sendo este o principal controle da área. Por fim, as análises de DRX possibilitaram a identificação dos principais de minerais fosfáticos em amostras com anomalias de P (>600ppm) indicadas pela FRX, além de também sugerir a associação de minerais fosfáticos com filosilicatos do tipo caolinita, ilita, esmectita e montmorilonita.

O terceiro capítulo engloba o segundo artigo da dissertação e é intitulado **“SEDIMENTOLOGIA, GEOQUÍMICA E ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA APLICADOS A ESTUDO DE CASO – ALVO FOSFÁTICO DE BOCAINA, PORÇÃO LESTE DA BACIA DO PARNAÍBA (PIAUÍ).”** Este artigo aborda a região de Bocaina-PI, localizada mais a sul de Pimenteira. Neste trabalho a mesma metodologia foi aplicada . Análises por FRX portátil, DRX e ER com o objetivo de caracterizar este novo alvo na porção leste da Bacia do Parnaíba compilando todos os dados gerando-se assim uma biblioteca semi-quantitativa e qualitativa acerca da assembleia mineralógica dos possíveis novos alvos. Nesta região as principais anomalias de fosfato estão associadas a fácies Sp (arenito plano-paralelo) e Fl (finos laminados), entretanto as análises de fluorescências de raios-X portátil não indicam valores de P superiores a 600ppm, além de não haver anomalias de urânio na área. As análises de DRX indicam a presença de carbonato-hidroxiapatita como principal mineral de fosfato na região, além de indicaram a presença de caolinita, illita e esmectita entre os principais filossilicatos identificados. Por fim, com a técnica de espectroscopia de reflectância foi possível separar as fácies sedimentares nesta região, embora as fácies Fl e Fm tenham uma assinatura espectral bastante parecida.

Por fim, o último capítulo traz as principais conclusões da dissertação comparando os resultados das áreas de Pimenteira e Bocaina com o objetivo com avaliar as técnicas utilizadas na prospecção de alvos fosfáticos.

### 3 RESULTADOS

Os artigos apresentados são os resultados obtidos ao longo da realização do estudo, foram e serão submetidos em periódicos científicos e seguem as normas de publicação dos respectivos periódicos.

#### 3.1 APPLICATION OF XRF, XRD AND REFLECTANCE SPECTROSCOPY DATA FOR THE STUDY AND PROSPECTION OF PHOSPHATE ORES IN PIMENTEIRAS, NORTHEASTERN OF PARNAIBA BASIN, BRAZIL

**Authors:**

**Luis Henrique Aguiar de Araújo<sup>1</sup>**

**ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0002-5060-6727>

**Mário Ferreira de Lima Filho<sup>1</sup>**

**ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0002-8523-3457>

**João Adauto Souza Neto<sup>1</sup>**

**ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0002-9870-7113>

<sup>1</sup> Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco, Av. da Arquitetura, s/n, 50740-550, Recife (PE), Brazil

**Corresponding author:**

**Luis Henrique Aguiar de Araújo**

**E-mail:** [laguiards@gmail.com](mailto:laguiards@gmail.com)

## ABSTRACT

Phosphate ore deposits have been searched all over Brazil's territory since the 1900s. The country englobes two major types: (i) igneous deposits formed in primary magmatic conditions that are explored mainly in Catalão (GO) and Araxá (MG) and (b) sedimentary deposits formed by specific sea-level changes conditions (high stand stages). Studies in sedimentary deposits are distributed all over Brazilian territory, however, one of the most important sites of research is Parnaíba Basin which hosts Pimenteira Formation. Despite Pimenteira Formation is well-known by its oil and gas potential, since 1940's studies have been made and discovered a great association of sedimentary phosphate ore and Pimenteira Formation rocks. In this study, we aimed to detail sedimentary facies within Pimenteira Formation. Twenty-two outcrops were visited, described and sample collection was performed in most sites. The rocks were grouped in four sedimentary facies based on Young (2006). All four facies were described in terms of lithology, grain size, roundness, and sorting. Besides, X-ray diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), and reflectance spectrometry (ER) were used to characterize all four facies and to evaluate the best approach to identify phosphate ores. Fl and Ap facies were the most common rocks association of the Pimenteira formation in this area. These facies are formed by laminated siltstones and fine sandstones with planar stratification. X-ray diffraction analyses show a correlation between U and P. Also, this method indicated P concentrations (>1000ppm) in these facies. X-ray diffraction performed shows the presence of, at least, one phosphate minerals in all four facies. The phosphate minerals group identified in the study area consist of carbonate-hydroxyapatite, carbonate-fluorapatite, fluorapatite, and chlorapatite. XRD spectra demonstrated that phosphate minerals tend to occur associated with 2-1 clay minerals (smectite, illite and montmorillonite) and goethite in some cases. ER analyses evidenced the presence of goethite, kaolinite and illite as the most common mineral assemblage. Despite weathering processes and the lack of spectra of phosphate minerals associated to Pimenteira Formation, absorption features of clay minerals assemblage, which has a high correlation to the occurrence of phosphate minerals, could be used as endmembers in image classification techniques to delimit phosphate targets in this area

Keywords: Phosphate, Parnaíba Basin, Pimenteira Formation

## INTRODUCTION

Sedimentary basins have been the focal point of numerous researches related to ore deposits around the world (Hiztman *et al.* 2005; Arena *et al.* 2014; Li H. & Xi X.-S. , 2014). As examples of basins that are an important source of ore resources, there are: Michigan Basin in the United States (gas and oil), coal deposits are found and well documented in Parana Basin, Southern Brazil and aquifers have been located in intracontinental rift basins of Northeastern of Brazil (Arena *et al.* 2014) Sedimentary basins usually preserve an incredible geological record which could help researchers to understand the depositional processes and environments linked to ore genesis.

Despite the Parnaiba Basin, one of the biggest sag basins of Brazil, has been known by its oil and gas potential, this basin is still extremely relevant in terms of stratigraphic successions, depositional environment, and phosphate ore deposits. Also, reflectance spectroscopy is largely used in metallogenetic studies related to gold and copper deposits (*e.g.* Bierwirth *et al.* 2002, Kerr *et al.* 2011, Carrino *et al.* 2015, Naletto *et al.* 2019). When the subject is phosphate ores, just a few types of research can be found in this matter and are mostly associated with igneous phosphates mineralization (Amorer & Hernandez 2013). Even though sedimentary phosphate zones in Pimenteira Formation are well known since the last century, the use of remote sensing techniques could be an important step to define prospect mineralized regions. Along with geochemical methods, reflectance spectroscopy could be used to clarify the mineral assembly of these phosphatic zones, and the obtained spectra used as an endmember for further image classification.

This paper uses sedimentary and stratigraphic related to Pimenteira Formation, Parnaiba Basin aiming to better understand the correlation between its depositional environment, sedimentary facies and the presence of phosphate ore deposits. Also, we used geochemical and remote sensing data to characterize the most predominant sedimentary facies

in terms of mineral assemble. We correlate the main phosphates to the presence of minerals phases (clay, iron oxides, feldspars, etc) identified in these analyses intending to delimit ore phosphate intervals and their mineral assemblage within the stratigraphic succession in Pimenteira Formation.

## **GEOLOGICAL SETTING**

The Parnaíba Basin comprises a Paleozoic sag basin covering 600.000 km<sup>2</sup> in the northeast of Brazil (Vaz *et al.* 2007). It evolved during the stabilizing time of South American Platform (Almeida & Carneiro 2004) and its sedimentary record range from Cambrian to Cenozoic.

Vaz *et al.* (2007) suggested five stratigraphic megasequences for Parnaíba Basin (Figure 1). The first megasequence is Silurian age composed by Serra Grande Group. This group is formed (from bottom to top) by Ipu, Tianguá and Jaicós formations. The depositional environment in this sequence varies from fluvial-glacial to fluvial braided. The second and most important megasequence ranges from Middle Devonian to Lower Mississippian. It comprises the Canindé Group (Itaim, Pimenteira, Cabeças, Longá and Poti formations) which has a depositional environment alternating between wave-dominated shallow-marine and fluvial-influenced system (Della Fávera, 1990; Vaz *et al.* 2007). The third megasequence ages from Pennsylvanian to Lower Triassic and it is named Balsas Group. This sequence englobes (Piauí, Pedra de Fogo, Motuca and Sambaíba) with the depositional system being mostly continental under desert conditions. The fourth megasequence is represented by Pastos Bons Formation, marked by Jurassic sedimentary rocks from a fluvial-lacustrine depositional environment. The last megasequence is represented by Corda, Grajaú, Codó, and Itapecuru formations. The first three formations of Cretaceous age were formed by fluvial-deltaic, lacustrine, shallow platform depositional environments, whereas the last one was formed by a lagunar-estuarine system (Rossetti *et al.* 2001).

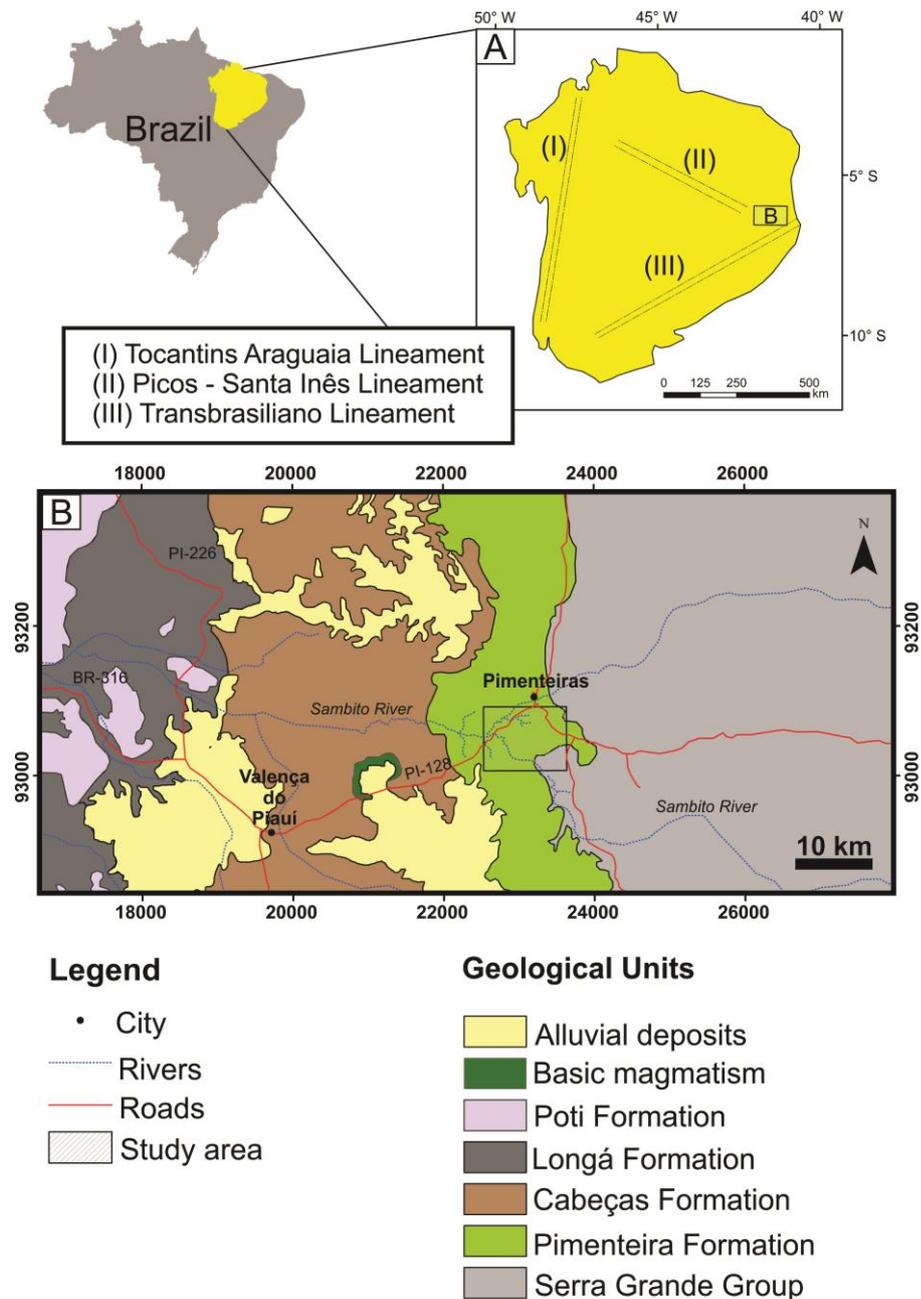


Figure 1. Parnaíba Basin. A- Three major regional lineaments crossing the basin: (I)Tocantins-Araguaia, (II) Picos-Santa Inês,(III) Transbrasiliiano. B. Geological map of Parnaíba Basin focused on the study area (Modified from Gomes & Vasconcellos, 2000)

The megasequences (i), (ii) and (iii) are separated by regional unconformities related to epeiric sea-level fluctuations during the Paleozoic period. The other two megasequences limits are marked by unconformities related to tectonic events, but in general it is showed

only in subsurface (Vaz *et al.* 2007). The sedimentary depositional environment varies from continental to shallow-marine (Caputo M. V. 1984; Vaz *et al.* 2007) .

Two magmatic events are registered within the basin (Aguiar, 1971 *apud* Góes & Feijó 1994; Milani & Zalán 1998). The first one is recorded in the early Jurassic by Mosquito Formation and it is related to the early stages of the supercontinent Pangea breakup (Aguiar 1971). Mosquito Formation defined by Aguiar (1971) comprises a series of basaltic rocks intercalated with sandstones. The second volcanic activity registered was also defined by Aguiar (1971) as Sardinha Formation. It describes a body of purplish basaltic rocks with 20 m of thickness. Based on geochronological data (K-Ar and Ar-Ar), Sardinha Formation age is 178 Ma, whereas Mosquito Formation is 124 Ma (Oliveira & Moriahk 2003). Three major regional structures control the framework of Parnaíba Basin: (i) NE-SW Transbrasiliiano Lineament, (ii) NW-SE Picos-Santa Inês Lineament, and (iii) N-S Tocantins-Araguaia Lineament (Vaz *et al.* 2007; Figure 2). Geophysics data (Oliveira & Moriahk 2003) suggest the initial depocenter of the basin was controlled by graben structures.

## **THE PIMENTEIRA FORMATION AND THE PHOSPHATE POTENTIAL**

Studies focused on phosphate deposits in Parnaíba Basin have existed since last century. In the 1970's, CPRM (Geological Survey of Brazil) along with CNEN (National Nuclear Energy Commission) and DNPM (National Department of Mineral Production) executed three research projects known as São Miguel do Tapuio (Albuquerque *et al.* 1972), Fosfato São Miguel do Tapuio (Oliveira & Barros 1976), and São Nicolau (CPRM 1976), which aimed to locate uranium and phosphate ores. Based on the geological mapping, sample collection and geochemical analysis (quantification by wet method and X ray fluorescence), these studies showed phosphates mineralization associated with Pimenteira Formation.

Oliveira & Barros (1976) divided this formation into four units based on lithological and mineralogical characteristics. The succession was described as follows from bottom to top: (i) DpA – oolitic, impure and phosphatic carbonate rocks, grayish calciferous sandstone and conglomerates at the bottom, evolving to pyrite-siltstone and black shale at the top; (ii) DpB – pyrite-sandstone intercalated with claystone and impure limestone, and phosphate nodules; (iii) dark-gray shale and bioturbated siltstone eventually with presence of phosphate nodules at the top; (iv) DpD – darkish and greenish-gray sandstone, locally calciferous, with disseminated phosphate, gray siltstone and shale, limestone, and iron-sandstone. Table 1 summarizes part of the analytical results for the study made by Oliveira & Barros (1976) for the region next Pimenteiras city. Afterward, other studies also evidenced phosphates ores related to Longá and Pedra de Fogo formations (Lima & Leite 1978).

In the early 2000's, only a few researches were made, mostly by private companies working on ongoing former projects. An outstanding contribution to the study of Pimenteira Formation was made by Young (2006). Based on stratigraphy analysis of well-logs (Gamma-ray, spontaneous potential, and single point resistivity) and petrophysics studies, this research correlated the four units of Pimenteira Formation established by Oliveira & Barros (1976) to six depositional sequences identified and marked by regressive and regressive-transgressive surfaces (Table 2).

Table 1 - Outcrops description and analytical data associated with phosphate ores in Pimenteira Formation next to Pimenteiras city from Oliveira & Barros (1976).

Outcrop label	Sample location (UTM zone 24S, WGS-84 Datum)		Rock	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	CPS
	X (m)	Y (m)			
JO-73	232590	9308216	Siltstone/Sandstone/Nodule	20.60	3000
JO-74	233001	9308273	Siltstone/Sandstone/Nodule	6.40	1800
JO-91	234969	9289337	Siltstone/Sandstone	0.10	-
JO-93	234144	9299217	Sandstone	-	-
JO-94	232416	9302114	Siltstone/Sandstone/Nodule	11.50	1100
JO-105	226788	9305521	Sandstone/Siltstone	0.10	-
JO-106	228561	9307043	Claystone/Siltstone/Sandstone	-	-

JO-107	229154	9307370	Sandstone/Siltstone	2.70	-
JO-125	225499	9304267	Sandstone/Siltstone	-	-
JO-126	231819	9301880	Siltstone/Sandstone/Nodule	6.10	450
JO-127	232683	9301791	Siltstone/Sandstone/Nodule	-	450
JO-128	229553	9302081	Siltstone/Sandstone	1.90	500
JO-131	234098	9305824	Sandstone/Siltstone/Nodule	-	400
JO-132	234010	9305365	Sandstone/Siltstone/Nodule	-	-
JO-133	233554	9301960	Sandstone/Siltstone/Nodule	11.90	400
JO-134	227530	9304429	-	-	-
JO-135	228193	9303779	Sandstone/Siltstone	0.10	-
JO-136	228492	9302481	Sandstone/Siltstone/Mudstone	-	450
JO-137	228209	9302755	Sandstone	-	-
JO-138	228976	9302255	Siltstone/Sandstone	-	320
JO-173	234356	9306107	Siltstone	3.77	700
JO-176	233054	9301508	Shale	3.08	400

Table 2. Correlation between depositional sequences defined by Young (2006) and lithofacies units proposed by Oliveira & Barros (1976) to the Pimenteira Formation (Young 2006).

Depositional sequences	Diagnose	System track	Pimenteira Formation (Oliveira & Barros 1976)
	Facies-succession SF5	LSST	DpD
	Facies-succession SF5 and SF4	LSST-HSST	
	Facies-succession SF5 and SF4	LSST-HSST	
	Facies-succession SF3 and SF4	TST-HSST	
	Facies-succession SF5, SF6, and SF4	LSST-HSST/TST	DpB and DpC
	Facies-succession SF3 and SF4	TST-HSST	DpA

\* HSST – High stand system tract; LSST – low stand system tract; TST – transgressive system tract.

It also suggested a shallow-marine to platform depositional environment to Pimenteira Formation (Young 2006; Vaz *et al.* 2007). Moreover, the Canindé Group interval determined by Itaim, Pimenteira, and Cabeças formations could be interpreted as a result of transgressive-regressive cycles by an epicontinental, wave-dominated sea with fluvial-deltaic influence in an intracratonic basin (Goés & Feijó 1994; Vaz *et al.* 2007).

By the end of the first decade of the 21<sup>st</sup> century, an economic issue would lead to a new phase of phosphate prospection in Brazil. In 2008, forced by a significant rise on the fertilizer's price on the international market (Agrolink 2008; Indexmundi 2019; Figure 3), CPRM created the "Fosfato Brasil" project, a government-subsidized program aimed at the

identification, delimitation, and study of new potential phosphate ores all over the country, including Paleozoic basins such as Parnaíba and Amazonas basins (Abram *et al.* 2011; 2016). Despite the project covered various regions of Brazil and many types of phosphate deposits (igneous, sedimentary and supergene), this paper will only discuss events related to sedimentary phosphate ores in Parnaíba Basin.

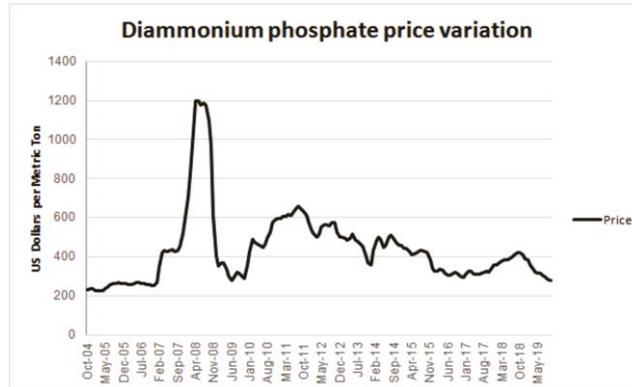


Figure 2. . DAP (diammonium phosphate) price variation, standard size and bulk from June 2003 to June 2017 (Indexmundi, 2018).

The "Fosfato Brasil" project was subsequently divided into two phases known as "Fosfato Brasil I" and "Fosfato Brasil II" (Abram *et al.* 2011, 2016). The first one consisted of unconsolidated sediment and sedimentary rocks geochemical analysis, followed up by detailed geological facies mapping with the portable scintillometer, and rock sample collection for mass spectrometry analysis (ICP-MS and ICP-OES) based on the area studied by Oliveira & Barros (1976). It took place in 2008-2011 and was focused mainly on the northeast region of the northeastern Parnaíba Basin and was called Pimenteira Area. It correlated phosphatic levels to the depositional stratigraphic sequence units (delimited by transgressive, maximum flooding, and regressive surfaces) within Pimenteira Formation made by Young (2006) (*cf.* Table 1). Basically, in this study, there were two phosphatic levels distinguished by the continuity and thickness of their strata. The first is marked by a transgressive surface, 0.25 to 1.00 m thick, with radiometric anomalies (>500 cps). The

second is thinner (0.5 m), also shows radiometric anomalies, but occurs discontinuously through the area. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> concentrations in these rocks vary from 1 to 11% (Abram *et al.* 2011, 2016).

## **MATERIAL AND METHODS**

Sedimentological and stratigraphic data were collected in field activities. Twenty-five outcrops were studied and described in terms of rock type, grain size, roundness, layer geometry and presence of carbonate minerals or fossils. These data were used for further classification in sedimentary depositional facies. From these outcrops, 67 rocks samples were collected to radiometer spectroscopy analysis using the FieldSpec-4 Standard Resolution portable spectroradiometer from Analytical Spectral Devices, from the Laboratory of Spectroscopy of Reflection of the Institute of Geosciences of the State University of Campinas (UNICAMP). The reflectance measurements were obtained on 2151 channels covering the spectral range from 350 to 2500 nm. The spectroradiometer has a spectral resolution of 3 nm in the VNIR band (visible-near infrared: 350-1000 nm), and 10 nm in the SWIR (short wave infrared: 1000-2500 nm) band (Malvern Panalytical, 2018). Calibration was performed using Labsphere's Spectralon® lambertian plate.

Portable x-ray fluorescence readings were performed on 40 samples at the Sedimentary Geology Laboratory (LAGESE) at the Federal University of Pernambuco (UFPE). The equipment used consists of the Niton™ XL3t 950 GOLDD + XRF Analyzer manufactured by Thermo Scientific. The equipment was calibrated one week before use during the first week of April 2018. In the calibration NIST 2709A standards were used (for Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Ba, Pb) and USGS SARM (for Al, As, B, Ba, Be, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, W, Y,

Yb, Zn). All rock samples were comminuted with agate mortar yielded by the Laboratory of Applied Mineralogy and Gemology (Labgem) of UFPE. Measurements were made in the powder of the samples (in fine sand granulometry) at an average distance of 5 cm in 4 continuous cycles of 60 seconds, totaling 240 seconds for each sample. The TestAll Geo filter was used to analyze 33 chemical elements distributed among major, minor and trace elements.

DRX analysis were performed on 22 samples in XRD-6100 Shimadzu X-ray equipment in the Laboratory of Crystallochemistry and Soil Micromorphology of the Federal Rural University of Pernambuco (UFRPE) - Academic Unit of Garanhuns (UAG). All samples were submitted to clay granulometry with agate mortar yielded by the Laboratory of Gemology of the Federal University of Pernambuco (LABGEM- UFPE). A total of 32 readings can be divided into two groups: (i) A - formed by the total of samples (22) and B - formed by 10 samples previously selected from group A due to the presence of P anomaly in Ray Fluorescence analysis -X portable (FRX) performed in preliminary stage. The samples of group A were (32) were measured in the range of the spectrum ranging from  $3^{\circ}$  (initial  $2\theta$ ) to  $40^{\circ}$  (final  $2\theta$ ), reading speed  $2^{\circ} / \text{min}$ , step size  $0.02^{\circ} / \text{s}$ , 40V of voltage and 30 mA of current. The group A samples were oriented from the drip technique in order to highlight the spectra of the clay minerals present. Group B samples (10) were measured at the end portion of the spectrum starting at  $28^{\circ}$  (initial  $2\theta$ ) and ending at  $40^{\circ}$  ( $2\theta$  final), with reading speed of  $1\theta / \text{min}$  and pitch size of  $0.02^{\circ} / \text{s}$ , 40 volts and 30 mA current. Samples from this second group were measured directly on the sample holder of the equipment without any preferential orientation of the material. All data were integrated in the subsequently results addressing the main sedimentological, mineralogical and geochemical characteristics of the Pimenteira Formation.

## **RESULTS**

The major lithologies occurring in the Pimenteiras Area were grouped in four sedimentary facies based on lithology, sedimentary structures, layer geometry, roundness, and sorting using a facies classification based on Young (2006). Furthermore, these facies were also characterized in terms of spectral signatures (ER), FRX results, and X-ray diffraction analysis.

## **SEDIMENTARY FACIES**

### **Fsm Facies** (*laminated siltstone and mudstone*)

Fsm facies are the most common lithofacies found in Pimenteira Formation outcrops sites. These facies could be observed mainly in the W-SW portions of the study area. The foremost lithologies observed are: (i) yellowish muddy siltstone with tabular geometry and thickness ranging from 5 mm to 60 cm (Figure 3A) and (i) cream silty mudstone occurring in discontinuous lens that varies from 3 to 8 cm thick. In some sites the beds can reach up to 1m associated to iron concretions with 4 cm of diameter (Figure 3B). The rocks majorly present planar lamination and tabular geometry (Figure 3C), but siltstones lenses are also observed locally in muddy siltstones (Figure 3D).



Figure 3. Fsm Facies: A. Intercalation between yellowish siltstone and fine to medium sandstone layers. B. Siltstone layers associated to iron concretions (black arrow) over orange sandstone. C. Planar lamination present in Fsm facies. Cream siltstone intercalated to mudstone. D. Siltstone lenses in muddy siltstone rocks.

### **Fm Facies** (*massive siltstone and mudstone*)

The rocks are composed of orangish to reddish, conglomeratic massive siltstone with iron nodular concretions (Figure 4). Moreover, yellowish and cream siltstones with discontinuous mud lenses can be described near to the SE area. The rocks, in general, are moderate to well-sorted containing sub-rounded grains. Layers in this facies are continuous, 5 to 30cm thick with tabular geometry. Sedimentary structures could not be observed in the outcrops.

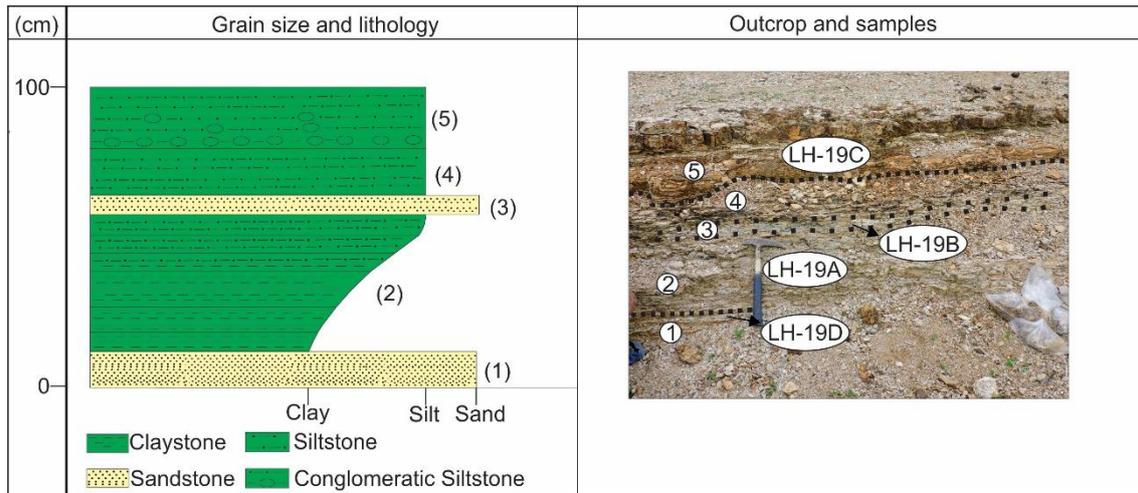


Figure 4. Fm facies: stratigraphy section of outcrop LH-19: 1- Grayish white sandstone (LH-19D ), 2- Cream muddy siltstone (LH-19A), 3- Grayish white sandstone, 4 – Red siltstone and 5- Red conglomeratic siltstone with nodular iron concretion (LH-19C). Fm facies are represented mainly by units 2 (creamy claystone) and 5 (nodular iron concretions massive sandstone).

### **Sm Facies** (*massive sandstone*)

Sm facies occurs primarily in the Northern and Southwestern area. These rocks are formed by fine-to-medium, coarse, micaceous sandstones associated with centimetric nodular iron concretions (Figure 5A and 5B). The grains are poorly-to-moderate sorted and subrounded to rounded in most sites. The layers show tabular geometry and vary from decimetric to metric in thickness, in some outcrops are associated with planar sandstones (Figure 5C) generally showing structureless rocks and a linear contact between muddy and silty facies (Figure 5D).

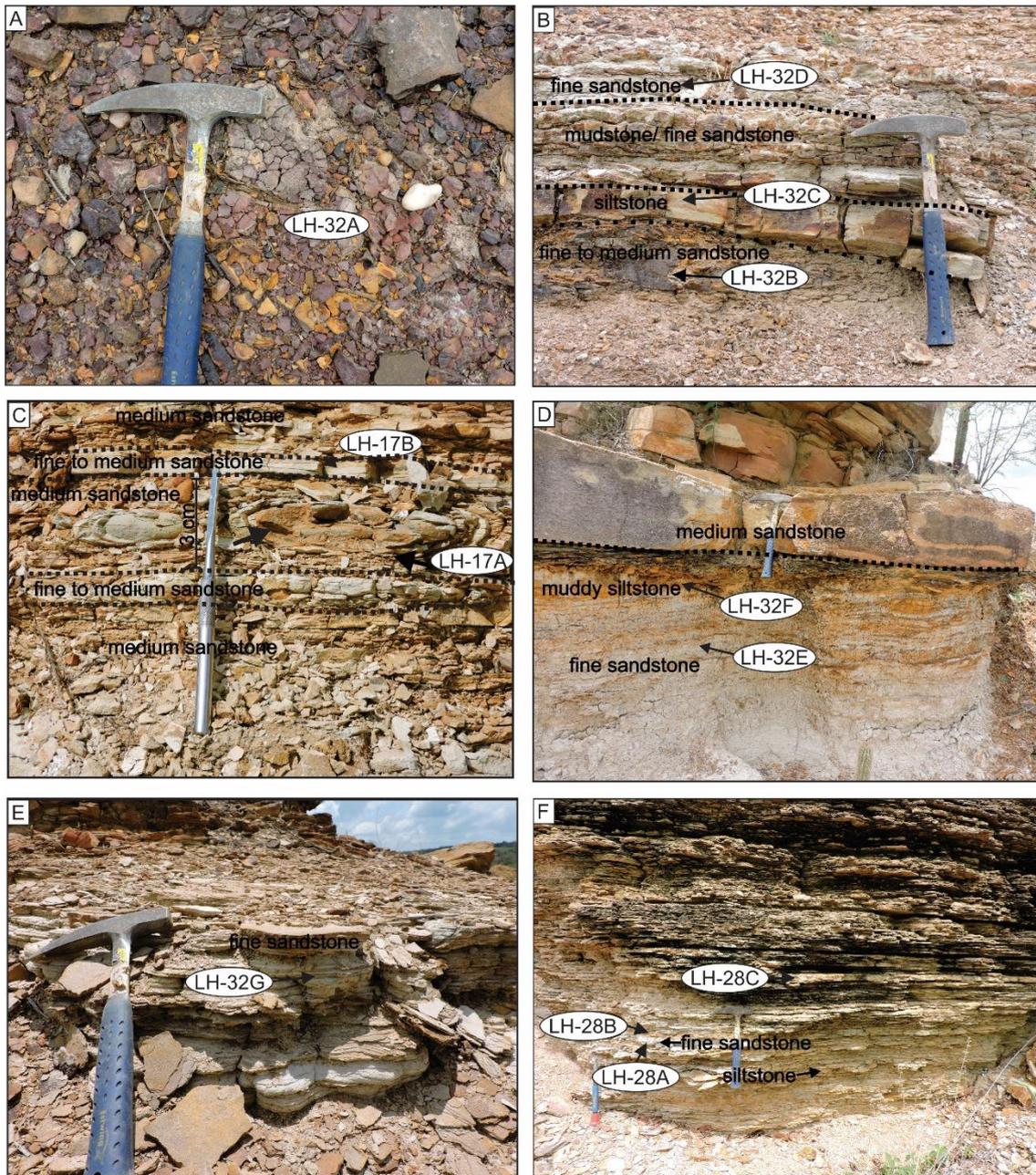


Figure 5. Sm and Sp facies: (A) Iron concretions associated to structureless medium sandstone (Sm facies); (B) Massive fine to medium sandstone with iron concretion below planar siltstone and sandstone; (C) Layers of medium sandstone with nodular concretions alterned with fine to medium planar sandstone (Sp); (D) linear contact between medium massive sandstone and planar fine sandstone with lenses of muddy siltstone; (E) Planar stratification in fine sandstone (Sp); (F) Planar stratification in fine sandstone intercalated with creamy siltstone.

### Sp Facies (*planar sandstone*)

Sp facies consist mostly of fine-grained, well-sorted and rounded grayish-white sandstones, fine to medium, moderate sorted and sub rounded, cream sandstones (Figure 5E). The layers can reach up 1 m in thickness but are commonly 30 to 50cm thick. The main observed structure is planar stratification showing and, in some outcrops, iron concretions can

be noticed, as well as intercalation with creamy siltstones (Figure 5F). It also relevant mentioning that Icnofossils Cruziana facies and sandstones with hummocky cross-stratification could be identify in some outcrops associated to Sp facies and were not individualize due to the minor number and size of outcrops.

### PORTABLE X-RAY FLUORESCENCE (XRF)

Twenty selected samples from all facies were analyzed by portable X-ray fluorescence. This semi-quantitative geochemical method pointed out P anomalies ( $P > 700$  ppm) and was used as an attempt to find any sort of correlation between P concentrations and other elements as described in previous studies such as Young (2006) and Abram *et al.* (2016). Pearson correlation coefficient was generated to be the guideline for the interpretations. The coefficient value varies from -1 (negative linear correlation) to 0 (no-correlation at all), and to 1 (positive linear correlation). As it shows in table 4, Phosphorous content show a highly correlation ( $r = .494$ ) to uranium, as well as iron ( $r = .309$ ) and titanium ( $r = .352$ ).

Table 3 - Pearson correlation coefficient ( $r$ ) among elements analyzed by portable XRF and Phosphorous (P).

Element	$r$	Element	$r$	Element	$R$	Element	$R$
Si	,217	Bi	,031	As	,278*	Cs	.000
Al	,280*	P	1	Se	<sup>a</sup>	Hf	<sup>a</sup>
Ca	,026	S	-,052	Zr	,408	Ta	<sup>a</sup>
Mg	<sup>a</sup>	Cl	-,039	Nb	,177	W	<sup>a</sup>
K	,076	Sc	-,204	Mo	-,015	Re	<sup>a</sup>
Fe	,309*	V	,355**	Pd	-,135	Au	<sup>a</sup>
Ti	,352**	Cr	,366**	Ag	-,136	Hg	<sup>a</sup>
Mn	,039	Co	,402**	Cd	-,138	Pb	.212
Rb	-,235	Ni	<sup>a</sup>	Sn	-,206	Th	.043
Sr	-,021	Cu	-,093	Sb	-,080	U	.494**
Ba	,066	Zn	,073	Te	-,050		

<sup>a</sup> – Cannot be computed because at least one of the variables is constant.

\*- Correlation is significant at 0.05 level (2-tailed).

\*\* - Correlation is significant at 0.01 level (2-tailed).

Figure 6 shows a graphic P versus U concentrations among the samples analyzed by the XFR method. Due to the low concentrations of U in most of the samples, the graph shows a high point density on the left. A determination coefficient ( $r^2$ ) was calculated aiming to trace a correlation between the values of P and U. R Sq linear ( $r^2$ ) has a value of 0.244 and its plot on the graph shows a correlation between P and U.

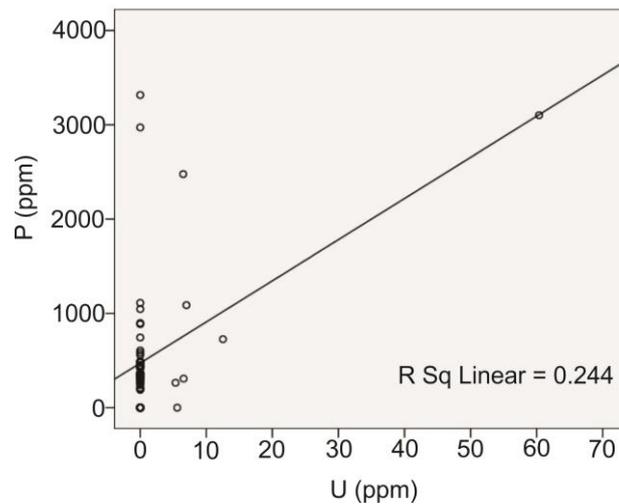


Figure 6. P versus U among samples analyzed by portable XRF.

From all analyzed samples, the ones that show of  $P > 700$  ppm (Table 4) were selected to be analyzed by X-ray diffraction aiming to detail the mineralogical assemble and to compare this data to reflectance spectroscopy results to evaluate the method in Phosphate minerals identification.

Table 4 – Notable P concentrations (P&gt;700ppm) in FRX analyzed samples.

<b>Facies</b>	<b>Sm</b>			<b>Sp</b>		<b>Fm</b>	<b>Fsm</b>			
<b>Samples</b>	LH-17A	LH-25B	LH-32B	LH-17B	LH-28C	LH-19C	LH-24E	LH-25A	LH-25C	LH-32F
<b>Balance</b>	591261	841718.88	535719.81	862270.19	845364.38	943844.38	888109.38	604714.63	816298.31	602046.25
<b>Al</b>	81896.81	4666.03	51075.86	9728.66	16246.97	< LOD	4802.91	7662.34	14606.66	35099.51
<b>Si</b>	277776.94	71814.45	118196.2	76464.27	91355.3	11798.18	75193.62	73004.91	103060.57	126209.95
<b>P</b>	1087.58	2971.73	1046.03	886.09	726.67	3315.56	898.05	1111.8	2476.75	3101.6
<b>S</b>	369.52	69.8	108.01	58.86	379.43	75.33	70.3	246.34	180.86	157.91
<b>Cl</b>	< LOD	36.49	< LOD	< LOD						
<b>K</b>	23462.12	3174.66	10097.73	1356.45	11708.22	824.42	1075.29	8161.02	11854.23	13188.76
<b>Ca</b>	354.15	354.38	328.51	< LOD	120.59	< LOD	< LOD	1557.36	240.94	308.55
<b>Sc</b>	< LOD	< LOD	< LOD	3.56	4.31	3.32	3.06	< LOD	< LOD	< LOD
<b>Ti</b>	3982.07	1154.04	2535.01	251.65	2370.76	192.79	131.82	2033.54	3223.5	3675.92
<b>V</b>	128.4	29.46	181.41	15.87	64.55	8.52	14.64	201.99	75.02	211.23
<b>Cr</b>	45.06	23.28	241.88	26.76	26.49	29.51	26.55	238.71	116.31	223.9
<b>Mn</b>	107.71	< LOD	1038.99	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	1026.07	41.58	< LOD
<b>Fe</b>	11978.69	67130.02	277663.97	43449.43	28834.04	35348.56	24658.83	298628.09	44945.98	214934.86
<b>Co</b>	< LOD	533.93	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD				
<b>Cu</b>	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	71.83	< LOD	< LOD	< LOD	45.42	< LOD
<b>Zn</b>	16.15	25.11	541.84	< LOD	18.15	< LOD	< LOD	88.65	38.04	66.23
<b>As</b>	< LOD	19.71	< LOD	8.57	< LOD	< LOD	< LOD	128.07	18.63	25.19
<b>Rb</b>	38.68	20.17	29.89	26.83	43.44	12.62	20.57	18.39	29.86	39.03
<b>Sr</b>	257.83	26.63	40.18	32.48	267.87	26.19	36.68	39.45	63.48	89.91
<b>Zr</b>	189.18	781.13	91.69	222.45	228.19	42.15	229.36	400.6	1031.06	135.76
<b>Nb</b>	14.63	13.69	12.18	14.34	19.65	< LOD	5.55	11.06	17.03	19.1
<b>Mo</b>	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	6.63	< LOD	< LOD	< LOD	10.51	< LOD
<b>Pd</b>	8.04	< LOD	22.07	< LOD	< LOD	< LOD				
<b>Ag</b>	26.4	27.07	< LOD	47.9	6.27	90.88	64.72	< LOD	17.88	< LOD
<b>Cd</b>	39.47	30.37	< LOD	86.66	< LOD	110.48	117.99	< LOD	19.1	< LOD
<b>Sn</b>	28.26	16.48	< LOD	57.6	< LOD	85.53	89.03	< LOD	16.7	< LOD
<b>Sb</b>	43.77	22.99	< LOD	101.55	< LOD	218.08	163.55	< LOD	19.23	< LOD
<b>Te</b>	146.41	51.71	136.27	359.86	< LOD	669.65	500.1	216.04	62.84	58.18
<b>Cs</b>	76.23	9.13	73.1	174.28	< LOD	358.52	224.36	130.56	22.02	33.53
<b>Ba</b>	798.06	202.61	1016.72	1244.15	264.11	2848.08	1629.36	627.5	442.53	432.34
<b>Pb</b>	6.12	19.79	18.6	< LOD	21.72	< LOD	11.79	37.8	19.05	19.77
<b>Bi</b>	20.78	15.11	8.84	15.12	26.29	< LOD	11.93	20.75	18.92	14.18
<b>Th</b>	14.72	< LOD	< LOD	< LOD	18.33	< LOD	< LOD	< LOD	12.65	< LOD
<b>U</b>	6.99	< LOD	< LOD	< LOD	12.52	< LOD	< LOD	< LOD	6.5	60.37
<b>Total (%)</b>	99.42	99.44	100.02	99.69	99.82	100.04	99.81	100.03	99.90	100.02

## X-RAY DIFRACCION (XRD)

X-ray diffraction interpretations were based on Chen (1977) and the International center for diffraction data (ICDD; Appendices 1). The four previous facies were described in terms of mineralogical assembles as follows (Figure 8 and Figure 9):

### **Fsm Facies Samples**

Majorly all spectra show the presence of quartz and kaolinite, possibly in high content considering the size of the peaks (cps >500 and >1000, respectively) (Figure 7A). Besides, the main phyllosilicates observed consist of the association formed by muscovite, illite, smectite, and kaolinite. Wairakite cannot be seen in some samples. Carbonate-fluorapatite is the only phosphate mineral identified in this facies. The main phosphate mineral identified in this facies is carbonate-fluorapatite (Figure 7A).

### **Fm Facies Samples**

All data for this facies shows mainly the presence of quartz, even though kaolinite and anorthoclase could be identified in less content (Figure 7B). The most representative spectrum (sample LH-19C) shows a mineral assemblage formed by three clay minerals (montmorillonite, illite, and kaolinite), one iron oxide (hematite) and a phosphate mineral (carbonate hydroxyapatite) marked by the four main peaks.

### **Sm Facies Samples**

The facies is characterized by the association of three phyllosilicates which are montmorillonite, kaolinite, and pyrophyllite (Figure 8A). Similarly, to all facies, the presence of quartz is unanimous in all samples analyzed. Goethite is the major iron oxide mineral identified. Wairakite and orthoclase could be observed. Carbonate-fluorapatite was identified representing the major phosphate mineral in Sm facies.

### **Sp Facies Samples**

This last facies consists of quartz, wairakite, illite, kaolinite, and muscovite (Figure 8B). The first two minerals are possible in high content based on peak height (cps >1000), even though the last three have more peaks identified. Also, smectite and vermiculite could be

observed in some samples and the major phosphate phase is represented by carbonate-fluorapatite registered in sample LH-32D.

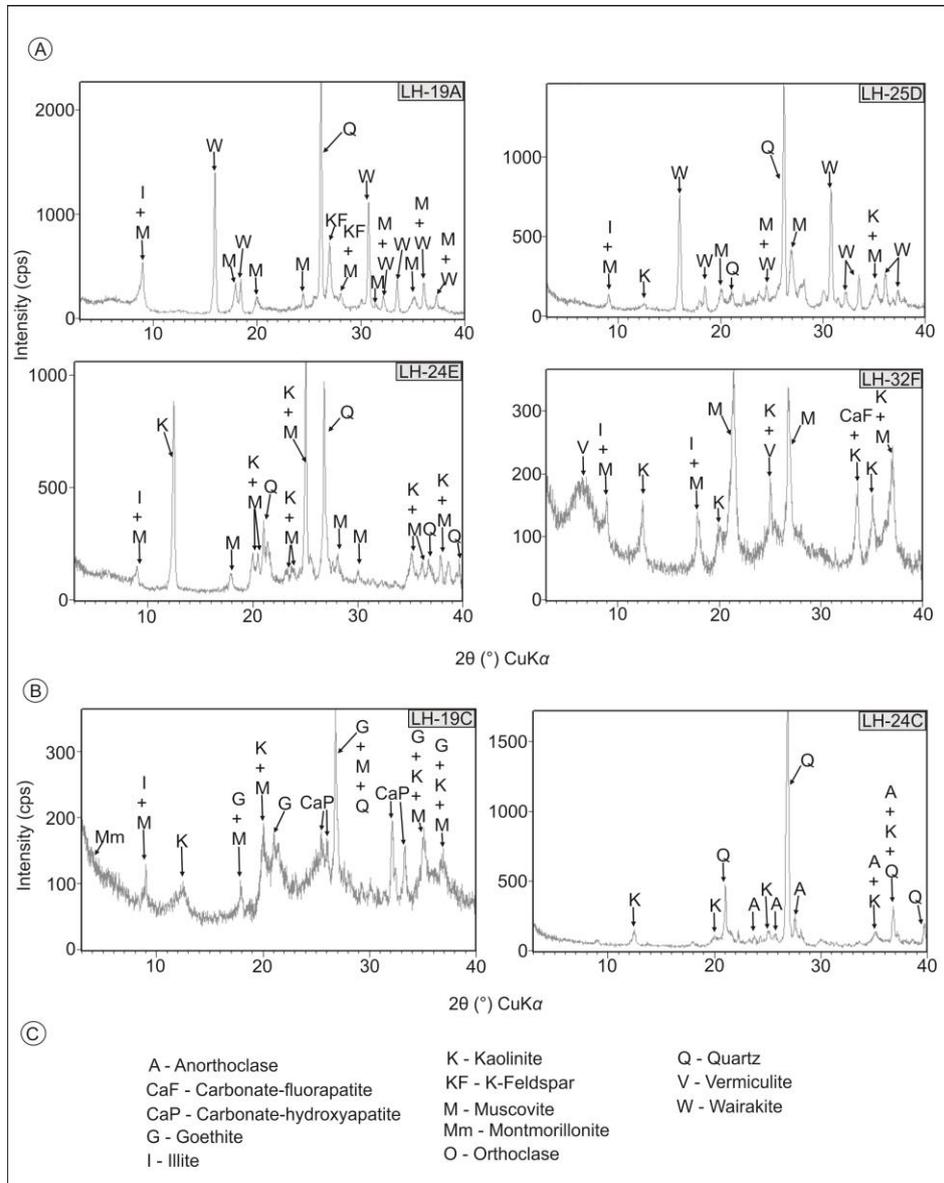


Figure 7. X-ray diffractograms: (A), Fsm facies; (B) Fm facies (C) Mineralogical codes used for identification on both facies.

Group B samples were selected from all sedimentary facies. 8 out of 10 samples showed the presence of phosphate minerals and 6 are presented in Figure 9A, whereas mineralogical codes for identification are presented in Figure 9B. Sm facies is represented by sample LH-17A which revealed the presence of carbonate-hydroxyapatite and chloroapatite as the two main phosphate phases, along with quartz,

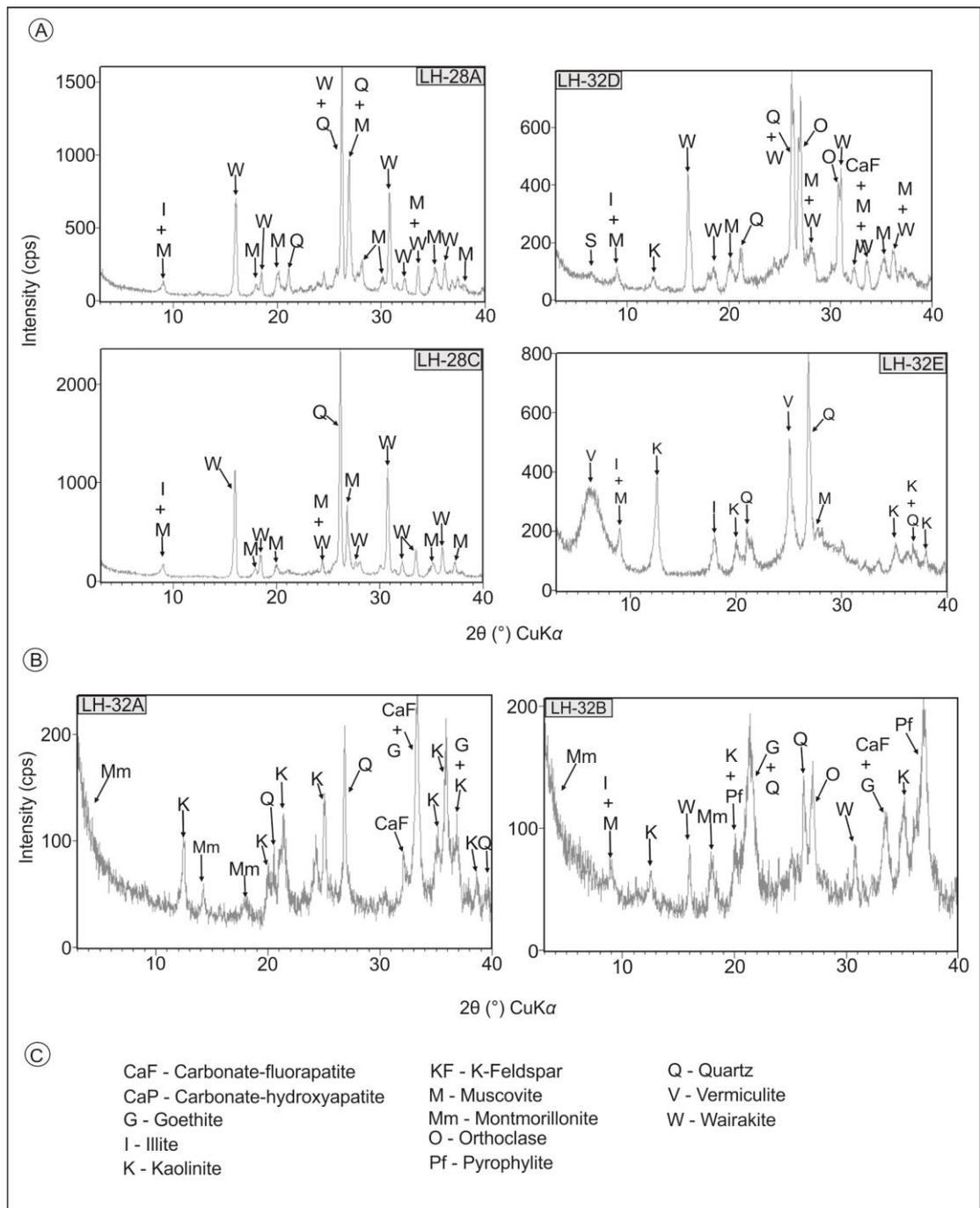


Figure 8. X-ray diffractograms: (A), Sm facies; (B) Sp facies (C) Mineralogical codes used for identification on both facies.

K-feldspar and pyrophyllite, and kaolinite. Sp facies (LH-17B and LH-28C) also show the presence of carbonate-hydroxyapatite. Fm facies (LH-19C) shows a mixture of muscovite, kaolinite, and quartz. In this sample, the phosphate phase is represented by fluorapatite which is well defined by five main peaks in this interval.

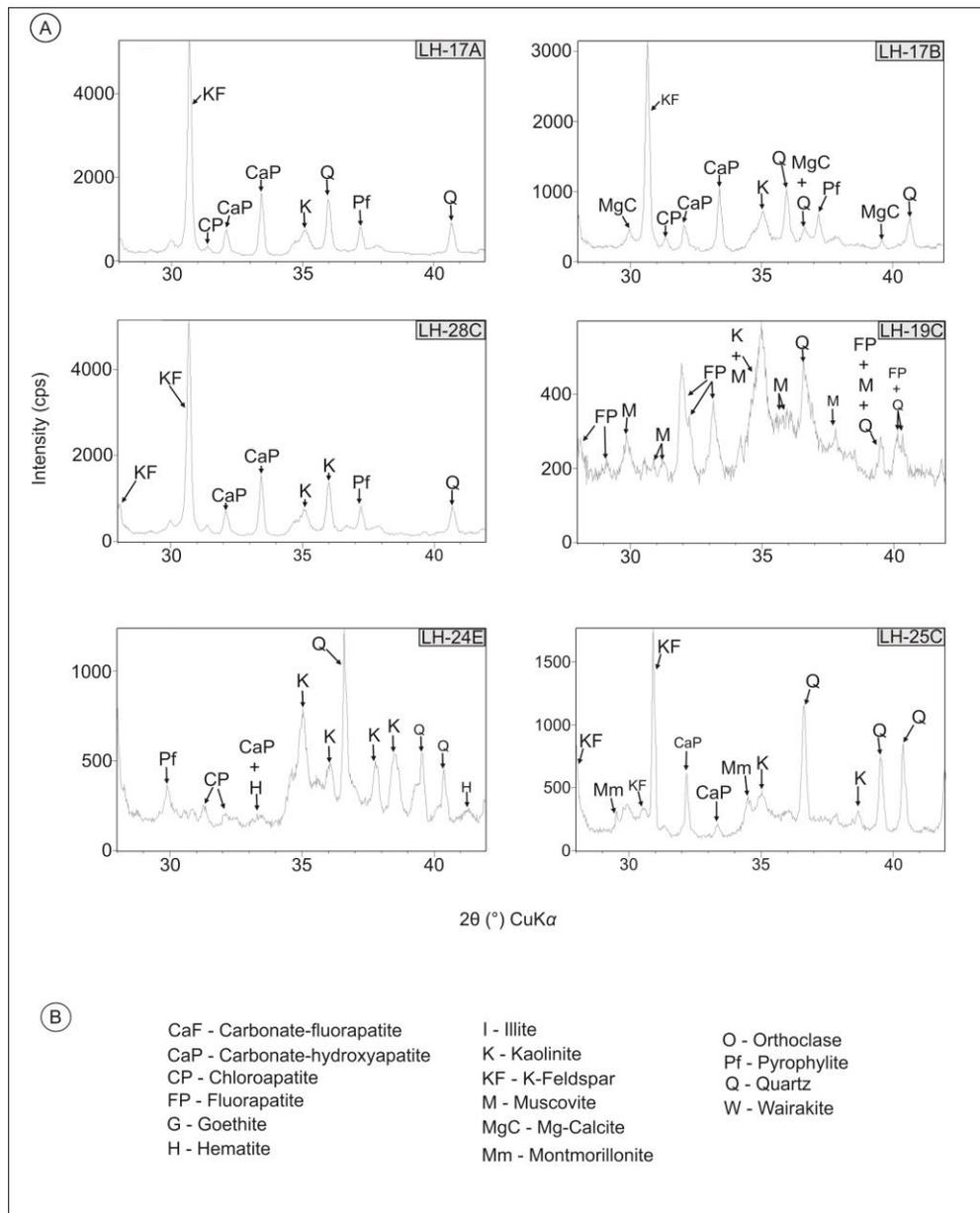


Figure 9. X-ray diffractograms of selected samples from XRF analysis: (A) Fsm, Fm, Sm and Sp diffractograms; (B) Mineralogical codes used for identification.

The phosphate minerals interpreted in Fsm facies (LH-24E and LH-25C) are carbonate-hydroxyapatite and chloroapatite. Kaolinite and quartz are present in both samples,

whereas pyrophyllite and K-feldspar are found only in sample LH-24C. Montmorillonite was also identified by two peaks in sample LH-25C.

## **REFLECTANCE SPECTOMETRY**

Mineralogical interpretations of reflectance spectrometry data were based on Pontual *et al.* (2008) and Hunt (1977; 1979) and the spectral signatures of the samples were grouped in the sedimentary facies previously described. The presented reflectance spectrums have the continuous removed to enhance the absorption features of the mineral phases. Because mineral assemblage does not vary often within these sedimentary facies, the three most relevant samples of each facies were chosen to be presented in this section (Figure 10).

Fsm facies is represented by samples LH24E, LH25A, and LH25C. All of them show the presence of goethite marked by a wide and deep (LH25A) single absorption feature at 960 to 990 nm and a shoulder features at 670 nm to 680 nm. Sample LH24E shows the predominance of Kaolinite marked two double absorption features at 1396-1410nm and 2161-2206 nm, and three singles ones at 2321 nm, 2355 nm, and 2380 nm, whereas samples LH25A suggests a high content of illite based on three single features at 1415 nm, 1910 nm, and 2206 nm. In LH25C is observed a mixture of these two minerals. Sm facies show significant content of Goethite in samples LH32A and LH32B, as well as a mixture of kaolinite marked by double features at 2165 nm and 2220nm and illite represented by two single features at 1410nm and 1910nm. Despite sample LH17A shows features of kaolinite and goethite, it is necessary to notice that the most meaningful and deep absorption feature is associated with illite at 1910 and a minor at 2474 nm. Sp facies is represented by samples LH32D, LH24A, LH17B. In the first one, kaolinite and illite are the only minerals observed. Kaolinite is marked by two double features at 1410nm-1465nm and 2160-2220 nm, whereas illite is marked by a single at 1910 nm and 2471 nm. LH24A exhibits a minor single feature in 670 nm and a deep, significant one at 975 nm, both related to the presence of Goethite.

Also, it exhibits an illite feature at 2442 nm and 1910 nm. The last sample of this group is composed of kaolinite, illite, and goethite. Samples LH19C, LH24C, and LH32C represent

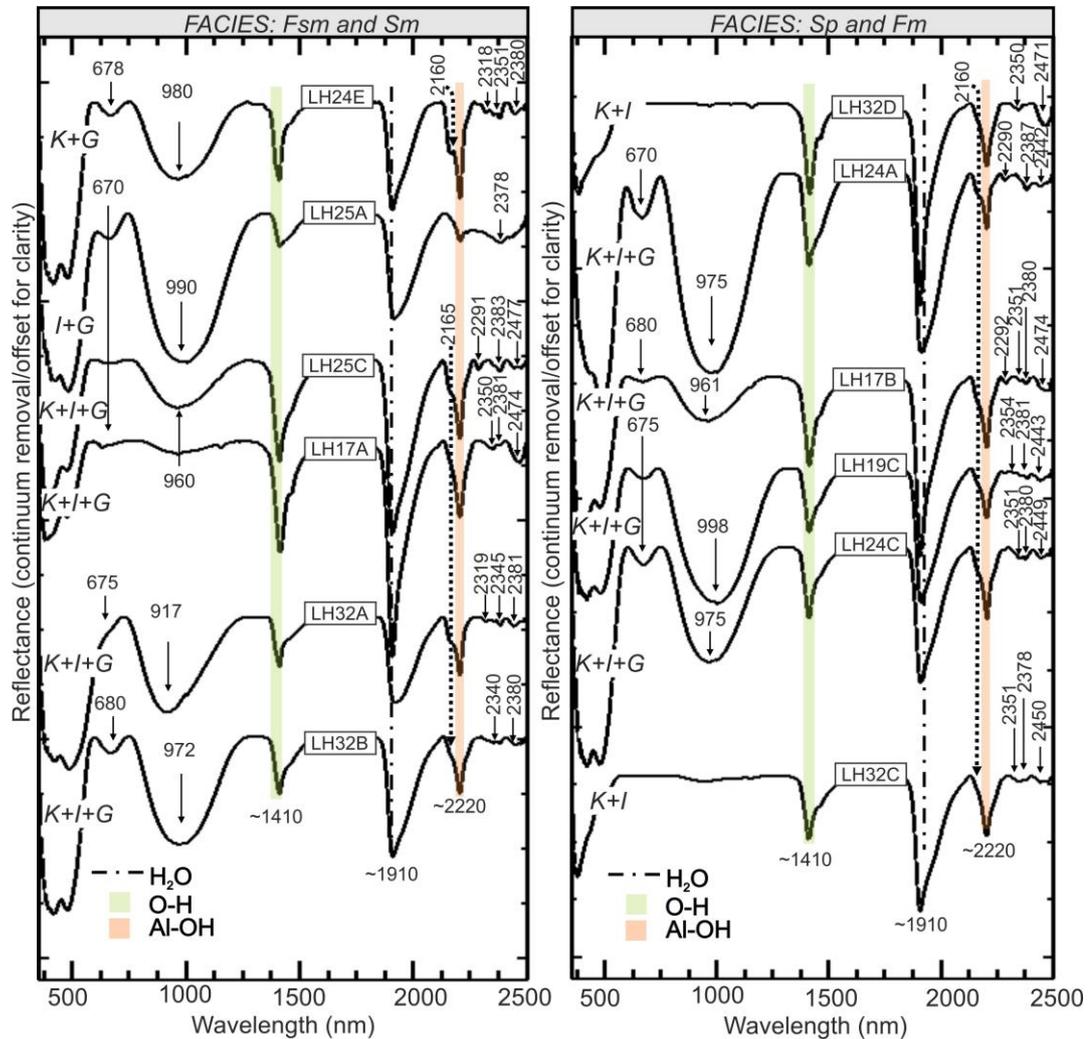


Figure 10. Reflectance spectra of Fsm, Sm, Sp and Sm facies of Pimenteira Formation (K-Kaolinite, I-Illite, G-Goethite).

Fm facies. LH19C and LH24C show similar absorption features (location and intensity) at 675 nm, 975 nm and 998 nm related to goethite; Single features at 1410 nm, 1910 nm and 2243 to 2249 are indicative of illite, while double absorption features at 2160-2220 nm and, singles at 2350 nm and 2380 nm mark the presence of kaolinite. LH32C does not show the presence of goethite, but kaolinite and illite are mixed by absorption features similar to what occurs in the other two samples of this facies.

## DISCUSSION

Sedimentary facies interpretation was based on previous researches made by Young (2006). Table 1 resumes the depositional processes associated with genesis of the four main lithofacies defined within the study area. Fsm facies is interpreted as a result of an alternated decantation between mud and graded silt, whereas Fm was possibly formed by decantation in a calm and non-oxygen (reducing) environment possibly in high sea-level conditions marked by the presence of pyrite. Sm facies are interpreted as formed by gravitational hyperconcentrated sand flows. Sp facies are product of and intense oscillatory flow or trative current at high flow rates.

Table 4 – Lithofacies code and depositional process associated to the four sedimentary facies of Pimenteira Formation whitin the study area (Young, 2006).

Code	Lithofacies	Process
Fsm	Laminated siltstone and mudstone	Alternated decantation between mud and graded silt
Fm	Massive siltstone and mudstone	Decantation in a calm and non-oxygen (reducing) environment
Sm	Massive Sandstone	Gravitational hiperconcentrated sand flows
Sp	Planar stratification Sandstone	Intense oscillatory flow or trative current at high flow rates

The succession of Sm and Sp facies, associated with the presence of Icnofossils Cruziana type and hummucky cross-stratification sandstones facies could be interpreted as Young's SF3 succession, which is believed to be formed in a distal deltaic front under storms environment in a transgressive system tract. The succession would be a result of a re-elaboration of deltaic sediments by waves storms conditions. Fsm and Fm represent the depositional succession defined as SF4 by Young (2006). SF4 is understood as a sedimentary product of a transitional environment evolving from a distal deltaic to marine in the sea-level rising environment. These facies succession evidence an evolution from a transgressive to a high stand system. It is important to notice that the use of geophysical and petrophysical analysis made by Young (2006) to define these facies could not be replicated in this study,

however other authors (Abram *et al.* 2016; Silveira *et al.* 2016) demonstrated that macro-sedimentological data acquired by field camp could also be used as a guideline. In that matter, field geology evidence strongly supports these facies interpretations.

XRF data evidenced a high correlation among P and Fe, Ti and U, which is corroborated by samples outcrops marked by high P values (>700ppm) with the presence of iron concretions. Uranium content is possibly related to the phosphate genesis model (Pufahl 2010; Pufahl & Groat 2017) conforming with Young (2006) interpretation, which defines Pimenteira Formation as a result of shallow-marine under storm depositional environment. Uranium presence would be associated with resurgence currents in high stand sea-level stages (Pufahl 2010; Pufahl & Groat 2017). Aluminum is another element that shows a good correlation ( $r=.280$ ) with P and should be considered an important indicator of the association between phosphate ores and clay minerals.

XRD results show the presence of the two main ore phosphate minerals associated with sedimentary deposits and their association with clay minerals and goethite. Carbonate-fluorapatite and carbonate-hydroxyapatite are the most common phosphate phase in the rocks of Pimenteira Formation, however, chloroapatite is also identified in some samples. Despite the main peaks ( $2\theta$ ) of phosphate phases are relatively close to each other, XRD diffractogram shows a small difference between these three phases making possible to distinguish from one to the other. It is also important to notice that, usually, when phosphate ore minerals are present in the XRD spectrums, the background is elevated by the presence of expansive clay minerals (2:1) such as vermiculite, montmorillonite, and smectite (Figure 7 – LH-32F, LH-19C; Figure 8 – LH-32A, LH-32B). Because illite, kaolinite and muscovite are also identified in most of the samples, the occurrence of, at least, one of these 2:1 clay minerals is the most reliable indicator for the presence of a significant amount of phosphate content. Goethite is

the main iron oxide identified by this method, but hematite can also be present in some samples.

ER spectra corroborate interpretations made by XRD analyses. First, the presence of goethite in all facies is associated mainly with local levels of iron concretions. Deep features are observed on samples from outcrops where these levels are continuous and well defined. Kaolinite and illite are interpreted as a mixture with and the content of each varies from one facies to another. However, in most samples illite is most likely to be the dominant phyllosilicate. This assumption is based on the fact that the absorption feature in 1910 (related to the presence of the H<sub>2</sub>O molecule) is generally deep and well defined.

Despite illite has well known non-expansive properties, it surely retains more water than kaolinite. So, it would be more correct to assume that this feature is an indicator for the presence of illite over kaolinite and is an important factor to be considered in these samples. Besides ER results made possible to separate the sedimentary facies based on mineralogical interpretations, the spectral signature of phosphate minerals could not be identified. It is probably due to weathering factors of the rock samples typically associated with sedimentary basins.

## **CONCLUSION**

Sedimentological facies classification method made possible the recognition of four lithofacies intervals associated with Pimenteira Formation, which could be interpreted as two facies succession (SF3 and SF4) defined by Young (2006). This analyzes strongly corroborates the idea that Pimenteira Formation rocks were deposited in shallow-platform under storm conditions. The X-ray Fluorescence method was presented as a useful instrument to track P anomalies associated with sedimentary rocks of Pimenteira Formation. The enhanced samples in this method showed the presence of phosphate ore minerals identified by

X-ray diffraction, mainly carbonate-hydroxyapatite and carbonate-fluorapatite (francolite). Even though reflectance spectroscopy did not highlight absorption features related to phosphate minerals as demonstrated by Amorer & Hernandez (2013), it suggests an association between phosphate and clay minerals (illite and kaolinite) and iron-oxide (goethite). X-ray diffraction showed a great result identifying the main mineral assemblages associated to the sedimentary facies of Pimenteira Formation discretizing the three main phosphate mineral phases, which are carbonate-hydroxyapatite, carbonate-fluorapatite, chlorapatite and fluorapatite. Despite the phosphate anomalies in the Pimenteira Formation outcrops visited in this research do not present more than 3000 ppm of P, the region still has a great exploratory potential of Phosphate ores. We strongly believe the remote sensing images could be used to delimit those ore bodies and we also suggest using 2:1 clay minerals (montmorillonite, illite, and smectite), as well as iron oxides (hematite and goethite) as endmembers in image classification techniques.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors are grateful to *National Council for Scientific and Technological Development* (CNPq) for the scholarship and Programa de Pós-graduação em Geociências (PPGEOC) of Geology Department from Federal University of Pernambuco (UFPE) for their financial support. We specially thank Prof. Dr. Carlos Roberto de Souza Filho, Dr. Rosa Pabón and Dr. Rebecca Scafutto for the use of FieldSpec® at the UNICAMP. We also would like to thank LABGEM- UFPE, LAGESE-UFPE and Laboratory of Crystallochemistry and Soil Micromorphology -UFRPE for the use of their equipment and facilities.

## **REFERENCES**

Abram M. B., Bahiense I.C., Porto C.G., Brito R. S. C. (eds.) 2011. *Projeto Fosfato Brasil - Parte I*. Curitiba, Serviço Geológico do Brasil (CPRM), **1**, 526p.

Abram M.B., Bahiense I.C., Almeida, R. C. (eds.) 2016. *Projeto Fosfato Brasil - Parte II*. Salvador, Serviço Geológico do Brasil (CPRM), **15**, 516 p.

Agrolink. 2008. Retrospectiva 2008: falta de fertilizantes ameaça produção mundial de alimentos. [https://www.agrolink.com.br/noticias/retrospectiva-2008--falta-de-fertilizantes-ameaca-producao-mundial-de-alimentos\\_82363.html](https://www.agrolink.com.br/noticias/retrospectiva-2008--falta-de-fertilizantes-ameaca-producao-mundial-de-alimentos_82363.html) Access on June 20, 2019.

Aguiar G.A. 1971. Revisão Geológica da Bacia Paleozoica do Maranhão. In: XXV Congresso Brasileiro de Geologia. Anais. São Paulo, *Sociedade Brasileira de Geologia*, v. 3, p. 113-122.

Albuquerque H.J.T.R., Coelho J.M., Farias C.E.G. 1972. Projeto São Miguel do Tapuio. Recife, CNEN/CPRM. Internal report. [http://www.cprm.gov.br/didote/pdf/rel\\_completo.pdf](http://www.cprm.gov.br/didote/pdf/rel_completo.pdf). Access on July 20, 2018.

Almeida F. F. M., Carneiro C. D. R. 2004. Inundações marinhas Fanerozoicas no Brasil e recursos minerais associados. In: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C. D. R., Brito-Neves, B. B. (eds.). *Geologia do Continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*, São Paulo, Beca, p. 43-58.

Amorer Hernandez E. & Souza Filho C.R. 2013. Spectral reflectance and emissivity features of PO<sub>4</sub>-bearing carbonatite rocks from the Catalão I and Tapira complexes: new

constraints for detection of igneous phosphates with remote sensing data. In: 16º Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. Foz do Iguaçu, *Anais*, p. 3595-3602.

ANDA (Associação Nacional para Difusão de Adubos) 2013. *Anuário estatístico do setor de fertilizantes*. Relatório Técnico. São Paulo, 173 p.

Arena K.R., Hartmann L.A., Baggio S. 2014. Geological controls of copper, gold and silver in the Serra Geral Group, Realeza region, Paraná, Brazil. *Ore Geology Reviews*, **63**:178-200. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.05.005>

Bierwirth P., Huston D., Blewett R. 2002. Hyperspectral mapping of mineral assemblages associated with gold mineralization in the Central Pilbara, Western Australia. *Econ Geol* **97**(4): 819-826. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.97.4.819>.

Caputo M. V. 1984. *Stratigraphy, tectonics paleoclimatology and paleogeography of Northern Basins of Brazil*. PhD Thesis, University of California, Santa Bárbara, p. 586.

Carrino T.A., Crósta A.P., Toledo C.L.B., Silva A.M., Silva J.L. 2015. Geology and hydrothermal alteration of the Chapi Chiara Prospect and nearby targets, southern Peru, using ASTER data and reflectance spectroscopy. *Economic Geology*, **110**:73-90. <https://doi.org/10.2113/econgeo.110.1.73>.

Chen, P., 1977. Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks. Indiana Geological Survey Occasional Paper 21, 67 p. 21 app. [https://igws.indiana.edu/bookstore/details.cfm?Pub\\_Num=OP21](https://igws.indiana.edu/bookstore/details.cfm?Pub_Num=OP21)

Della Fávera J.C. 1990. *Tempestitos da bacia do Parnaíba: um ensaio holístico*. PhD Thesis, Instituto de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 243.

CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais). 1976. Projeto São Nicolau: Estudo de viabilidade de pesquisa. Recife, CPRM. Internal report <<http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/7776>> Access on July 25, 2018.

Góes A.M.O. & Feijó F. J. 1994. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, **8**(1): 57-68.

Hitzman M., Kirkham R., Broughton D., Thorson, J. and Selley D. 2005. The Sediment-Hosted Stratiform Copper Ore System. *Economic Geology*, **100**:609-642. <https://doi.org/10.5382/AV100.19>

Hunt G.R., 1977. Spectral Signatures of particulate minerals in the visible and near-infrared. *Geophysics*, **42**: 501-513. <http://dx.doi.org/10.1190/1.1440721>

Hunt G.R., and Ashley R.P., 1979. Spectra of altered rocks in the visible and near infrared. *Economic Geology*, **74**:1613-1629. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.74.7.1613>

ICDD (International Center of Diffraction Data) Database, 2018. International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA., Access on April 12, 2018.

Indexmundi Database, 2019. Diamonium phosphate price variation from 2004 to 2019. <https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=dapfertilizer&months=180>. Access on July 20, 2019.

Kerr A., Rafuse H, Sparkes G., Hinchey J., and Sandeman H., 2011. Visible/Infrared Spectroscopy (VIRS) as a research tool in economic geology: Background and pilot studies from Newfoundland and Labrador. Current Research, Newfoundland and Labrador Department of Natural Resources, Geological Survey Report, **11**(1):145-166.

Li H. & Xi X.-S. 2015. Sedimentary fans: A new genetic model for sedimentary exhalative ore deposits. *Ore Geology Reviews*, **65**(1):375-389. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.10.001>

Lima E.A.M. & Leite J.F. 1978. Projeto estudo global dos recursos minerais da bacia sedimentar Parnaíba: integração geológico-metalogenética: relatório final da etapa III. Recife: CPRM, 1978. 212p. <<http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/handle/doc/9667?show=full>> Access on July 10, 2018.

Milani E.J. & Zalán P.V. 1998. Brazilian Geology. Part I: The geology of Paleozoic cratonic basins and Mesozoic interior rifts of Brazil. In: 1998 AAPG International Conference & Exhibition. Rio de Janeiro, *Short Course Notes*, p. 184.

Oliveira D.C. & Mohriak W.U. 2003. Jaibaras Trough: an important element in the early tectonic evolution of the Parnaíba interior sag Basin, Northeastern Brazil. *Marine and Petroleum Geology*, **20**:351-383. [https://doi.org/10.1016/S0264-8172\(03\)00044-8](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(03)00044-8)

Oliveira J.C. & Barros F.L. 1976. *Projeto Fosfato de São Miguel do Tapuío*. Recife, DNPM/CPRM. (Internal report.) <<http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/7437>> Access on 2 July 23, 2018.

Naleto J.L.C., Perrotta M.M., Costa F.G. and Souza Filho C.R. 2019. Point and imaging spectroscopy investigations on the Pedra Branca orogenic gold Deposit, Troia Massif, Northeast Brazil: Implications for mineral exploration in amphibolite metamorphic-grade terrains. *Ore Geology Reviews*, **107**: 283–309. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.02.019>

Pontual S., Merry N., Gamson P. 2008. *Spectral interpretation - Field manual. GMEX. Spectral Analysis guides for mineral exploration*. Victoria, AusSpec International Pty, 189 p.

Pufahl P.K. 2010. Bioelemental sediments, *in* James, N.P., and Dalrymple, R.W., eds., *Facies models*, 4th ed.: Geological Association of Canada, p. 477–503.

Pufahl P.K. & Groat L.A. 2017. Sedimentary and igneous phosphate deposits: formation and exploration: an invited paper. *Economic Geology*, **112**:483–516. <http://dx.doi.org/10.2113/econgeo.112.3.483>.

Rossetti, D. F. 2001. Late Cenozoic sedimentary evolution in northeastern Pará, Brazil, within the context of sea level changes. *Journal of South American Earth Sciences*, **14** (1):77-89. [https://doi.org/10.1016/S0895-9811\(01\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S0895-9811(01)00008-6)

Silveira D.A., Sachs L.L.B., Filho J.C.R.M., Cunha I.A., Batista I.H., Silva R.C. 2016. A pesquisa para fosfato na Bacia do Parnaíba, área Picos, estado do Piauí. In: Abram M.B., Bahiense I.C., Almeida R.C. (eds.). *Projeto Fosfato Brasil – Parte II*, Salvador, CPRM Serviço Geológico do Brasil, p. 1034-1086.

Vaz P.T., Rezende V.G.A.M., Wanderley Filho J.R., Travassos W.A.S. 2007. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, **15**(2):253-263.

Young C.G.K. 2006. *Estratigrafia de alta resolução da Formação Pimenteira (Devoniano, Bacia do Parnaíba)*. Masters Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 174 p.

3.2 SEDIMENTOLOGIA, GEOQUÍMICA E ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA  
APLICADOS AO ESTUDO DE CASO – ALVO FOSFÁTICO DE BOCAINA,  
PORÇÃO LESTE DA BACIA DO PARNAÍBA (PIAUI).

**Authors:**

**Luis Henrique Aguiar de Araújo**<sup>1</sup>

**Mário Ferreira de Lima Filho**

**João Aduino Souza Neto**

<sup>1</sup> Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco, Av. da Arquitetura, s/n,  
50740-550, Recife (PE), Brazil

**Corresponding author:**

**Luis Henrique Aguiar de Araújo**

**E-mail: [laguiards@gmail.com](mailto:laguiards@gmail.com)**

## RESUMO

Ocorrências de fosfato sedimentar na porção leste da Bacia do Parnaíba são conhecidas desde a década de 70 por pesquisas realizadas pela CPRM e DNPM. Os alvos fosfáticos estão concentrados na sequência devoniana, mais especificamente em rochas da Formação Pimenteira. Devido a demanda pelo detalhamento e descoberta de novos alvos na região de Bocaina, este trabalho tem como objetivo a caracterização sedimentológica, e espectral das rochas associadas a anomalias fosfáticas da Formação Pimenteira utilizando técnicas de difratometria de raios-X, fluorescência de raios-X portátil e espectroscopia de reflectância. As rochas foram individualizadas em quatro fácies sedimentares: Sm (arenito maciço), Sp (arenito plano-paralelo), Fm (finos maciços) e Fl (finos laminados) que indicam um ambiente deltaico distal evoluindo para uma plataforma em um trato de sistema transgressivo. Anomalias de fósforo (>450ppm) estão associados a níveis fosfáticos reconhecidos entre as unidades. Por análises de DRX, carbonato-hidroxiapatita é a principal fase fosfática encontrada na área de estudo e caolinita, ilita, esmectita são os principais filossilicatos identificados. As análises por espectroscopia de reflectância possibilitaram a individualizações das quatro fácies e sugerem que caolinita, ilita e goetita podem ser utilizados como *endmembers* em futuros mapeamentos espectrais na área.

Palavras-chave: Bacia do Parnaíba, Fosfato, Formação Pimenteira, Fácies .

## INTRODUÇÃO

Desde o início do século 20, ocorrências e depósitos fosfáticos têm sido descobertos ao longo do território brasileiro (Abram et al., 2016). O primeiro foi identificado por volta de 1914 nos estados do Pará e Maranhão estando associado com rochas fosfáticas aluminosas. Na década de 40, inúmeras ocorrências de mineralizações fosfáticas foram registradas, com destaque principalmente para as que viriam a ser depósitos em Araxá (Minas Gerais), Olinda (Pernambuco) e Pimenteiras (Piauí) (Abram et al., 2016). O depósito fosfático de Araxá possui gênese relacionada a processos ígneos (Complexos Alcalinos-Carbonatíticos), enquanto que as mineralizações de Pimenteiras e Olinda são tidas como depósitos de fosfato sedimentar.

Embora o Brasil tenha uma quantidade significativa de depósitos fosfáticos sedimentar, a principal fonte do fósforo, amplamente utilizado no agronegócio para a confecção de fertilizantes, continua a ser depósitos ígneos. Entre as diversas razões para este fato, podem ser citadas include (Pufahl, 2010; Abram et al., 2016) : (i) minérios de fosfato ígneo podem alcançar concentrações da ordem de 31 a 41% de  $P_2O_5$ , contra um máximo de 30% alcançados em corpos mineralizados em depósitos sedimentares; (ii) fosfato de origem ígnea possuem uma maior pureza devido aos processos de gênese; (iii) corpos ígneos mineralizados também apresentam uma série de elementos terras raras (ETR) e outros metais (Cu e Ni, por exemplo) que podem ser extraídos além do fósforo e serem utilizados como subproduto, diminuindo os custos da exploração e beneficiamento do material. Ainda assim, depósitos de fosfato sedimentar ainda correspondem a maior fonte de fósforo para a produção de fertilizantes em todo globo (Glenn et al., 1994). Neste contexto, o Brasil apresenta um grande potencial para a descoberta e exploração de novos depósitos fosfáticos sedimentares, principalmente na porção leste da Bacia do Parnaíba (CPRM, 1976).

Neste contexto, o presente estudo visa a caracterização e o detalhamento do alvo fosfático de Bocaína na área Picos, em termos de descrição sedimentológica de fácies sedimentares, análise por difratometria de raios-X e espectroscopia de reflectância. Além disso, o trabalho visa avaliar o potencial fosfático da área de estudo e tenta avaliar os métodos utilizados na prospecção de possíveis novos alvos.

## **CONTEXTO GEOLÓGICO**

A Bacia do Parnaíba representa um dos maiores registros sedimentares de todo território brasileiro. Os limites da bacia abrangem majoritariamente os estados do Piauí e Maranhão, embora a mesma também englobe porções da Bahia, Ceará e Pará. Com cerca de 600 km<sup>2</sup> de área e mais de 3km de espessura no seu depocentro, a Bacia do Parnaíba tem seu limite sul delimitado pelo Arco de São Francisco, enquanto o Escudo Brasileiro limita as bordas leste e oeste.

A sinéclise do Parnaíba é interpretada geotectonicamente como sendo do tipo sinéclise e possui uma idade Paleozoica. Goés et al. (1990) defende que a sedimentação pré-ordoviciana na bacia se deu em três estágios. Em um primeiro momento, grábens de direção SW-NE e N-S gerados ao final do Ciclo Brasileiro que foram sobrepostos ao embasamento proterozóico da bacia, sendo depois preenchidos por rochas neoproterozoicas e Cambro-Ordoviciano das formações Riachão e Mirador, respectivamente. O processo de subsidência termal ocorrido no Ordoviciano teria sido a responsável pela geração da depressão onde viriam a ser depositados as rochas do Grupo Serra Grande (Siluriano). A continuação dos processos de subsidência termal aliados com mecanismos flexurais da crosta favoreceu a deposição da segunda grande sequência (Devoniano) denominada de Grupo Canindé.

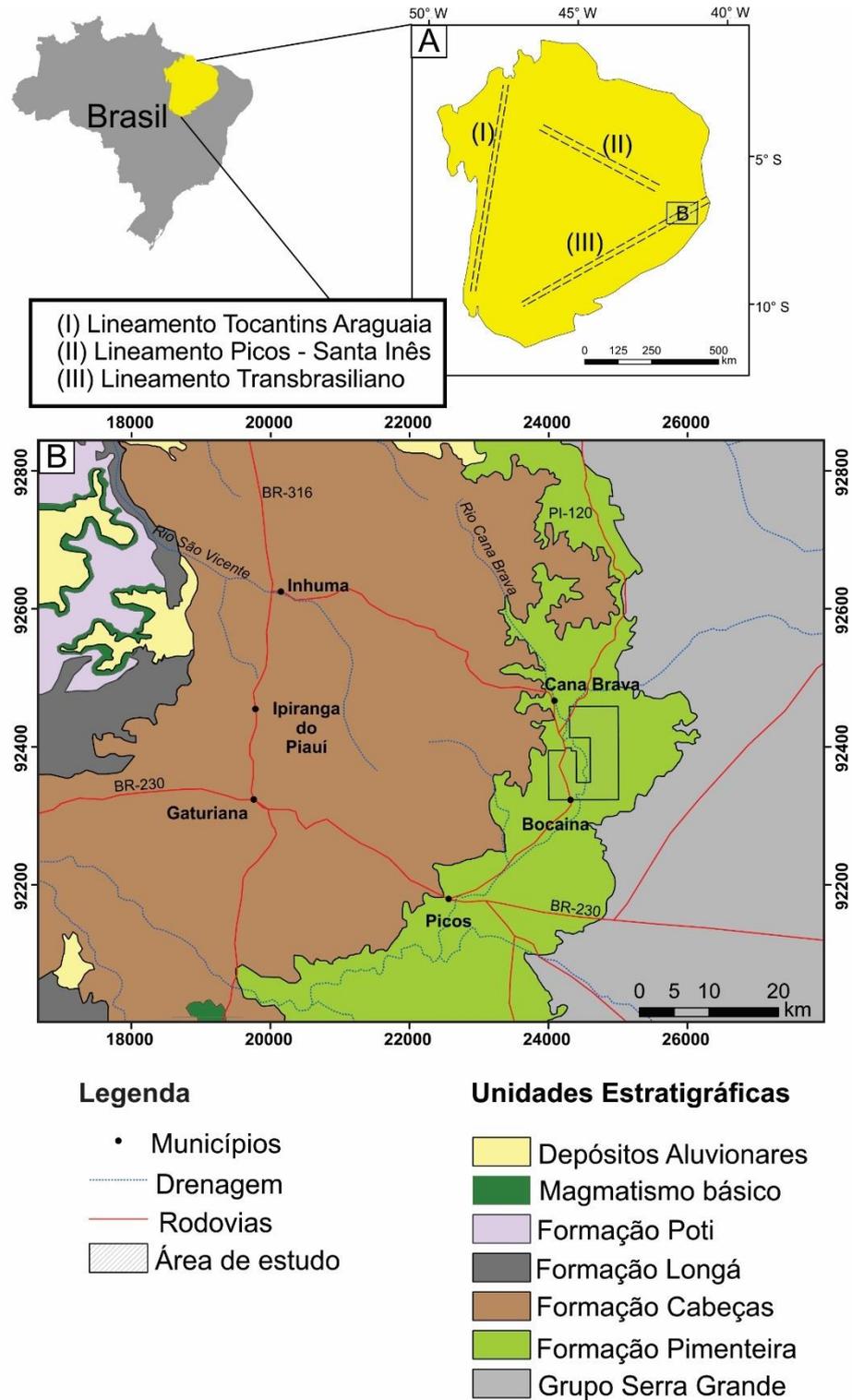


Figura 1. Mapa Geológico da Bacia do Parnaíba. A. Localização da bacia do Parnaíba com os três principais lineamentos associados. B. Mapa da área de estudo.

Ambas sequências são separadas por discordâncias de cunho regional formadas a partir de eventos de orogenia, sendo a Caledoniana e a Eo-Herciniana, responsável pela primeira e segunda discordâncias respectivamente. Posteriormente, houve a sedimentação do Grupo Balsas (Carbonífero-Triássico). A sedimentação da Bacia do Parnaíba foi controlada por duas grandes estruturas de cunho regional, sendo estas os lineamentos Transbrasiliano (NE-SW) e Picos (NW-SE). Vaz et al. (2007) subdividiu a sedimentação da bacia em cinco unidades que o mesmo chamou de megassequências, onde as mesmas são separadas por quatro discordâncias regionais. A sucessão de rochas sedimentares e magmáticas, segundo o autor, formam as sequências Siluriana (Grupo Serra Grande), Mesodevoniana-Eocarbonífera (Grupo Canindé – formações Itaim, Pimenteira, Cabeças e Longá), Neocarbonífera-Eotriássica (Grupo Balsas), Jurássica (Formação Pastos Bons) e Cretácea (formações Codó, Corda, Grajaú e Itapecuru).

A Formação Pimenteira, principal alvo deste trabalho, foi descrita por Góes (1994) com uma sucessão formada por intercalações de folhelhos e siltitos, localmente seriam vistos arenitos finos de geometria lenticular. Lima Filho (1998) defende que esta unidade é formada por ciclos granocrescentes, onde a deposição começa com argilitos/ siltitos e culmina com pacotes arenitos de dimensões métricas. Young (2006) defende um ambiente marinho-raso plataformal (com influência de deltas) sob ação de tempestades para a gênese da Formação Pimenteira agrupando as principais fácies da formação em ciclos transgressivos-regressivos. Alguns autores (Albuquerque et al. 1972; Oliveira & Barros, 1976) identificaram notáveis anomalias radiométricas associadas a ocorrência de nódulos fosfáticos da Formação Pimenteira na porção leste da bacia. Embora as primeiras evidências apontassem apenas pequenas ocorrências com anomalias descontínuas (Albuquerque et al. 1972), projetos posteriores (Oliveira & Barros, 1976) detalharam e evidenciaram o potencial fosfático da

Formação Pimenteira com teores de  $P_2O_5$  sendo em média 2%, podendo atingir 18% em camadas com fosfato nodular.

## **GÊNESE DO FOSFATO SEDIMENTAR E APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA**

Depósitos de fosfato são classificados majoritariamente em ígneos e sedimentares. Mineralizações de gênese ígnea tipicamente estão associadas a Complexos carbonatitos, como por exemplo as províncias magmáticas de Araxá (MG) e Catalão (GO) (Abram et al., 2016). Por outro lado, o fosfato sedimentar é formado principalmente em ambientes marinho-raso plataformal (Pufahl, 2010). O fósforo, em forma dissolvida, é produto do intemperismo químico das rochas continentais. O mesmo é transportado por rios e depositado no ambiente marinho.

As águas apresentam em ambientes costeiros (águas rasas) comumente apresentam uma baixa concentração de fósforo (P) devido a fixação do mesmo por fitoplânctons durante o processo de fotossíntese. A concentração deste element tende a aumentar em águas profundas como resultado da reciclagem da matéria orgânica liberando o fósforo de volta para a água do mar (Filippelli, 2011). Depleção na superfície seguido de enriquecimento em zonas profundas é um perfil típico do comportamento de todos elementos no oceano (Pufahl, 2017). A formação dos depósitos de fosfato sedimentar ocorre a partir de fenômenos de ressurgência marinha. Devido ao movimento do vento na superfície do oceano, águas superficiais são levadas para longe da costa, com isto águas profundas e ricas em nutrientes tendem a emergir nas plataformas no processo chamado de ressurgência marinha. A ressurgência marinha aumenta a atividade biológica, onde o elemento fósforo (P) é extraído pelo fitoplâncton e transformado em apatita, a qual é depositada em conjunto com a matéria orgânica e sedimentos de granulometria fina (siltes e argilitos) (Glenn et al., 1994). Os minérios de fosfato sedimentar ( $P_2O_5$  maior que 18 wt. %) são conhecidos como fosforitos (Pufalh, 2010).

Carbonatos, argilominerais, óxidos de ferro são os principais minerais encontrados em depósitos de fosfato sedimentar. Esta composição mineralógica está diretamente associada com os processos de gênese do minério. Jarvis et al. (1994) A apatita autigênica e carbonática (carbonato-fluapatita), também denominada de Francolita  $[Ca_{10-a}Na_aMg_b(PO_4)_{6-x}(CO_3)_{x-y-z}(CO_3^*F)_{x-y-z}(SO_4)_zF_2]$  se apresenta como o principal mineral fosfática encontrado em depósitos sedimentares, embora outras fases fosfáticas (hidroxiapatita e cloroapatita) também sejam identificadas (Silveira et al. 2016).

Nos últimos anos com o advento da popularização de técnicas de sensoriamento remoto, a espectroscopia de reflectância vem se tornando um método bastante popular na caracterização mineralógica das rochas e também auxiliando mapeamentos espectrais. (Rowan et al., 2003; Kerr et al., 2011,; Carrino, 2015). Contudo, esta técnica ainda possui abrangência mais restrita a alvos metálicos em ambientes ígneos, ainda sendo pouco utilizada em alvos prospectivos sedimentares. Com a utilização da espectroscopia de reflectância pode-se adquirir assinaturas espectrais de alvos geológicos. Nestas assinaturas feições de absorção funcionam como impressões digitais dos minerais presentes podendo haver ou não sobreposição destas. Estas feições quando associadas a alvos geológicos (minerais/rochas) tendem a ocorrer na região do visível-infravermelho próximo (VNIR) e infravermelho de ondas curtas (SWIR) do espectro eletro-magnético (350nm até 2500nm) (Hunt, 1977; Hunt, 1979; Meneses, 2012).

As feições de absorção são causadas por processos químicos e físicos que ocorrem em nível atômico e molecular. Na região do VNIR, íons metálicos ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) na composição dos minerais sofrem processos de transição eletrônica, enquanto no SWIR são processos vibracionais que atuam devido a moléculas (H-OH, C-O, P-O) e compostos ligados a hidroxila (Al-OH, Mg-OH, Fe-OH) (Hunt., 1977).

Embora a espectroscopia de reflectância possua limitações, como por exemplo, a dificuldade de apresentar bons resultados em regiões de solo espesso e com grande cobertura vegetal, e seja uma técnica mais utilizada em mineralizações metálicas, Amorer e Hernandez (2013) demonstrou resultados satisfatórios na caracterização mineralógica de alvos fosfáticos pela utilização de minerais secundários, principalmente argilominerais como caolinita e illita.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Dados a respeito da sedimentologia e estratigrafia da Formação Pimenteira foram coletados em atividades de campo, onde 11 afloramentos foram estudados e descritos em termos de litologia, granulometria, arredondamento e geometria de camada. Estes dados serviram como base para classificação das fácies sedimentares encontradas na área de estudo. A partir do material coletado no trabalho de campo 27 amostras de rocha foram analisadas por espectroscopia de reflectância com o espectrorradiômetro portátil *FieldSpec-4 Standard Resolution*, da *Analytical Spectral Devices*, do Laboratório de Espectroscopia de Reflexão do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). As medidas de refletância foram obtidas em 2151 canais que cobrem a faixa espectral de 350 a 2500 nm. O espectrorradiômetro possui resolução espectral de 3 nm na faixa VNIR (*visible-near infrared*: 350-1000 nm), e de 10 nm na faixa SWIR (*short wave infrared*: 1000-2500 nm) (Malvern Panalytical, 2018). A calibração foi feita com uso de placa lambertiana *Spectralon®* da *Labsphere*.

Para as amostras de solo e de rocha fragmentada (n=21), medidas de refletância foram obtidas por meio do acondicionamento das amostras em placa de Petri (*borosilicate glass*) e uso do *muglight*, portador de lâmpada halógena. No caso de amostras de rocha não fragmentadas (n= 6), as medidas de refletância foram feitas com emprego de sonda de contato, também portadora de lâmpada halógena. Um total de 162 espectros foi obtido, sendo que entre 4 e 7 medidas de refletância foram obtidas para cada amostra.

Análises por fluorescência de raios-X portátil foram feitas em onze amostras no Laboratório de Geologia Sedimentar da Universidade Federal de Pernambuco (LAGESE-UFPE). O equipamento de fluorescência usado é o analisador Niton™ XL3t 950 GOLDD + XRF produzido pela Thermo Scientific. Os padrões utilizados na calibração do equipamento foram: (i) NIST 2709A (Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Ba, Pb) e USGS SARM (Al, As, B, Ba, Be, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, W, Y, Yb, Zn). A preparação de amostras consistiu na separação e cominuição manual com moinho e pistão de ágata cedidos pelo Laboratório de Mineralogia Aplicada e Gemologia da Universidade Federal de Pernambuco (LABGEM – UFPE). As medições foram realizadas nas amostras cominuídas (pó) na granulometria areia fina em distâncias médias de 5cm em quatro ciclos contínuos de 60 (sessenta) segundos, totalizando 240 segundos para cada amostra. O filtro TestAll Geo foi utilizado para a análise de 33 elementos químicos subdivididos entre maiores, menores e traços.

Análises por difratometria de raios-X foram realizadas em sete amostras por meio do Difratorômetro XRD-6100 Shimadzu no Laboratório de Cristalquímica e Micromorfologia de Solo na Universidade Federal Rural de Pernambuco (LCM-UFRPE). A preparação das amostras consistiu na cominuição das amostras até a granulometria argila. Os dados de DRX foram adquiridos por dois procedimentos: (i) As amostras desse grupo foram medidas no intervalo do espectro de 3° (2θ inicial) até 40° (2θ final), velocidade de leitura 2° / min, tamanho do passo 0.02° / s, 40V (tensão) e 30 mA (corrente); (ii) A amostra medida na porção final do espectro iniciando em 28° (2θ inicial) e finalizando em 40° (2θ final), com velocidade de leitura de 1° / min, tamanho do passo de 0.02° /s, 40 volts (tensão) e 30 mA (corrente). As amostras do grupo (i) foram orientadas pelo método do gotejamento com o objetivo de acentuar picos associados com filossilicatos (principalmente argilominerais) presentes. A

amostra do segundo grupo foi selecionada a partir dos dados preliminares de FRX que evidenciaram uma anomalia de fósforo ( $P > 600\text{ppm}$ ) associado a mesma. Esta amostra foi confeccionada diretamente no porta-amostra do equipamento com o objetivo de não haver nenhuma orientação preferencial do material analisado.

Todo conjunto de dados foi integrado e é apresentado nos resultados subsequentes em termos da sedimentologia ( fácies sedimentares), geoquímica (FRX), mineralogia e sensoriamento remoto (DRX e ER) associados com as rochas da Formação Pimenteira,

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Fácies Sedimentares**

*Sm (arenito maciço)*: unidade composta por arenitos finos ou finos a médios, vermelho-alaranjado (Figura 3A), amarelo-alaranjado ou amarelo acinzentado, sem estrutura observável, por vezes são micáceos e não ferruginosos.

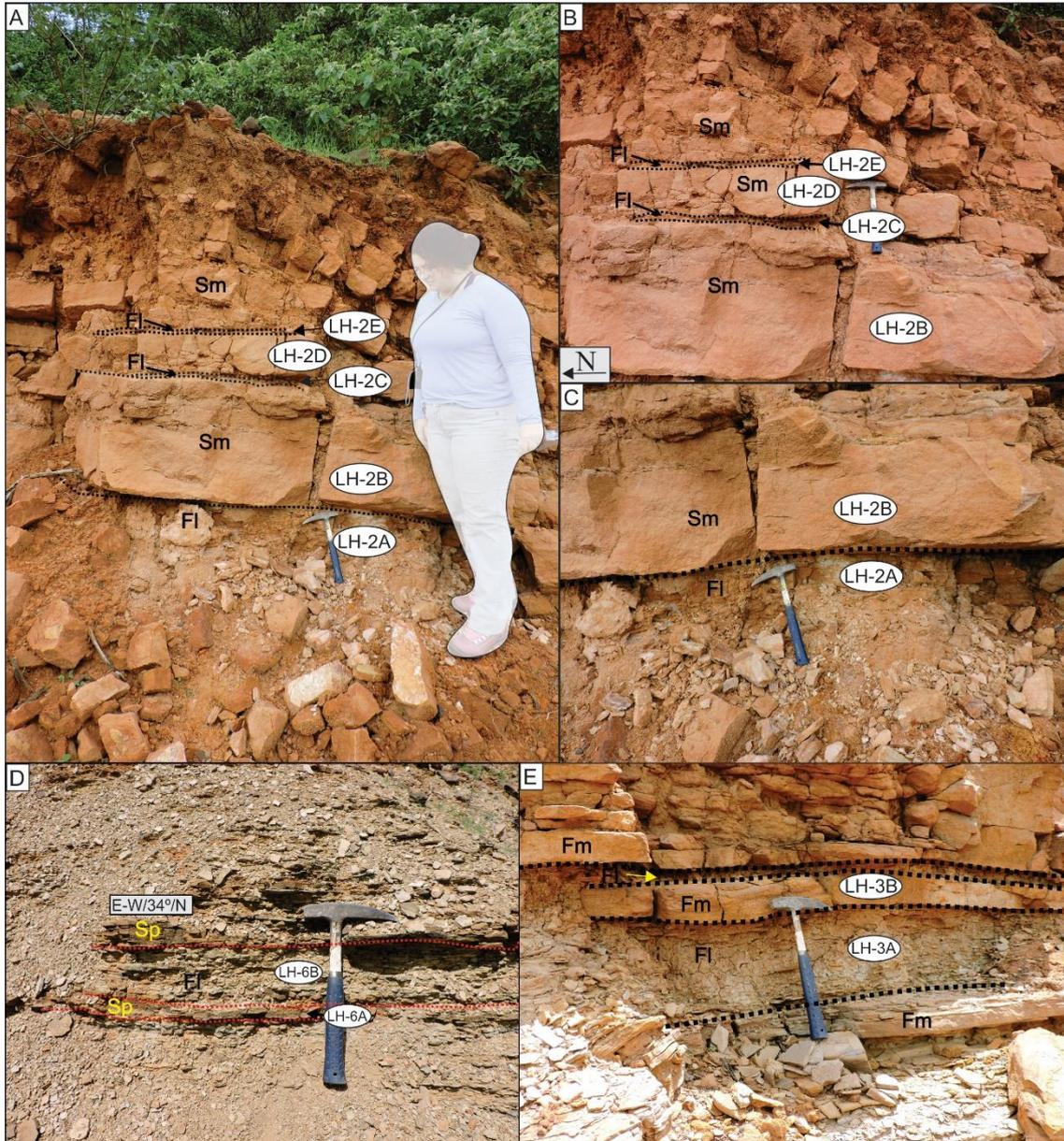


Figura 2. Fácies sedimentares. A. Intercalação entre arenito fino a médio, vermelho-alaranjado (Sm) e siltes argilosos amarelo-alaranjado (Fl). B e C. Camadas de arenito com geometria tabular e apresentado contato reto entre as fácies (Sm e Fl). D. Arenito cinza esbranquiçado com estratificação plano-paralela (Sp). E. Siltitos creme (Fm) com geometria tabular e camadas centimétricas e contínuas sobreposto a argilito cinza esbranquiçado (Fl).

As camadas apresentam geometria tabular, espessura contínua variando de métrica a centimétrica em alguns afloramentos (Figura 3B e 3C). É possível notar intercalações com a fácies Fl no sul da área de estudo, onde o contato entre as mesmas é reto e abrupto, não sendo possível definir se o mesmo é erosivo ou não (Figura 3C).

*Sp (Arenito plano-paralelo):* fácies formada majoritariamente por arenitos finos, cinza-esbranquiçados ou vermelho-alaranjado (Figura 3D) com estratificação plano-paralela,

as vezes ferruginosos. Em alguns afloramentos, há intensa presença de concreções ferruginosas de 5cm de diâmetro. As camadas se apresentam de maneira não contínuas, em geral com dimensões centimétricas na porção sul.

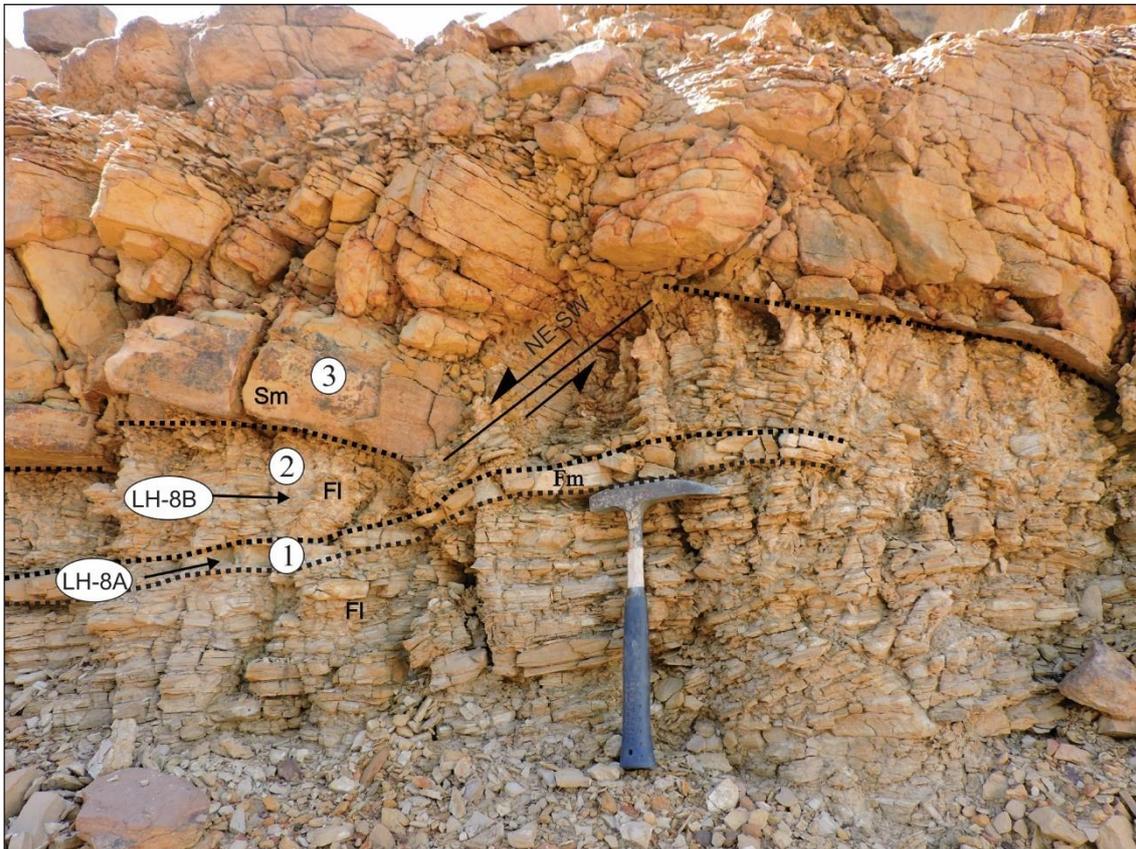


Figura 3. Arenito médio, maciço, amarelo-alaranjado (Sm) sobreposto a siltito cinza-esbranquiçado (FI) laminado. Lente de siltito maciço (Fm) descontínua dentro da camada de siltito. Falhas normais de direção NE-SW deslocando as camadas de rocha.

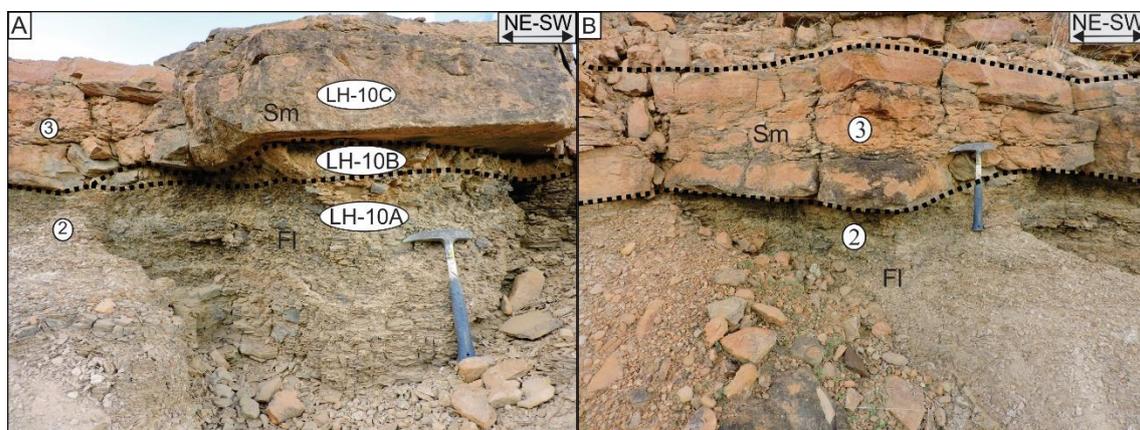


Figura 4. Contato entre as fácies FI e Sm. A Contato reto e não erosivo entre fácies FI e Sm. B. Contato ondulado entre as fácies.

*Fm (Finos maciços):* fácies composta por siltitos cremes (Figura 3E) e siltitos-argilosos creme-acinzentados, em geral se apresentam em camadas de geometria tabular, contínuas, com espessura variando de centimétrica a decimétrica. Não é possível observar estruturas sedimentares nas rochas desta unidade e comumente estas rochas estão associadas com a fácies Fl.

*Fl (Finos laminados):* fácies mais proeminente na área de estudo, é formado principalmente por (i) argilitos cinza-esbranquiçado, finamente laminado e micáceo (Figura XE); (ii) siltito-argiloso, branco-acinzentado ou amarelo-alaranjados, micáceo, apresentando laminação plano-paralela, por vezes micáceo (Figura 4). As camadas possuem dimensões centimétricas a métricas e, em geral, apresentam boa continuidade. Falhas normais de direção NE-SW ocorrem na porção sudeste da área (Figura 4). Esta fácies se encontra associada principalmente com os siltitos cremes (Fm) e arenitos maciços (Sm) onde o contato entre as fácies varia de reto a ondulado (Figura 5A e 5B).

Com base no trabalho de Young (2006) a associação das quatro fácies sedimentares identificadas e descritas previamente neste trabalho foram interpretadas conforme a tabela 3.

Tabela 1 – Interpretação das fácies da Formação Pimenteira na área de estudo (Young, 2006)

Código	Diagnose	Processo
Fl	Finos com laminação plano-paralela.	Decantação alternada entre argila e silte gradado
Fm	Finos maciços.	Decantação em ambiente calmo e redutor
Sp	Arenitos com estratificação plano-paralela.	Fluxo oscilatório intenso ou corrente trativa em regime de fluxo superior.
Sm	Arenitos maciços.	Fluxo gravitacional hiperconcentrado de areias.

A fácies Sm é interpretada como sendo produto de fluxo gravitacional hiperconcentrado de areais. Esta fácies ocorre na base da Formação Pimenteira geralmente associada com os arenitos plano-paralelos (Sp), como também no topo da unidade sobreposta a fácies Fl como descrito por Lima Filho (1998). Os arenitos plano-paralelos (Sp) foram interpretados como deposição de um fluxo oscilatório ou corrente trativa em regime de fluxo superior. A

associação destas duas fácies indica um ambiente deltaico distal sob influência de tempestades devido a presença de arenitos com estratificação cruzada hummocky em alguns afloramentos. A fácies Fm foi depositada em um ambiente calmo e redutor (siltitos piritosos), enquanto que a fácies Fl têm sua formação associada a decantação alternada entre argila e silte gradado.

#### Fluorescência de raios-X portátil (FRX)

Tabela 2 – Coeficiente de correlação de Pearson para as amostras analisadas por fluorescência de raios-X.

Elemento	R	Elemento	r	Elemento	r	Elemento	r
Si	.275	Bi	.188	As	.498	Cs	-.144
Al	.357	P	1	Se	<sup>a</sup>	Hf	<sup>a</sup>
Ca	.597	S	-.534	Zr	.028	Ta	<sup>a</sup>
Mg	<sup>a</sup>	Cl	.078	Nb	.277	W	<sup>a</sup>
K	.744	Sc	-.007	Mo	-.076	Re	<sup>a</sup>
Fe	.378	V	.465	Pd	-.008	Au	<sup>a</sup>
Ti	.465	Cr	.487	Ag	-.422	Hg	<sup>a</sup>
Mn	.286	Co	-.015	Cd	-.160	Pb	.231
Rb	.226	Ni	<sup>a</sup>	Sn	-.355	Th	-.011
Sr	.321	Cu	-.073	Sb	-.402	U	<sup>a</sup>
Ba	-.364	Zn	.722*	Te	-.244		

<sup>a</sup> – Não pode ser calculada pois pelo menos uma das variáveis é constante.

\*- Correlação é significativa em nível de confiabilidade 0.05 (2-tailed).

Estas duas fácies ocorrem majoritariamente na área de estudo e sua associação estaria indicando uma evolução de um ambiente deltaico distal para uma plataforma rasa em um trato de sistema transgressivo. Ambas associações equivaleriam as sucessões de fácies SF3 e SF4, respectivamente, definidas por Young (2006).

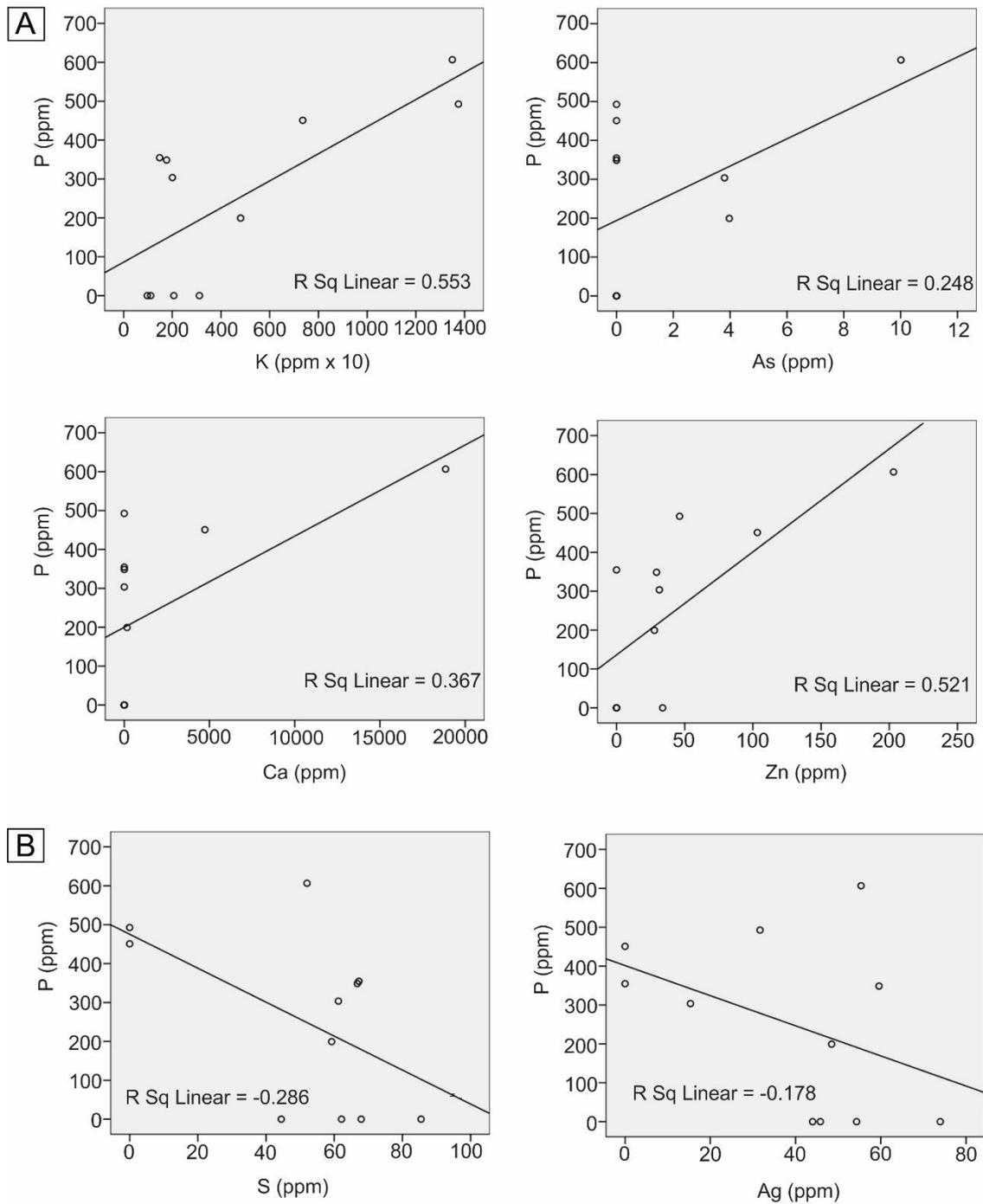


Figura 5. Gráficos de tendência para correlação P vs elementos. A. Gráficos de correlação positiva P vs K, As, Ca e Zn; B. Gráficos de correlação negativa – P vs S e P vs Ag.

As análises de FRX foram realizadas em onze amostras englobando todas as fácies sedimentares estabelecidas neste trabalho. Posteriormente foi realizado um tratamento estatístico bivariado pelo método da correlação de Pearson. A partir do processamento dos

dados de FRX foi obtido o coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) para cada elemento em relação ao fósforo (Tabela 2).

O valor de  $r$  varia de -1 (correlação negativa ou inversamente proporcional) até +1 (correlação positiva ou diretamente proporcional),  $r=0$  indica não correlação entre os elementos analisados. Entre todos os elementos analisados pelo método de Pearson, potássio ( $r=.744$ ), zinco ( $r=.722$ ), cálcio ( $r=.597$ ), arsênio ( $r=.498$ ) (Figura 5A), cromo ( $r=.487$ ) e vanádio ( $r=.465$ ) apresentam as maiores correlações positivas, enquanto que enxofre ( $r=-.534$ ) e prata ( $r=-.422$ ) possuem as maiores correlações negativas (Figura 5B). Diversos autores evidenciaram a presença de fortes anomalias radiométricas associadas com a presença de níveis fosfáticos na porção leste da Bacia do Parnaíba (Oliveira e Barros, 1976; Young, 2006; Abram et al. 2011), inclusive na área de Bocaina (Silveira et al. 2016). Logo, embora fosse esperado uma significativa correlação entre P e U nas amostras analisadas, a ausência de urânio é compatível com as poucas anomalias de fósforo encontradas na área de estudo. Considerando que apenas uma amostra (LH-06B) mostrou uma anomalia significativa ( $P>600\text{ppm}$ ) e mesmo assim não foi identificado qualquer conteúdo de U na amostra, isto demonstra o caráter tímido das ocorrências de fosfato analisadas neste primeiro momento. A partir dados obtidos por FRX apresentados na tabela 2, sete amostras foram selecionadas para análises posteriores por difratometria de raios-x com o objetivo de caracterizar a assembleia mineral presente nas mesmas, além de avaliar a existência ou não de correlação entre as anomalias de P com a presença de fases fosfáticas nas amostras.

Tabela 3 – Amostras analisadas por fluorescência de raios-X.

Amostra	LH-2A	LH-2C	LH-2D	LH-3A	LH-6A	LH-6B	LH-7B	LH-8A	LH-8B	LH-10A	LH-10B
<b>Fácies</b>	FI	FI	Sm	FI	Sp	FI	FI	Fm	FI	FI	FI
<b>Ordem</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Mg</b>	< LOD										
<b>Bal</b>	988797.4	988579.9	939795.0	951718.9	757271.3	933980.6	911886.4	941769.6	786895.4	922431.8	891359.6
<b>Al</b>	< LOD	< LOD	940.2	< LOD	< LOD	< LOD	826.5	< LOD	18177.1	< LOD	6810.3
<b>Si</b>	3013.5	4961.4	45276.7	3712.2	10999.8	19523.3	29000.6	8398.3	92325.3	1456.5	60293.9
<b>P</b>	354.7	< LOD	< LOD	< LOD	450.8	606.6	199.3	< LOD	492.6	348.6	303.6
<b>S</b>	67.2	67.9	44.5	85.5	< LOD	52.0	59.3	62.1	< LOD	66.8	61.2
<b>Cl</b>	< LOD	478.9									
<b>K</b>	1479.2	972.2	3113.2	1111.9	7355.1	13496.7	4804.6	2062.1	13750.5	1764.7	2003.9
<b>Ca</b>	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	4732.9	18848.4	164.9	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
<b>Sc</b>	2.0	3.4	2.1	3.2	10.8	< LOD	3.0	2.2	< LOD	3.0	2.9
<b>Ti</b>	482.1	212.1	661.4	158.5	1475.0	371.5	934.5	432.5	1868.9	350.3	389.3
<b>V</b>	9.2	8.4	10.3	11.0	114.4	13.0	23.1	14.4	60.5	19.6	17.7
<b>Cr</b>	14.8	21.4	13.0	25.2	124.5	20.9	20.3	23.9	154.3	26.0	22.1
<b>Mn</b>	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	944.4	< LOD	238.4	< LOD	< LOD	< LOD	100.4
<b>Fe</b>	1821.3	1673.4	4126.2	38526.3	215652.2	9384.9	45823.0	40136.7	82985.7	69535.2	37182.2
<b>Co</b>	< LOD	158.6	< LOD	< LOD	< LOD	118.4					
<b>Cu</b>	119.8	88.4	< LOD	50.0							
<b>Zn</b>	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	103.3	203.1	27.8	33.8	46.2	29.3	31.4
<b>As</b>	< LOD	10.0	4.0	< LOD	< LOD	< LOD	3.8				
<b>Rb</b>	10.9	7.7	17.6	22.6	32.7	18.8	28.3	34.8	34.1	32.8	52.3
<b>Sr</b>	12.8	7.2	23.2	35.2	100.6	58.1	130.8	57.9	54.0	56.9	58.8
<b>Zr</b>	50.4	27.5	97.2	135.3	138.8	123.3	494.5	283.7	285.8	99.1	274.0
<b>Nb</b>	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	17.1	< LOD	14.3	12.0	13.9	9.6	5.7
<b>Mo</b>	< LOD	8.6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD					
<b>Pd</b>	< LOD	< LOD	14.9	20.4	< LOD	24.4	< LOD				
<b>Ag</b>	< LOD	45.8	44.0	74.0	< LOD	55.4	48.5	54.3	31.7	59.6	15.3
<b>Cd</b>	< LOD	< LOD	56.7	109.8	< LOD	83.1	59.1	73.2	37.6	93.1	20.1
<b>Sn</b>	< LOD	35.9	53.2	96.2	< LOD	66.1	43.1	59.6	23.1	82.8	13.0
<b>Sb</b>	< LOD	61.9	79.8	130.3	< LOD	99.9	66.3	113.5	29.5	127.2	24.3
<b>Te</b>	< LOD	193.8	226.2	443.3	333.4	286.8	209.6	340.2	99.5	396.3	69.2
<b>Cs</b>	< LOD	72.2	92.4	176.1	196.9	109.2	112.0	169.5	36.3	219.9	19.1
<b>Ba</b>	< LOD	650.4	710.6	1172.2	381.6	709.9	1056.2	1330.0	507.2	1609.9	183.2
<b>Pb</b>	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	23.2	< LOD	15.7	12.5	8.7	8.8	7.2
<b>Bi</b>	< LOD	7.3	12.7	17.1	13.4	16.2	9.9				
<b>Th</b>	< LOD	8.0	< LOD	< LOD	< LOD	6.3					
<b>U</b>	< LOD										
<b>Total</b>	99.6	99.8	99.5	99.8	100.0	99.8	99.6	99.5	99.8	99.9	100.0

## Difratometria de raios-X (DRX)

As amostras submetidas a técnica de difratometria de raios-X foram separadas conforme as fácies sedimentares com o objetivo de que a análise englobasse todas unidades discriminadas anteriormente. As interpretações subsequentes dos difratogramas são baseadas em Chen (1977) e no Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD, 2018).

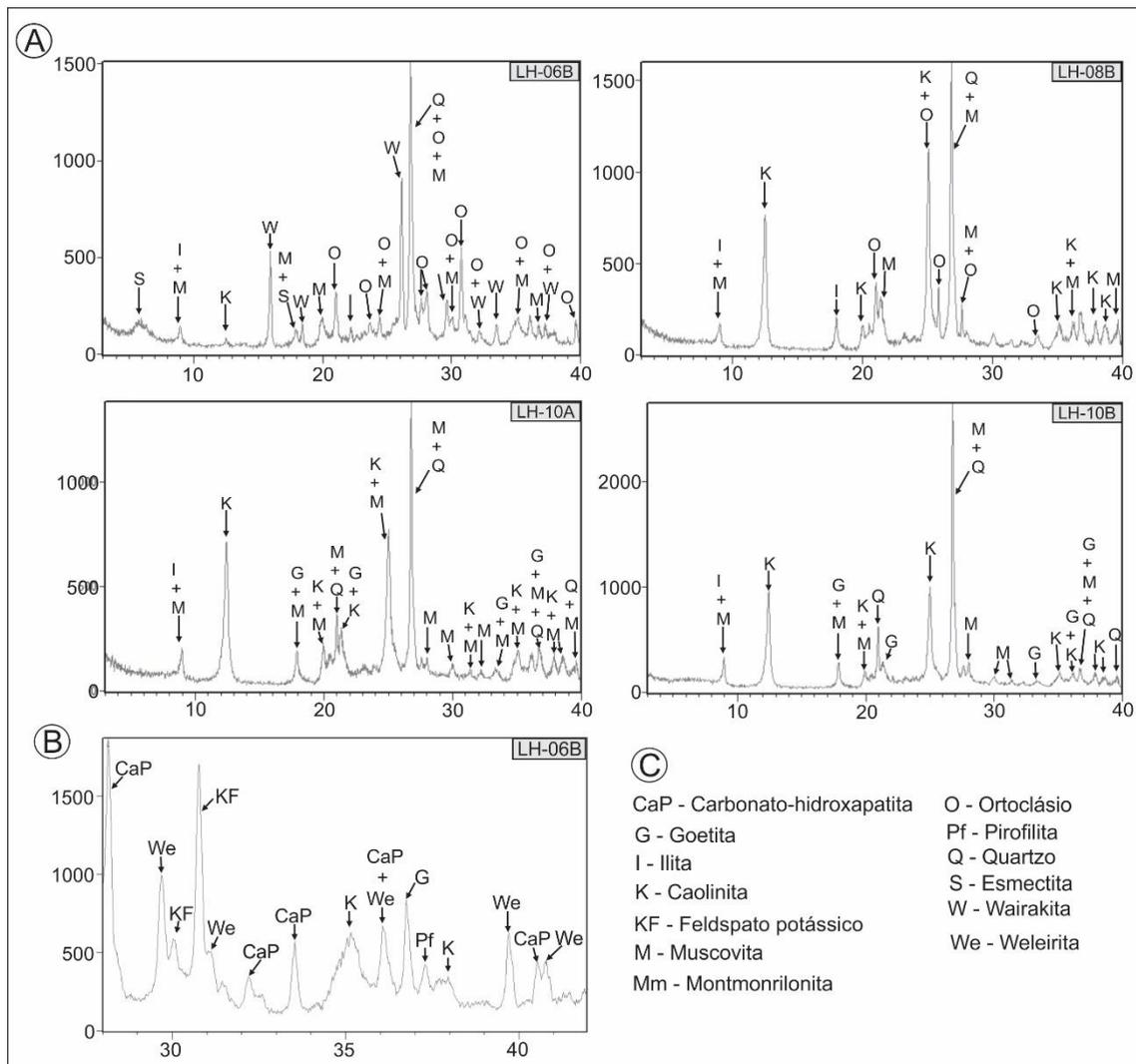


Figura 6. Difratometria de raios-x (fácies Fl) A. Difratogramas das amostras da fácies Fl; B. Análise mais detalhada da porção final do espectro (amostra LH-06B) C. Códigos para a identificação dos minerais presentes nas amostras.

A fácies Fl é representada pelas amostras LH-06B, LH-08B, LH-10A e LH-10B (Figura 7A) e as siglas dos minerais interpretados podem ser vistas na figura 7B, enquanto que as fácies Sm, Sp e Fm são representadas pelas amostras LH-10C, LH-06A e LH-08A



esmectita e montmorilonita são os três filossilicatos encontrados nesta unidade, além do quartzo também interpretado em múltiplos picos. O difratograma da fácies Fm (LH-08A) apresenta uma dominância do grupo de filossilicatos formados pela assembleia caolinita + ilita + muscovita, além da presença de quartzo. A fácies Sm é representada pela amostra LH-10C e possui a mineralogia mais simples entre todas as amostras analisadas, sendo composta somente por quartzo, feldspato potássico e caolinita.

As análises por DRX evidenciam as principais diferenças mineralógicas associadas as rochas da Formação Pimenteira. A interpretação das difratogramas evidencia a enorme presença de argilominerais e óxido de ferro possivelmente associados com os processos de intemperismo associados com a área de estudo. Caolinita e ilita são os principais argilominerais identificados nas amostras com o primeiro se sobressaindo em relação ao segundo na maioria das amostras, com exceção das amostras LH-06A e LH-06B que apresentam maior presença de esmectita e ilita. Estas duas amostras apresentaram duas das três maiores anomalias de fósforo ( $P=450.8\text{ppm}$  e  $P=606.6\text{ppm}$ , respectivamente) na análise por FRX e o difratograma da amostra LH-06B, posteriormente confirmou a presença de uma fase fosfática. Há a possibilidade de que a presença de fosfato esteja ligada principalmente a argilas expansivas (ilita, esmectita e montmorilonita), embora a amostra LH-08B também apresente uma boa quantidade de fósforo ( $492.6\text{ ppm}$ ) e tem como principal argilomineral a caolinita.

### **Espectroscopia de Reflectância (ER)**

Em relação as análises por espectroscopia de reflectância, três amostras representativas foram escolhidas para representar cada uma das fácies sedimentares anteriormente descritas. Todas as interpretações estão baseadas em estudos de Pontual (2008). A caracterização das assinaturas espectrais de cada fácies está disposta da seguinte maneira:

*Sm*: A fácies *Sm* é representada pelas amostras LH-2B, LH-2D e LH-11D (Figura 9A). A mineralogia da LH-2B apresenta feições de absorção simples ligadas a hematita (660nm e 890nm) e ilita (1412nm, 1910nm e 2441nm), além de uma feição dupla associada a caolinita (2165nm-2208nm). Feições simples em 2321nm, 2350nm e 2381nm constituem outro indicativo da presença de caolinita. Similarmente a amostra anterior, LH-2D apresenta hematita marcada por feições em 680nm e 890nm, ilita com feições simples em 1412nm e 1910nm e caolinita com feição dupla característica em 2162nm e 2208nm, e absorções simples em 2350nm e 2381nm. A amostra LH-11D apresenta feições características de hematita e ilita na sua assinatura espectral. Enquanto o óxido de ferro é marcado por três feições simples em 670nm (ombro), 760nm (pico) e 890nm (absorção), a ilita é marcada por uma série de feições simples em 1412nm, 1912nm, 2210nm, 2346nm e 2441nm.

*Sp*: As amostras LH-6A, LH-11B e LH-11F compõem a fácies *Sp* (Figura 9A). Diferentemente do grupo de amostras analisados na fácies anterior, esta unidade não apresenta diferenças na mineralogia interpretadas. Em todas amostras goetita e ilita são os minerais identificados, entretanto a forma de feições de absorção associados a ilita no primeiro espectro (LH-6A) apresenta menos profundidade e uma menor definição quando comparado com as outras duas (LH-11B e LH-11F). A goetita é marcada por três feições em 670nm (absorção), 760nm (pico) e 910nm (absorção). A ilita é marcada pelo mesmo conjunto de feições das amostras anteriores, sendo elas todas simples em 1412nm, 1910nm, 2210nm, 2346nm e 2441nm. Embora estas feições podem estar sofrendo deslocamento, o mesmo não é significativo nesta região do espectro pois não ultrapassa 10nm de diferença, deixando as feições na faixa de variação estabelecida por Pontual (2008).



e rasa por volta de 940nm, enquanto que a ilita possui feições simples em 1412nm, 1910nm (profunda), 2210nm, 2346nm e 2441nm. Similarmente a esta amostra, a assinatura espectral da LH-8B apresenta o mesmo conjunto de minerais, entretanto as feições duplas da caolinita (1394nm-1410nm e 2165-2208nm) são mais profundas e mais bem definidas e as três feições (2322nm, 2355nm e 2385nm) no fim dos espectros são bem marcadas. A assinatura espectral da amostra LH-10B apresenta duas feições simples associadas a goetita marcadas em 880nm e 940nm. Uma feição simples em 1910 é o indicativo da presença de ilita. O conjunto de feições duplas em 1410nm-1412nm e 2165-2208nm, e três feições simples em 2321nm, 2350nm e 2381nm corroboram a marcante presença de caolinita neste espectro.

A partir da análise dos dados de espectroscopia de reflectância é possível individualizar as quatro fácies sedimentares descritas em termos de mineralogia. A fácies Sm é caracterizada pela assembleia hematita+ilita±caolinita devido a presença de múltiplos picos associados a hematita que são causados por processos de transição eletrônica do íon  $Fe^{2+}$  e a profundidade das absorções da ilita causados pela presença da molécula de água principalmente na amostra LH-11D. A fácies Sp é individualizada em uma assembleia formada apenas por goetita+ilita. Todos os três espectros analisados para esta fácies não apresentam qualquer sinal de mistura com outros minerais comumente encontrados nos espectros como caolinita e hematita.

As fácies Fm e Fl são as mais complicadas de serem individualizadas. Isto pode ser atribuído ao intenso processo de intemperismo que se torna mais eficiente conforme ocorre a diminuição da granulometria. Ambas as fácies são formadas por caolinita+ilita+goetita, entretanto levando em consideração que a profundidade e a forma das feições de absorção são indicativos porcentagem do mineral na amostra (Pontual, 2008; Amorer e Hernandez, 2013) é possível fazer a individualização dessas fácies. As amostras do grupo Fm apresentam uma profundidade maior na feição em 1910nm (LH-2C e LH-2E) que está ligada diretamente ao

conteúdo de água na ilita. Embora a amostra LH-6B(Fl) também apresente uma forte profundidade, isto pode ser considerado uma particularidade da amostra (que é corroborado pela análise de DRX (Figura 7A)), pois não é visto nas amostras LH-10B e LH-08B. A caolinita aparece melhor definida na fácies Fl devido a presença de duas feições duplas (Figura 9B) nas amostras LH-10B e LH-08B. Sendo assim, embora assinatura espectral mostre uma mistura entre caolinita e ilita, é razoável supor que a caolinita tende a estar mais presente na fácies Fl no alvo Bocaína.

## CONCLUSÃO

A aplicação da metodologia deste trabalho permitiu a individualização das rochas da Formação Pimenteira em quatro unidades sedimentológicas. Estas unidades evidenciam a evolução de um ambiente deltaico distal para uma plataforma em condições de elevação do nível do mar (trato transgressivo). A técnica de FRX possibilitou a identificação de anomalias associadas ao elemento fósforo variando de 450 a 660ppm. Devido a gênese sedimentar dos alvos fosfáticos na área de estudo, a ausência de anomalias de urânio é um indicativo da fraca presença de fosfato nos afloramentos visitados. Embora a área de estudo seja alvo de pesquisas exploratórias para fosfato, os resultados apresentados neste trabalho sugerem que as anomalias associadas ao alvo de bocaína permitem denomina-lá como uma ocorrência mineral visto que ainda não apresenta uma viabilidade econômica devido a magnitude anomalias de fósforo em locais pontuais quando comparada com alvos antigos como Pimenteira (Abram, 2011) ou São Miguel do Tapuio (CPRM, 1976). As análises de DRX permitiram a identificação da carbonato-hidroxiapatita como principal mineral fosfático da região associado principalmente as fácies Fl. A espectroscopia de reflectância mostrou-se útil na caracterização mineralógica das fácies sedimentares gerando uma biblioteca espectral para as rochas da Formação Pimenteira que foram corroboradas por análises de DRX. Os dados deste trabalho sugerem que as assinaturas espectrais de caolinita, ilita, goetita e hematita podem ser

utilizados como *endmembers* em mapeamentos multiespectrais de alvos fosfáticos sedimentares, sendo a ilita o principal farejador das ocorrências fosfáticas com base na análise de DRX.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de mestrado e ao Programa de Pós-graduação em Geociências (PPGEOC) da Universidade Federal de Pernambuco Federal University of Pernambuco (UFPE) pelo suporte financeiro. Agradecemos também aos Prof. Dr. Carlos Roberto de Souza Filho, Dr. Rosa Pabón e Dr. Rebecca Scafutto pelas análises de espectroscopia de reflectância realizadas com o FieldSpec® na UNICAMP. Por fim, agradecemos ao LABGEM-UFPE, LAGESE-UFPE e o Laboratório de Cristalochimica e Micromorfologia de Solo-UFRPE pelo uso dos equipamentos e instalações.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Abram, M.B.; Bahiense, I.C.; Almeida, R. C. 2016. Projeto Fosfato Brasil Parte II. Salvador: CPRM. Informe de Recursos Minerais, Série Insumos Minerais para Agricultura, v. 15.
- Aguiar G.A. (1971). Revisão Geológica da bacia paleozóica do Maranhão. In: XXV Congresso Brasileiro de Geologia. Anais. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 3:113-122.
- Amorer Hernandez E. & Souza Filho C.R. 2013. Spectral reflectance and emissivity features of PO<sub>4</sub>-bearing carbonatite rocks from the Catalão I and Tapira complexes: new constraints for prospection of igneous phosphates with remote sensing data. In: 16º Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. Foz do Iguaçu, Anais, p. 3595-3602.
- ANDA (Associação Nacional para Difusão de Adubos) 2013. *Anuário estatístico do setor de fertilizantes*. Relatório Técnico. São Paulo, 173 p.
- Biondi, J.C., 2015. Processos metalogenéticos e os depósitos minerais brasileiros. São Paulo : Oficina de Textos. 547p.
- Carrino T.A., Crósta A.P., Toledo C.L.B., Silva A.M., Silva J.L. 2015. Geology and hydrothermal alteration of the Chapi Chiara Prospect and nearby targets, southern Peru, using ASTER data and reflectance spectroscopy. *Economic Geology*, **110**:73-90.
- Della Fávera ,J.C. 1990. Tempestitos da bacia do Parnaíba: um ensaio holístico. Tese de Doutorado, IG-UFRGS, Porto Alegre. 243p.

CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais). 1976. Projeto São Nicolau: Estudo de viabilidade de pesquisa. Recife, CPRM. Internal report <<http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/7776>> Access on July 25, 2018.

Filippelli, G.M., 2011. Phosphate rock formation and marine phosphorus geochemistry: The deep time perspective: *Chemosphere*, v. 84, p. 759–766.

Glenn, C.R., Föllmi, K.B., Riggs, S.R., Baturin, G.N., Grimm, K.A., Trappe, J., Abed, A.M., Galli-Oliver, C., Garrison, R.E., Ilyan, A., Jehl, C., Rohrllich, V., Sadaqah, R.M., Schidlowski, M., Sheldon, R.E., and Siegmund, H., 1994. Phosphorus and phosphorites: Sedimentology and environments of formation: *Eclogae Geologicae Helveticae*, v. 87, p. 747–788.

Góes A.M.O. e Feijó F. J. 1994. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 8(1): 57-68.

Gomes J.R.C. e Vasconcelos A.M. 2000. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Jaguaribe-SW. Folha SB.24-Y. Estados do Ceará, de Pernambuco e do Piauí. Escala 1:500.000. Brasília, CPRM, 68 p.

Grove, C. I., Hook, S. J., Paylor, E. D., 1992. Laboratory reflectance spectra for 160 minerals 0.4 - 2.5 micrometers: JPL Publication 92-2, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA.

Hitzman, M, Kirkham, R, Broughton, D, Thorson, J and Selley, D 2005 , 'The Sediment-Hosted Stratiform Copper Ore System' , *Economic Geology*, vol. 100th .

Hunt, G. R., Salisbury, J. W., and Lenhoff, C. J., 1972. Visible and near infrared spectra of minerals of aragonite, calcite, and vaterite structures in borates, and rocks. V. Halides, arsenates, vanadates and borates: carbonates and nitrates: *J. Res. of N.B.S.A. Phys. and Mod. Geology*, v. 3, p. 121-132.

Hunt, G.R., 1977. Spectral Signatures of particulate minerals in the visible and near-infrared: *Geophysics*, v. 42, p. 501-513.

Hunt, G.R., and Ashley, R.P., 1979, Spectra of altered rocks in the visible and near infrared: *Economic Geology*, v. 74, p. 1613–1629.

ICDD (International Center of Diffraction Data) Database., 2018. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.

Kegel W. 1953. Contribuição para o estudo do Devoniano da bacia do Parnaíba. Rio de Janeiro: DNPM. **141**, 48p.

Kerr, A., Rafuse, H, Sparkes, G., Hinchey, J., and Sandeman, H., 2011. Visible/Infrared Spectroscopy (VIRS) as a research tool in economic geology: Background and pilot studies from Newfoundland and Labrador: Current Research (2011), Newfoundland and Labrador Department of Natural Resources Geological Survey, Report 11-1, p. 145–166.

Li H. e Xi X.-S. (2014). Sedimentary fans: A new genetic model for sedimentary exhalative ore deposits. *Ore Geology Reviews*. 65. 10.1016/j.oregeorev.2014.10.001.

Lima E.A.M., Leite J.F. 1978. Projeto estudo global dos recursos minerais da bacia sedimentar Parnaíba: integração geológico-metalogenética: relatório final da etapa III. Recife: CPRM, 1978. 212p. <<http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/handle/doc/9667?show=full>> Access on July 10, 2018.

Malvern Panalytical. 2018. Disponível em: <<https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/asd-range/fieldspec-range/fieldspec-4-standard-res-spectroradiometer>>. Acesso em 27 de junho de 2018.

Meneses, P.R., 2012. Princípios de sensoriamento remoto. In: MENESES, P.R.;ALMEIDA, T. (Orgs.) Introdução ao processamento de imagens de sensoriamentoremoto. UnB/CNPq, Brasília, p. 1-33.

Milani E.J. & Zalán P.V. 1998. Brazilian Geology. Part I: The geology of Paleozoic cratonic basins and Mesozoic interior rifts of Brazil. In: 1998 AAPG International Conference & Exhibition. Rio de Janeiro, *Short Course Notes*, p. 184.

Oliveira J.C. e Barros F.L. 1976. Projeto Fosfato de São Miguel do Tapuio. Recife, DNPM/CPRM. (Internal report.) <<http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/7437>> Access on 2 July 23, 2018.

Pontual, S., 2008. Sedimentary Exhalative Deposits, GMEX – Spectral Analysis Guides for Mineral Exploration. Australia, AusSpec International Ltd, 3<sup>o</sup> edição, p. 11-23.

Pufahl, P.K., 2010, Bioelemental sediments, in James, N.P., and Dalrymple, R.W., eds., *Facies models*, 4th ed.: Geological Association of Canada, p. 477–503.

Pufahl P.K. e Groat L.A. 2017. Sedimentary and igneous phosphate deposits: formation and exploration: an invited paper. *Economic Geology*, 112:483–516

Silveira D.A., Sachs L.L.B., Filho J.C.R.M., Cunha I.A., Batista I.H., Silva R.C. 2016. A pesquisa para fosfato na Bacia do Parnaíba, área Picos, estado do Piauí. In: Abram M.B., Bahiense I.C., Almeida R.C. 2016. Projeto Fosfato Brasil – Parte II. CPRM. Salvador, p. 1034-1086.

Vaz P.T., Rezende V.G.A.M., Wanderley Filho J.R., Travassos W.A.S. 2007. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, **15**(2):253-263.

Young C.G.K. 2006. Estratigrafia de alta resolução da Formação Pimenteira (Devoniano, Bacia do Parnaíba). MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 174p.

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os alvos prospectivos Bocaina e Pimenteiras, localizados na porção leste da Bacia do Parnaíba apresentam respostas semelhantes para a metodologia aplicada, entretanto também pode-se observar resultados dissonantes. Em relação a sedimentologia, os alvos são bastante uniformes. As quatro fácies principais (Sm, Sp, Fm e Fl) predominam nas duas áreas, entretanto na área Pimenteiras, a presença de arenitos com estratificação cruzada Hummocky e de ícnofósseis da fácies cruziana (não observados na área Bocaina) reforçam a ideia de um ambiente plataformal sob ação de ondas de tempestade. A granodescrescência ascendente na sucessão de fácies sugere um evento transgressivo durante a deposição destas quatro unidades sedimentares. As condições supracitadas seriam adequadas para o aporte de fósforo associado a correntes de ressurgência e posterior geração de níveis fosfatados nas rochas da Formação Pimenteira. Contudo, é importante notar que arenitos Fm também são descritos sobrepondo siltitos e argilitos (Fl), marcando um possível evento regressivo concordante com a definição de Lima Filho (1998) para as rochas da Formação Pimenteira.

As análises por DRX e ER deram ótimos resultados na caracterização mineralógica das quatro fácies sedimentares definidas nas áreas. Em Pimenteiras, quatro minerais fosfáticos foram identificados: (i) fluoapatita, (ii) cloroapatita, (iii) carbonato-fluoapatita e (iv) carbonato-hidroxiapatita, enquanto apenas o último foi também descrito nas análises da área Bocaina. Vale salientar que os principais picos para todos os quatro minerais fosfáticos ocorrem em regiões próximas do espectro (variando pouco mais que 1° (ANEXO 1), logo devido ao ambiente sedimentar no qual as rochas estão inseridas e pelo quantitativo de amostras que atestaram a predominância destes minerais, a carbonato-fluorapatita (francolita) e a carbonato-hidroxiapatita são os minerais fosfáticos principais nas rochas da Formação Pimenteira nos alvos estudados. A presença de francolita (principal mineral em fosforitos e suas ocorrências na área Pimenteiras estão associadas a intensas anomalias de P(>2000ppm).

A espectroscopia de reflectância possibilitou a criação da biblioteca espectral dos alvos estudados. Devido aos processos intempéricos na região, as feições de absorção observadas correspondem a minerais secundários como óxidos de ferro e argilominerais, apesar disso no alvo Bocaina foi possível a individualização das fácies sedimentares. Esta individualização não foi possível no alvo Pimenteiras possivelmente devido a um maior grau de intemperismo gerando uma intensificação do processo de hidrólise e formação do mineral caolinita que está presente em todas as fácies sedimentares. É importante salientar que a espectroscopia de reflectância deve ser utilizada conjunto com outra técnica para a validação

dos dados. Neste caso, as análises DRX corroboraram as interpretações realizadas na ER possibilitando a ideia que caolinita, illita e goetita podem ser utilizados como elementos-chave (*endmembers*) em mapeamentos espectrais.

Embora ambos alvos possam ser classificados como ocorrências minerais devido a magnitude das anomalias encontradas segundo os critérios de Biondi (2015) , o alvo Pimenteiras possui um maior potencial para agregar um depósito mineral associado ao fosfato sedimentar. Isto se deve ao fato de a área possuir as maiores e mais recorrentes anomalias de fósforo (associadas com a presença urânio) da ordem 2000ppm em amostras analisadas por FRX portátil. Embora pesquisas recentes (Silveira, 2016) destaquem um grande potencial na área Bocaina, os tímidos resultados vistos neste trabalho evidenciam a necessidade de uma pesquisa mais abrangente e mais robusta (por exemplo, com o uso de geoquímica mais adequada como rocha total e fluorescência de raios-X fixa). Logo, as rochas estudadas em ambos os alvos seriam classificadas como rochas fosfáticas (<18%  $P_2O_5$ ) e não como o minério de fosfato denominado fosforito (>18%  $P_2O_5$ ).

## REFERÊNCIAS

- ABRAM, M. B.; BAHIENSE, I. C.; PORTO, C. G.; BRITO, R. S. C. (eds.). **Projeto Fosfato Brasil** - Parte I. Curitiba: Serviço Geológico do Brasil (CPRM), 2011. 526p.
- ABRAM, M. B.; BAHIENSE, I. C.; ALMEIDA, R. C. (orgs.). **Projeto Fosfato Brasil** - Parte II – Informe de recursos minerais, série insumos minerais para agricultura. Salvador: CPRM, 2016. v. 15.
- AGUIAR, G. A. Revisão Geológica da bacia paleozóica do Maranhão. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25., 1971, São Paulo. **Anais** [...]. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1971. v. 3, p. 113-122.
- ALBUQUERQUE, H. J. T. R.; COELHO, J. M.; FARIAS, C. E. G. **Projeto São Miguel do Tapuio**. Recife: CNEN/CPRM, 1972. Internal report. Disponível em: <https://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/6628>. Acesso em: 20 jul. 2018.
- ALMEIDA, F. F. M.; CARNEIRO, C. D. R. Inundações marinhas fanerozoicas no Brasil e recursos minerais associados. *In*: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C. D. R.; BRITO-NEVES, B. B. (eds.). **Geologia do Continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. São Paulo: Beca, 2004. p. 43-58.
- AMORER HERNANDEZ E. & SOUZA FILHO C.R. 2013. Spectral reflectance and emissivity features of PO<sub>4</sub>-bearing carbonatite rocks from the Catalão I and Tapira complexes: new constraints for detection of igneous phosphates with remote sensing data. *In*: 16º SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO. 2016. Foz do Iguaçu. **Anais** [...], p. 3595-3602.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Anuário estatístico do setor de fertilizantes**. Relatório Técnico. São Paulo: ANDA, 2013. 173 p.
- CAPUTO M. V. **Stratigraphy, tectonics paleoclimatology and paleogeography of northern basins of Brazil**. 1984. Tese (Doutorado em Estratigrafia) - University of California, Santa Bárbara, 1984.
- CAROZZI, V. C.; FALKENHEIN, F.U.H.; CARNEIRO, R. G.; ESTEVES, F. R.; CONTREIRAS, C. J. A. **Análise ambiental e evolução tectônica sinsedimentar da seção siluro-eocarbonífera da bacia do Maranhão**. Rio de Janeiro: Petrobras, 1975. 2v. (Ciência-Técnica-Petróleo, Seção Exploração de Petróleo, 7)
- COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. **Projeto São Nicolau: estudo de viabilidade de pesquisa**. Recife: CPRM, 1976. Relatório Interno. Disponível em <http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/7776>. Acesso em: 25 jul. 2018.
- DELLA FÁVERA, J. C. **Tempestitos da bacia do Parnaíba: um ensaio holístico**. 1990. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1990.
- FILIPPELLI, G.M., Phosphate rock formation and marine phosphorus geochemistry: The deep time perspective. **Chemosphere**, v. 84, p. 759–766, 2011.

FORTES F.P. **Geologia estrutural e tectônica da bacia sedimentar do meio norte do Brasil**. 1978. Trabalho apresentado ao 30º Congresso Brasileiro de Geologia. Anais[...], 1:321-326, 1978.

GLENN, C.R., FÖLLMI, K.B., RIGGS, S.R., BATURIN, G.N., GRIMM, K.A., TRAPPE, J., ABED, A.M., GALLI-OLIVER, C., GARRISON, R.E., ILYAN, A., JEHL, C., ROHRLICH, V., SADAQAH, R.M., SCHIDLOWSKI, M., SHELDON, R.E., AND SIEGMUND, H., Phosphorus and phosphorites: Sedimentology and environments of formation. 1994. **Eclogae Geologicae Helvetiae**, v. 87, p. 747–788, 1994.

GÓES A.M.O. & Feijó F. J. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 8 (1): p. 57-68, 1994. Rio de Janeiro..

GOMES J.R.C. & VASCONCELOS A.M. **Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Jaguaribe-SW. Folha SB.24-Y**. Estados do Ceará, de Pernambuco e do Piauí. Escala 1:500.000. Brasília, CPRM, 68 p, 2000.

GROVE, C. I., HOOK, S. J., PAYLOR, E. D. Laboratory reflectance spectra for 160 minerals 0.4 - 2.5 micrometers. **JPL Publication**, v 92-2, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 1992.

HUNT, G. R., SALISBURY, J. W., AND LENHOFF, C. J. Visible and near infrared spectra of minerals of aragonite, calcite, and vaterite structures in borates, and rocks. V. Halides arsenates, vanadates and borates: carbonates and nitrates: **Journal of Raman Spectroscopy. of N.B.S.A. Physic. and Modern Geology**, v. 3, p. 121-132, 1972.

HUNT, G.R. Spectral Signatures of particulate minerals, in the visible and near-infrared: **Geophysics**, v. 42, p. 501-513, 1977.

HUNT, G.R., and Ashley, R.P. Spectra of altered rocks in the visible and near infrared: **Economic Geology**, v. 74, p. 1613–1629, 1979.

KEGEL W. Contribuição para o estudo do Devoniano da bacia do Parnaíba. Rio de Janeiro: **DNPM**. v.141, 48p, 1953.

KERR, A., RAFUSE, H, SPARKES, G., HINCHEY, J., AND SANDEMAN, H. **Visible/Infrared Spectroscopy (VIRS) as a research tool in economic geology: background and pilot studies from newfoundland and labrador: current research (2011)**, Newfoundland and Labrador Department of Natural Resources Geological Survey, Report v. 11-1, p. 145–166, 2011.

LIMA, E. A. M.; LEITE, J. F. **Projeto estudo global dos recursos minerais da bacia sedimentar Parnaíba: integração geológico-metalogenética: relatório final da etapa III**. Recife: CPRM, 1978. 212p. Disponível em: <http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/handle/doc/9667?show=full>. Acesso em: Jul. 10, 2018.

MENESES, P.R. **Princípios de sensoriamento remoto**. In: MENESES, P.R.;ALMEIDA, T. (Orgs.) Introdução ao processamento de imagens de sensoriamentoremoto. UnB/CNPq, Brasília, p. 1-33, 2012.

MILANI E.J. & ZALÁN P.V. Brazilian Geology - Part I: The geology of Paleozoic cratonic basins and Mesozoic interior rifts of Brazil. IN: AAPG INTERNATIONAL CONFERENCE & EXHIBITION, 8., 1998, Rio de Janeiro. **Anais [...]**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro: AAPG, 1998. 184p.

OLIVEIRA D.C. & MOHRIAK W.U. Jaibaras Trough: an important element in the early tectonic evolution of the Parnaíba interior sag Basin, Northeastern Brazil. **Marine and Petroleum Geology**, v. 20, p. 351-383, 2003.

OLIVEIRA J.C. & BARROS F.L. Projeto Fosfato de São Miguel do Tapuío. Recife, DNPM/CPRM. 1976. **Relatório Interno**. Acesso em <<http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/7437>> Acesso em Jul 23, 2018.

PLUMMER F.B., PRINCE L.I., GOMES F.A. Estados do Piauí e Maranhão. 1948. In: **Relatório do Conselho Nacional de Petróleo**. Rio de Janeiro: Conselho Nacional do Petróleo, p. 87-134.

PONTUAL, S. Sedimentary Exhalative Deposits, GMEX – Spectral Analysis Guides for Mineral Exploration. Australia, **AusSpec International Ltd**, v. 3, p. 11-23. 2008

PUFAHL, P.K. **Bioelemental sediments**. 2010. in James, N.P., and Dalrymple, R.W., eds., **Facies models**. 4. ed. Toronto: Geological Association of Canada, 503p. 2010.

PUFAHL P.K. & GROAT L.A. Sedimentary and igneous phosphate deposits: formation and exploration: an invited paper. **Economic Geology**, v.112, p. 483–516. 2017

ROSSETTI, D. F. 2001. Late Cenozoic sedimentary evolution in northeastern Pará, Brazil, within the context of sea level changes. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 14 (1), p. 77-89. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0895-9811\(01\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S0895-9811(01)00008-6). Acesso em: 12 dez. 2020.

SANTOS M.E.C.M., CARVALHO M.S.S. 2004. **Paleontologia das Bacias do Parnaíba, Grajaú e São Luís: reconstituições paleobiológicas**. 2. ed. Rio de Janeiro: CPRM, 194p. 2004.

SILVEIRA D.A., SACHS L.L.B., FILHO J.C.R.M., CUNHA I.A., BATISTA I.H., SILVA R.C. A pesquisa para fosfato na Bacia do Parnaíba, área Picos, Estado do Piauí. In: ABRAM, M. B.; BAHIENSE, I. C.; ALMEIDA, R. C. 2016. **Projeto Fosfato Brasil – Parte II**. Salvador: CPRM, 2016. p. 1034-1086.

SMALL H. **Geologia e suprimento d'água subterrânea no Ceará e parte do Piauí**. Rio de Janeiro: Inspetoria de obras contra as Secas, 1914. 70p.

VAZ P.T., Rezende V.G.A.M., Wanderley Filho J.R., Travassos W.A.S. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 15(2), p. 253-263, 2007.

YOUNG C.G.K. **Estratigrafia de alta resolução da Formação Pimenteira (Devoniano, Bacia do Parnaíba)**. 2006. Dissertação. Mestrado em Geociências - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

**ANEXO A – PICOS DOS MINERAIS ANALISADOS POR DRX (CHEN, 1977;  
ICDD,2018)**

Fase Mineral	2θ (CuKα)	Espaçamento d (Å)	I (%)	Referência
Anortoclásio (An) (ICDD 00-010-0361)	13.71	6.46	0.15	00-010-0361
	23.69	3.76	0.79	00-010-0361
	25.80	3.45	1.49	00-010-0361
	27.62	3.23	10.98	00-010-0361
	29.85	2.99	1.23	00-010-0361
	30.61	2.92	0.85	00-010-0361
	35.31	2.54	1.62	00-010-0361
Caolinita (K) (ICDD - 00-029-1488 e 01-075-1593)	12.55	7.05	43.87	00-029-1488
	17.93	4.95	10.19	01-075-1593
	19.98	4.44	4.93	01-075-1593
	20.03	4.43	8.33	00-029-1488
	21.37	4.16	9.94	01-075-1593
	23.20	3.83	3.53	01-075-1593
	25.03	3.56	73.69	01-075-1593
	35.04	2.56	4.92	01-075-1593
	36.18	2.48	8.57	00-029-1488
	36.70	2.45	11.91	01-075-1593
	37.89	2.37	9.35	00-029-1488
	38.64	2.33	8.23	00-029-1488
	39.63	2.27	10.29	00-029-1488
Carbonato - Fluorapatita (CaF)	32.20	2.78		Chen 1977
	33.30	2.69	100.00	Chen 1977
Carbonato - Hidroxiapatita (CaP) (ICDD 00-019-0272)	25.80	3.45	16.47	00-019-0272
	28.17	3.17	93.27	00-019-0272
	32.11	2.79	44.62	00-019-0272
	32.22	2.78	13.14	00-019-0272
	33.32	2.69	28.56	00-019-0272
	36.07	2.49	28.81	00-019-0272
	40.52	2.23	17.05	00-019-0272
Cloroapatita (CP)	31.38	2.85	4.63	Chen 1977
	32.19	3.43	11.48	Chen 1977
Esmectita (S) (Cheng 1977)	5.95	14.85	4.31	Cheng (1977)
	6.07	14.57	3.32	Cheng 1977
	17.70	5.10	5.71	Cheng 1977
Espodumênio (Es) (ICDD - 00-033-0786)	30.60	2.92	58.19	00-033-0786
	31.29	2.86	8.24	00-033-0786
	32.01	2.80	10.16	00-033-0786
	33.30	2.69	47.30	00-033-0786
	35.00	2.56	43.81	00-033-0786

36.75 2.45 100.00 00-033-0786

## ANEXO I – Cont.

Fase Mineral	2 $\theta$ (CuK $\alpha$ )	Espaçamento d (Å)	I (%)	Referência
Fluorapatita (FP) (ICDD - 00-015-0876)	28.15	3.17	14.00	00-015-0876
	29.09	3.07	18.00	00-015-0876
	31.92	2.80	84.74	00-015-0876
	33.15	2.70	59.45	00-015-0876
	39.53	2.28	28.01	00-015-0876
	40.15	2.24	28.40	00-015-0876
Fluorita (F)	28.33	3.15	100.00	Chen 1977
Goetita (G) (ICDD - 00-017-0536, 01-081-0462 e 01-074-2195)	17.90	4.96	10.99	00-017-0536
	21.35	4.16	16.26	00-017-0536
	33.35	2.69	3.33	00-017-0536
	35.00	2.56	43.81	01-074-2195
	36.19	2.48	6.81	00-017-0536
	36.71	2.45	10.77	00-017-0536
	40.09	2.25	23.66	01-074-2195
	41.30	2.18	10.84	01-081-0462
Hematita (H)	24.25	3.57		Chen 1977
	33.30	2.69		Chen 1977
	41.02	2.20		Chen 1977
Ilita (I) (Chen 1977)	8.97	9.86	11.95	Chen 1977
	18.00	4.93	10.61	Chen 1977
	19.94	4.45	14.13	Chen 1977
K-Feldspatos (KF)	26.93	3.31		Chen 1977
	30.08	2.97		Chen 1977
	30.72	2.91		Chen 1977
Montmorilonita (Mm)	3.21	27.50		Chen 1977
	14.28	6.22		Chen 1977
	17.95	4.95		Chen 1977
	29.57	3.02		Chen 1977
	34.49	2.60		Chen 1977
Muscovita (M)(ICDD - 00-046-1409, 00-002-058 e 01-082-2450)	8.98	9.85	9.08	00-046-1409
	9.05	9.77	7.23	00-046-1409
	17.93	4.95	10.19	00-046-1409
	21.37	4.16	9.94	00-046-1409
	26.78	3.33	100.00	00-046-1409
	27.63	3.23	15.89	00-046-1409
	28.09	3.18	11.27	00-002-0058
	30.00	2.98	8.06	00-002-0058
	35.12	2.56	14.75	00-002-0058
	36.18	2.48	8.57	00-046-1409
	36.70	2.45	11.91	00-046-1409
	39.65	2.27	8.97	00-046-1409
40.37	2.23	46.19	01-082-2450	

## ANEXO A – Cont.

Fase Mineral	2 $\theta$ (CuK $\alpha$ )	Espaçamento d (Å)	I (%)	Referência
Ortoclásio (O) (ICDD - 00-031-0966)	21.04	4.22	19.74	00-031-0966
	23.65	3.76	8.24	00-031-0966
	24.45	3.64	10.14	00-031-0966
	26.81	3.33	100.00	00-031-0966
	27.64	3.23	16.75	00-031-0966
	29.64	3.01	16.61	00-031-0966
	30.75	2.91	34.98	00-031-0966
	32.13	2.79	5.26	00-031-0966
	35.15	2.55	10.04	00-031-0966
	36.03	2.49	10.09	00-031-0966
	37.25	2.41	6.98	00-031-0966
	39.64	2.27	8.18	00-031-0966
Pirofilita (Pf)	20.08	4.42		Chen 1977
	37.15	2.42		Chen 1977
Quartzo (Q) (ICDD - 01-083-2466, 01-085-0794 e 01-083-2465 )	20.98	4.23	33.61	01-083-2466
	26.81	3.33	100.00	01-083-2466
	36.82	2.44	28.80	01-083-2466
	39.64	2.27	5.27	01-085-0794
	40.38	2.23	76.23	01-083-2465
Tenantita (Tn)	30.26	2.95	51.65	01-076-0101
	35.12	2.56	8.98	01-076-0101
	39.53	2.28	100.00	01-076-0101
Vermiculita (V)	6.22	14.20		Chen 1977
	24.87	3.58		Chen 1977
Waraikita (W) (ICDD - 00-007-0326, 00-007-0327 e 01-083-1655)	15.96	5.55	7.26	00-007-0326
	24.46	3.64	5.35	01-083-1655
	26.15	3.41	13.87	00-007-0326
	28.09	3.18	11.12	00-007-0326
	30.75	2.91	7.52	00-007-0326
	32.20	2.78	8.38	00-007-0326
	33.41	2.68	8.61	00-007-0326
	36.02	2.49	15.24	00-007-0327
37.26	2.41	7.03	00-007-0327	
Weilerita (We) (ICDD 00-019-1419)	29.67	3.01	48.06	00-019-1419
	31.16	2.87	16.68	00-019-1419
	36.07	2.49	28.81	00-019-1419
	39.69	2.27	30.15	00-019-1419
	40.80	2.21	16.01	00-019-1419

**ANEXO B – COORDENADAS DOS AFLORAMENTOS VISITADOS DURANTE O  
PROJETO DE PESQUISA**

Área	Afloramento	Coord. X	Coord. Y
Bocaina	LH-1	245272	9233702
	LH-2	245695	9235764
	LH-3	247970	9240959
	LH-4	244225	9241230
	LH-5	243828	9243413
	LH-6	242041	9244682
	LH-7	242228	9238708
	LH-8	243052	9238665
	LH-9	242229	9234735
	LH-10	237397	9225048
	LH-11	225692	9217010
Pimenteiras	LH-12	237258	9304571
	LH-13	236788	9303643
	LH-14	250857	9259647
	LH-15	249541	9257519
	LH-16	227681	9304007
	LH-17	228347	9303587
	LH-18	228581	9303253
	LH-19	228347	9302712
	LH-20	228471	9302307
	LH-21	228862	9302155
	LH-22	229012	9301504
	LH-23	228961	9300804
	LH-24	226744	9305448
	LH-25	226886	9305706
	LH-26	232036	9308778
	LH-27	232116	9308398
	LH-28	231169	9305765
	LH-29	231538	9304364
	LH-30	232299,34	9302071
	LH-31	218055	9307026
	LH-32	232828	9308838
	LH-33	225370	9301760
	LH-34	220473	9300735
	LH-35	227739	9305371
	LH-36	230612	907498

**ANEXO C – RESULTADOS DE ANÁLISES POR FRX PORTÁTIL PARA AS  
AMOSTRAS COLETADAS NA ÁREA DE ESTUDO**

Amostra	P (ppm)	Coord. X	Coord. Y	Amostra	P (ppm)	Coord. X	Coord. Y
LH-2A	354,67	245695	9235764	LH-22B	476,62	229012	9301504
LH-2C	<LOD	245695	9235764	LH-24B	<LOD	226744	9305448
LH-2D	<LOD	245695	9235764	LH-24C	487,11	226744	9305448
LH-3A	<LOD	247970	9240959	LH-24E	898,05	226744	9305448
LH-6A	450,76	242041	9244682	LH-25A	1111,8	226886	9305706
LH-6B	606,6	242041	9244682	LH-25B	2971,73	226886	9305706
LH-7B	199,27	242228	9238708	LH-25C	2476,75	226886	9305706
LH-8A	<LOD	243052	9238665	LH-25D	<LOD	226886	9305706
LH-8B	492,55	243052	9238665	LH-26	264,5	232036	9308778
LH-10A	348,61	237397	9225048	LH-27A	315,26	232116	9308398
LH-10B	303,58	237397	9225048	LH-27B	308,84	232116	9308398
LH-13C	256,41	236788	9303643	LH-27C	<LOD	232116	9308398
LH-14A	442,02	250857	9259647	LH-28A	429,25	231169	9305765
LH-14B	283,52	250857	9259647	LH-28C	726,57	231169	9305765
LH-15A	<LOD	249541	9257519	LH-31A	371,83	218055	9307026
LH-15C	319,43	249541	9257519	LH-32B	3101,6	232828	9308838
LH-16B	432,88	227681	9304007	LH-32C	450,27	232828	9308838
LH-17A	1087,58	228347	9303587	LH-32D	210,14	232828	9308838
LH-17B	886,09	228347	9303587	LH-32F	3101,6	232828	9308838
LH-19A	<LOD	228347	9302712	LH-32G	444,64	232828	9308838
LH-19B	348,76	228347	9302712	LH-33B	367,16	225370	9301760
LH-19C	3315,56	228347	9302712	LH-33D	<LOD	225370	9301760
LH-19D	<LOD	228347	9302712	LH-34A	238,07	220473	9300735
LH-22A	487,57	229012	9301504	LH-35A	266,19	227739	9305371