

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**A IMPORTÂNCIA DO CONTROLE BIOGÊNICO NA
FORMAÇÃO DOS IRONSTONES OOLÍTICO-
ESTROMATOLÍTICOS QUATERNÁRIOS DA AMAZÔNIA
ORIENTAL**

MARILIA PRADO FREIRE

Dissertação apresentada ao Instituto de
Geociências da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Geoquímica e
Geotectônica

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Góes

São Paulo

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Serviço de Biblioteca e Documentação do IGc/USP

Ficha catalográfica gerada automaticamente com dados fornecidos pelo(a) autor(a)
via programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de catalogação da publicação:

Sonia Regina Yole Guerra - CRB-8/4208 | Anderson de Santana - CRB-8/6658

Freire, Marília Prado

A IMPORTÂNCIA DO CONTROLE BIOGÊNICO NA FORMAÇÃO
DOS IRONSTONES OOLÍTICO-ESTROMATOLÍTICOS

QUATERNÁRIOS DA AMAZÔNIA ORIENTAL / Marília Prado

Freire; orientadora Ana Maria Góes. -- São Paulo, 2019.

47 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Geoquímica
e Geotectônica) -- Instituto de Geociências, Universidade de São
Paulo, 2019.

1. ironstone. 2. microbialitos. 3. Quaternário.
4. bactérias de ferro. I. Góes, Ana Maria, orient. II. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**A IMPORTÂNCIA DO CONTROLE BIOGÊNICO NA
FORMAÇÃO DOS IRONSTONES OOLÍTICO-
ESTROMATOLÍTICOS QUATERNÁRIOS DA AMAZÔNIA
ORIENTAL**

MARILIA PRADO FREIRE

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Góes

Dissertação de Mestrado

Nº 828

COMISSÃO JULGADORA

Dra. Ana Maria Góes

Dr. Leonardo Fonseca Borghi de Almeida

Dr. Guilherme Raffaeli Romero

SÃO PAULO
2019

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais João e Catarina, e às minhas irmãs Aline e Liz, pelo amor incondicional e por todo suporte para que essa jornada acontecesse.

À minha orientadora, mestra e amiga, professora Ana Maria Góes, agradeço a confiança e o apoio nesses dois anos de trabalho.

Aos meus amigos baianos de São Paulo, que me acolheram e me fizeram sentir mais em casa. Em especial à Mariana e Ricardo.

Aos outros amigos que me ajudaram diretamente no meu trabalho: Claudia Rodriguez, Gustavo Palmeira e Rodrigo Damati.

Agradeço muito os professores colaboradores: André Sawakuchi, Fabiano Pupim, Thomas Fairchild, Maurício Parra e Cecile Gautheron. E aos professores e pesquisadores que me deram suporte: Paulo Giannini, Fábio Rodrigues, Isaac Sayeg, Flávio Machado, Renato Contessotto e Evandro Silva.

Agradeço também às agências de fomento FAPESP pelo projeto e ao CNPQ pela bolsa de mestrado.

Por fim, agradeço a todas as mulheres das geociências que abriram caminho para que hoje eu estivesse aqui.

“Educação não transforma o mundo.

Educação muda as pessoas.

Pessoas transformam o mundo.”

Paulo Freire

RESUMO

Freire, M.P., 2019, A importância do controle biogênico na formação dos *ironstones* oolítico-estromatolíticos quaternários da Amazônia oriental. [Dissertação de Mestrado], São Paulo, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (47 p.).

Os *ironstones* do rio Xingu são o objeto de investigação desta dissertação, cujo objetivo principal foi a descrição mineralógica e morfológica, em diversas escalas, através da integração de múltiplas técnicas, como microscopia ótica (MO), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectrometria de energia dispersiva (EDS) e *Mineral Liberation Analyser* (MLA) e espectrometria de Raman. Os *ironstones* foram agrupados em químicos, compostos de crostas enriquecidas de ferro; e clásticos, que são os conglomerados, arenitos conglomeráticos, e arenitos, cimentados por ferro. Estão situados ao longo do leito e nas margens do rio Xingu, sobre o substrato rochoso pré-cambriano do Escudo Brasileiro. Sua localização, no médio curso do rio, em 130 km de corredeiras contínuas, compõe junto ao substrato rochoso um *habitat* único para o ecossistema de espécies endêmicas de peixes ornamentais que movimentam a economia local. A área selecionada para este estudo piloto concentrou-se no trecho rio Iriri e a cachoeira do Jericoá, próximo à Altamira (PA), devido a melhor logística e boa exposição desses depósitos. Os *ironstones* químicos são compostos predominantemente de goethita com zonas de concentração de caulinita, quartzo e, subordinadamente, psilomelano e, mais restritamente, hematita. Os arenitos conglomeráticos cimentados por ferro são compostos de quartzo (policristalino e monocristalino), fragmentos de rochas metamórficas, grãos ferruginosos envelopados e intraclastos, com arcabouço aberto e cimentado por goethita. A principal feição dos *ironstones* químicos é a laminação estromatolítica. As lâminas são compostas de goethita, as vezes, com presença de caulinita e quartzo e suas espessuras variam desde escala nanométrica até 1 mm. As lâminas são onduladas, crenuladas e convolutas que formam arranjos paralelos, contínuos ou não. As lâminas de goethita apresentam diferentes colorações e espessuras, resultantes de variações na composição mineralógica, pela substituição do Fe pelo Al, Si e P. A laminação estromatolítica é comum em microbialitos, tufas, espeleotemas e geiseritos. Descartaram-se as três últimas por falta de sustento no ambiente em que se desenvolvem. Além disso, foram avaliados e descartada a vinculação dos *ironstones* do Xingu com os demais depósitos ferruginosos da região amazônica: BIFs e lateritas. Na busca de assinaturas biogênicas que pudessem sustentar a hipótese microbialítica, estudos de petrografia, MEV e Raman revelaram que na goethita

primária dos *ironstones* químicos, é notável a presença de grumos nanométricos, pelóides, filamentos orgânicos na massa de goethita, com presença de bainhas e restos de tricomas e identificação de matéria orgânica nos filamentos. Adicionalmente, corroboram a origem biogênica, minerais detríticos nos *ironstones* químicos, sugestivos de aprisionamento por micro-organismos bentônico, e também, presença de grãos envelopados ferruginosos em arenitos conglomeráticos atribuídos a oncóides. O conjunto dessas feições sugere que os *ironstones* são formados sobre a presença de micróbios (filamentos) associados com biofilmes (pelóides e grumos) no ambiente encachoeirado do rio Xingu. Considera-se que a goethita primária foi produzida através da quimiossíntese das ferro-bactérias, as quais são as construtoras de estromatólitos ferruginosos, baseado nas seguintes considerações: 1) ampla ocorrência de morfologias em grumos, em escala nanométrica, o que sugere processos biogênicos; 2) as feições tubulares são construídas através da coalescência de grumos; 3) laminações crenuladas atribuídas a bioconstruções; 4) impurezas de Fe na goethita, por Al, Si e P, associado com biogenicidade. Além disso, considera-se que os *ironstones* do Xingu atingiram a eodiagênese com base em: 1) os depósitos estão litificados; 2) nos *ironstones* químicos, uma parte da goethita e todo psilomelano apresentam delicadas morfologias de cristais; 3) nos *ironstones* clásticos, os grãos não se tocam, com raros contatos pontuais evidenciando arcabouço aberto. Importante nessa dissertação, ainda que não gerada nela, são os dados geocronológicos obtidos pelo método U-Th-Sm/He em goethita que forneceram idades entre 100 e 600 ka. O microbialito ferruginoso do Xingu representa um raro registro geológico da Amazônia Oriental. O padrão cíclico da laminação estromatolítica tem potencial de registrar informações climáticas desde o Mesopleistoceno, o que torna esta pesquisa de alto valor científico no aprimoramento de modelos mais assertivos sobre mudanças climáticas globais.

Palavras-Chave: *ironstones*; rio Xingu; Quaternário; microbialitos ferruginosos

ABSTRACT

Freire, M.P., 2019, The importance of biogenic control in the formation of the Eastern Amazonian oolitic-stromatolitic ironstones [Mater's Thesis], São Paulo, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (47 p.).

Ironstones of Xingu River are the object of this master thesis, whose main objective was describing the mineralogy and morphology on various scales, through the investigation of multiple techniques such as optical microscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) coupled with Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and Mineral Liberation Analyser (MLA), lastly Raman spectrometry. Ironstones were grouped into chemical, composed of iron-enriched crusts; and clastic, which are iron-cemented conglomerates, conglomeratic sandstones, and sandstones. They are located along the bed and on the banks of the Xingu River, over the pre-Cambrian rock of the Brazilian shield. The location, in the Middle Xingu River, in 130 km of continuous rapids, composes next to the outcrop a unique habitat for the ecosystem of endemic species of ornamental fish that move the local economy. The selected area for this pilot study was focused along the Iriri River and Jericoá waterfall, near Altamira (PA), which allowed better logistics and good exposure of these deposits. Chemical ironstones are composed predominantly of goethite with zones of concentration of kaolinite, quartz and subordinately, psilomelano and, more strictly, hematite. Iron-cemented conglomeratic sandstones are composed of quartz (monocrystalline and polycrystalline), fragments of metamorphic rocks, ferruginous coated grains and intraclasts, with open framework, cemented by goethite. The main feature of chemical ironstones is stromatolitic lamination. The layers are composed of goethite, sometimes with kaolinite and quartz, and thickness varies from nanoscale to 1mm. They form parallel, continuous or not, wavy, crenulate and convoluted arrangements. The layers of goethite present different colors and thicknesses, resulting from variations of the mineralogical, by the substitution of Fe by Al, Si and P. Stromatolitic lamination is common in microbialites, tufas, speleothems and geysers. The last three have been discarded for lack of livelihood in the environment in which they develop. In addition, the linkage of the Xingu ironstones with the other ferruginous deposits of the Amazon region: BIFs and laterites were evaluated and discarded. In the search for biogenic signatures that could support the microbialitic hypothesis, petrography, SEM and Raman studies revealed that in the primary goethite of chemical ironstones is remarkable the presence of nanometric clots, peloids, organic filaments in the goethite mass, with sheaths and

remains of trichomes. and identification of organic matter in the filaments. Additionally, corroborate the biogenic origin, detrital minerals in chemical ironstones, suggestive of trapping by benthic microorganisms and also the presence of ferruginous coated grain in conglomeratic sandstones, classified as oncoids. All these features suggest that ironstones are formed on the presence of microbes (filaments) associated with biofilms (clots and peloids) in the rapids environment of the Xingu River. The primary goethite is considered to have been produced through chemosynthesis of iron-bacteria, which are builders of ferruginous stromatolites: 1) wide occurrence of clots morphologies on a nanometric scale, suggesting biogenic processes; 2) tubular feature are constructed by clots coalescence; 3) crenulated lamination attributed to bio-constructions; 4) Fe impurities in goethite, by Al, Si and P, associated with biogenicity. In addition, the Xingu ironstones are considered to have reached eodiagenesis based on: 1) the deposits are lithified; 2) in the chemical ironstones, a part of goethite and all psilomelano presents delicate crystals morphologies; 3) in clastic ironstones, the grains are grain-no-grain, with rare punctual contacts showing open framework. Important in this master thesis, although not generated in it, are the geochronological data obtained by the U-Th/He method in goethite that provided ages of 100 and 600 ka. The ferruginous microbialite of the Xingu represents a rare geological record of the Eastern Amazon. The cyclic pattern of stromatolitic lamination has the potential to record climate information since the Middle Pleistocene, which makes this research of high scientific value in the improvement of more assertive models on global climate change.

Keywords: ironstones; Xingu River; Quaternary; microbialites ferruginous

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	IV
RESUMO	VI
ABSTRACT	VIII
SUMÁRIO.....	X
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS.....	XIII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 APRESENTAÇÃO	4
3 CONTEXTO TEÓRICO.....	5
3.1 Ironstones.....	5
3.2 Ferro-Bactérias e Goethitas Biogênicas	7
3.3 Estromatólitos.....	8
4 CONTEXTO GEOLÓGICO	11
4.1 Contexto Geográfico	11
4.2 Contexto Geológico	12
5 MATERIAIS E MÉTODOS	14
6 BIOGENIC CONTROL IN THE FORMATION OF QUATERNARY IRONSTONES IN THE XINGU RIVER, EASTERN AMAZONIA.....	17
6.1 Abstract	17
6.2 Introduction	18
6.3 Study setting	19
6.4 Methods	21
6.5 Results	22
6.6 Discussion.....	34
6.7 Concluions.....	37
7 CONCLUSÕES.....	38
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 - Mapa de localização da bacia do rio Xingu (em amarelo), pertencente a bacia de drenagem amazônica (Campos-Filho et al., 2013).....2
- Figura 1.2 - Mapa de localização do trecho de “Volta Grande” no rio Xingu. Site: <http://www.obt.inpe.br/OBT/assuntos/fototeca>, acessado em 24 de abril de 2019.....3
- Figura 4.1 – Mapa geológico simplificado e modificado de Bahia et al. (2004) do Médio-Baixo Xingu, com os locais de coleta das amostras (estrelas vermelhas). A) localização na América do Sul, o contorno preto a drenagem da Bacia do Amazonas está representada pelo contorno preto e em vermelho está a área de estudo; B) Mapa e código de legenda: Pc = rochas pré-cambrianas do Escudo Brasileiro; OD = rochas sedimentares do Ordoviciano-Devoniano; Grupos Trombetas e Urupadi; T = diabásio Triássico; K = arenitos do Cretáceo; Formação Alter do Chão; P = lateritas do Paleogeno; Q = sedimentos do Quaternário. 13
- Figure 6.1 Simplified geological map modify from Bahia et al (2004) of the Middle-Lower Xingu River basin with location of samples sites in the Iriri and Xingu Rivers. A) location in South America, in black the contour of the Amazon Basin drainage and in red the study area; B)Map and legend codes: Pc = Precambrian rocks of the Brazilian shield; OD = Ordovician-Devonian sedimentary rocks, Trombetas and Urupadi Groups; T = Triassic diabase; Penatecaua sills; K = Cretaceous sandstones; Alter do Chão Formation; P = Paleogene laterites; Q = Quaternary sediments.20
- Figure 6.2 - Overview of the Xingu ironstones. A) ironstones arranged on the riverbed and margin B) Chemical ironstones: iron-enriched crusts up to 3-4 m in thickness C) iron-enriched crust, forming lenticular, wavy deposits D) endemic fish in the region..... 23
- Figure 6.3 - MO showing the lamination pattern of enriched iron levels (sample ALC-11-05). A) note the alternation of goethite laminae with different colors (brown, red and yellow) and varying thicknesses, which form micro-domes (arrow). B) Note cyclic lamination pattern with thicker dark goethite intercalated with the lighter and less thick.24
- Figure 6.4 - MLA and BSE A) mineralogical mapping by MLA highlighting the goethite domain (orange) with bands of detrital grains (kaolinite = green, quartz = dark blue). Psilomelane (light blue) occurs in a restricted way in parallel or truncated cavities relative to lamination. B) BSE micrographs, where goethite is seen with different shades from light to medium of gray, with highlight for corrugated lamination. In the central part the dark gray bands highlight the kaolinite and in black the balsam. The yellow rectangle show the zoom given in C. C) approximate image from B highlighting quartz grain trapping in goethite mass.26

Figura 6.5 - Variation in goethite composition (Sample ALC-11-05). A) BSE micrograph with location of the EDS-point ID, where 1 and 3 represent dark laminae and 2 and 4 light laminae. B) Distribution of O, Si, Fe, Al and P present in goethite (points 1 = red, 2 = blue, 3 = black, 4 = green) in the EDS spectrum. Note that there is an inversely proportional relation in the composition of the light and dark laminations, for example in 4 (clear), it is observed a higher Si, O and Fe content and less of Al and P, whereas in 1 (dark) the opposite. 26

Figure 6.6 - SEM micrographs showing goethite morphologies A) nanocrystals with clots morphologies and varying sizes up to about 8 μm , note tubular features formed by the coalescence of clots; B) peloidal morphology formed from the agglutination of minor clots particles. 27

Figure 6.7 - SEM micrographs showing tubular morphologies A) hollow tubular features in cylindrical shape, with a diameter of 3 to 10 μm , rounded edges and thin walls; B) abundance of cylindrical features filled with juxtaposed segments (Gj), with walls (arrow) and outside of tubes (T) showing that the filaments developed through the coalescence of clots; C) central part of the micrograph, a band with concentration of tubes, oblique section, with thick walls (arrow); in the lower part, in longitudinal section, highlight coalesced clots in columnar arrangements (Gj); D) detail of C with thick walls lined with fringed crystals; E) tubular morphology crowded, in oblique section, resembles arrangements in network with irregular opening and circular tendency; F) Raman spectrum with two peaks indicative of organic matter at 1350 and 1600 cm^{-1} (arrows). 29

Figure 6.8 - Types of diagenetic goethite. A) partially filled in inner part of the thin-walled tubular feature. B) set of spheroidal, smooth or segmented, which may clot together to coat cavities. 30

LISTA DE TABELAS

Table 6.1: - Major mineral composition of chemical ironstones characterized by quantitative XRD analysis.	25
Table 1.2 - (U-Th-Sm)/He data	32

1 INTRODUÇÃO

Ironstone é um termo litológico descritivo utilizado para nomenclatura de rocha sedimentar, de qualquer idade, que contenha mais de 15% de ferro (Kimberley, 1978). Nesta classificação estão incluídos muitos tipos de rochas sedimentares, no entanto, os que mais se destacam são aqueles com alto teor de ferro (Young, 1989), por exemplo as Formações Bandadas de Ferro – BIFs (Klein, 2005; Young, 2008), lateritas (Sherman, 1949; Liu et al., 2012; Ghosh et al., 2015) e microbialitos (Burkhalter, 1995; Salama et al., 2012, 2013). Na Amazônia brasileira estão bem estudados os BIFs (Klein, 2005; Piacentini et al., 2013; Mendes et al., 2017) e os *ironstones* lateríticos (Rossetti, 2004; Horbe & Costa, 2005; Albuquerque & Horbe, 2016), no entanto, até o momento, os de natureza microbialítica ainda não foram documentados. Crostas ferruginosas foram registradas no rio Xingu (Sawakuchi et al., 2015), afluente da bacia amazônica no trecho “Volta Grande”, entre o rio Iriri e a cachoeira do Jericoá, local de pesquisa dessa dissertação (Figuras 1.1 e 1.2). O interesse inicial foi despertado porque a macromorfologia cavernosa destes depósitos favorece o *habitat* para a ictiofauna endêmica.

Uma interessante síntese feita por Young (2008) sobre os *ironstones* fanerozoicos, relata diversas propostas sobre sua origem, incluindo ambientes biologicamente controlados, por exemplo microbialitos e lateritas. Esses *ironstones* têm ocorrência global, em condições ambientais de fluvial até marinho raso (van Houten, 1992). A laminação estromatolítica é uma feição que ocorre exclusivamente nos *ironstones* microbialíticos, tratada aqui no sentido descritivo (Semikhatov et al., 1979). Diversas ocorrências de *ironstones* microbialíticos com feição estromatolítica são bem estudadas: jurássicas na Europa (Dahanayake & Krumbein, 1986; Burkhalter, 1995; Mamet et al., 2000; Lazăr et al., 2013), e cenozoicas na África (Lowe & Byerly, 2007, Salama et al., 2012, 2013). Esta bibliografia foi inspiradora para esta dissertação, principalmente em termos de métodos e técnicas.

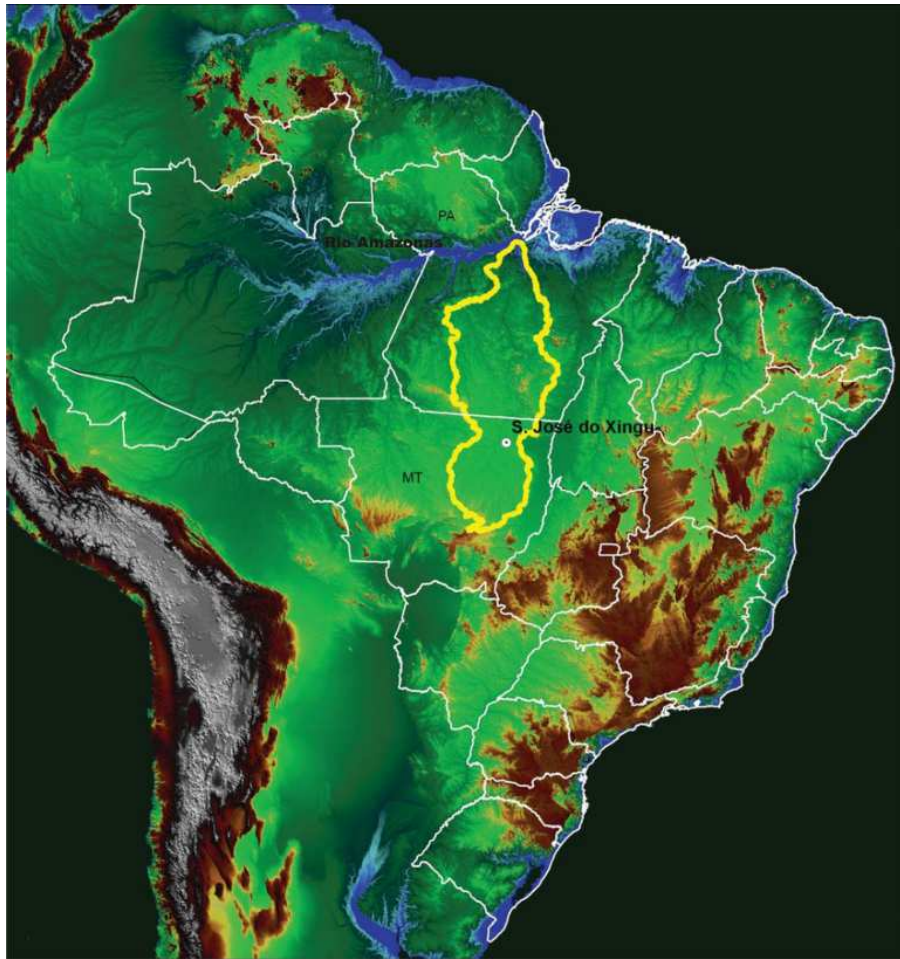


Figura 1.1 - Mapa de localização da bacia do rio Xingu (em amarelo), pertencente a bacia de drenagem amazônica (Campos-Filho et al., 2013).

Esse trabalho tem como objetivo caracterizar os *ironstones* do Xingu, com ênfase na composição mineralógica e feições morfológicas em diversas escalas. Este estudo visa contribuir para o entendimento acerca de sua origem abiogênica ou biogênica.

A relevância dessa pesquisa é descrever, pela primeira vez, esse raro depósito sedimentar que serve de abrigo a peixes ornamentais e movimentada fortemente a economia da região amazônica (Sawakuchi et al., 2015). Esta ictiofauna é bentônica, adaptada às condições hidrodinâmicas do canal (Camargo et al., 2004; Fitzgerald et al., 2018), depende, entre outros fatores, da natureza do substrato rochoso metamórfico parcialmente recoberto pelas crostas ferruginosas. Pesquisas relacionadas aos *ironstones* do Xingu trarão subsídios para entender a evolução dessa biota endêmica, fortemente ameaçada pela Hidrelétrica Belo Monte, a jusante de Altamira, Estado do Pará.



Figura 1.2 - Mapa de localização do trecho de “Volta Grande” no rio Xingu. Site: <http://www.obt.inpe.br/OBT/assuntos/fototeca>, acessado em 24 de abril de 2019.

2 APRESENTAÇÃO

A presente dissertação foi dividida em sete capítulos, além de apêndices e referências bibliográficas, dispostos da seguinte maneira:

O capítulo 1, **INTRODUÇÃO**, discorre acerca das hipóteses em relação ao trabalho, a relevância dessa dissertação, localização da área de estudo e quais os seus objetivos.

O capítulo 2, **APRESENTAÇÃO**, mostra a organização dos capítulos ao longo de todo o trabalho.

O capítulo 3, **CONCEITOS TEÓRICOS**, nesse tópico foram desenvolvidos temas considerados como importantes para pesquisa das crostas ferruginosas do rio Xingu. São eles: *Ironstones*; Ferro-Bactérias e Goethita Biogênica; e Estromatólitos.

O capítulo 4, **CONTEXTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO**, apresenta os principais aspectos geográfico e geológicos da área de estudo.

O capítulo 5, **MÉTODOS**, descreve quais os métodos que foram utilizados no trabalho e como foram empregados.

O capítulo 6, **ARTIGO**, mostra de forma articulada os principais resultados obtidos durante esta pesquisa. Este manuscrito será submetido a periódico internacional com corpo de revisores e é intitulado: “Biogenic Control in the Formation of Quaternary Ironstones in the Xingu River, Eastern Amazonia”

Por fim, o capítulo 7, **CONCLUSÕES**, mostra as principais conclusões que foram geradas no presente trabalho.

3 CONTEXTO TEÓRICO

3.1 *Ironstones*

Ironstone é um termo litológico para rocha sedimentar com mais de 15% de ferro (Kimberley, 1978). Este elemento ocorre nas valências +2 e +3 e o seu comportamento geoquímico é controlado pelas condições ambientais, principalmente àquelas relacionadas com eH e pH (Tucker, 2001). Segundo este mesmo autor, os principais minerais de ferro em rochas sedimentares são: óxidos (hematita, magnetita, goethita); carbonato (siderita); silicatos (bertierina, chamosita, glauconita) e sulfetos (pirita e marcassita). Os depósitos sedimentares ferruginosos ocorrem nos diversos ambientes e em todo o registro geológico desde o Proterozoico até Holoceno, dos quais se destacam: 1) formações ferríferas bandadas (BIFs) e 2) lateritas e 3) microbialitos. Estes três são aqui enfatizados devido a sua similaridade com os níveis enriquecidos de Fe do Xingu.

Os BIFs são rochas sedimentares químicas, compostas de alternância de ferro e sílica (Tucker, 2001), que ocorrem em toda parte do mundo, e, pelo alto teor de ferro, têm importância econômica. Esses depósitos são considerados exclusivamente pré-cambrianos pela maior parte dos autores (Klein, 2005; Ribeiro da Luz & Crowley, 2012), ainda que ocorrências paleozoicas sejam citadas (Kimberley, 1978). Existe ainda controvérsia com a origem desses depósitos em relação as condições anóxicas ou óxicas, biogênicas ou abiogênicas (Hamade et al., 2002). No Brasil, as principais ocorrências de BIFs estão na Província Carajás e no Quadrilátero Ferrífero, nos estados do Pará e Minas Gerais, respectivamente.

O termo laterita foi criado por Buchanan em 1807 (apud Sivarajasingham et al., 1807), na Índia, para designar material ferruginoso, vesicular e, aparentemente, não estratificado. Buchanan cunhou o termo “laterita”, originado do latim, “later” = tijolo, inspirado na denominação popular de “pedra de tijolo” (*brickstone*), utilizado nas construções. A terminologia passou a ser genética-descritiva com a definição de Schellmann (1981 apud Bourman & Ollier, 2002), de laterita como produto de intenso intemperismo com quantidades de Fe e/ou Al superior ao de Si.

Os *ironstones* lateríticos (Young, 1989) são compostos predominantemente de goethita, hematita, gibbsita, caulinita e quartzo e apresentam destacada variação vertical em termos de cor, mineralogia, textura e estruturas (Horbe & Costa, 2005). Esses perfis ocorrem em toda parte do mundo, entre as latitudes 35° N e 35° S, com espessura que varia de poucos até algumas centenas de metros, em função do tempo de exposição da superfície, atividade tectônica e clima na região e natureza da rocha hospedeira (Anand & Paine, 2002).

As lateritos da região amazônica são importantes do ponto de vista acadêmico pela sua formação e desenvolvimento, e também devido à sua importância econômica. Os grandes depósitos de bauxitas foram descobertos na década de 1950 na região, e a partir desse marco, os estudos não pararam mais (Costa, 1991). As lateritas amazônicas autóctones são divididos em dois grandes grupos pertencentes ao Paleógeno: 1) lateritas imaturas - perfis com baixo grau de evolução e distribuído por toda região; 2) lateritas maduras - lateritas com horizontes mais evoluídos e estão concentrados em regiões específicas, com relevo mais elevado, formando morros e platôs (Costa, 1991; Costa et al., 2014). Já para Rossetti (2004), os paleossolos lateríticos amazônicos foram desenvolvidos do Cretáceo Superior ao Quaternário, em extensas superfícies designadas de S1 a S5. A grosso modo, pode-se correlacionar as ideias desenvolvidas por esses dois pesquisadores da seguinte forma: os maduros = superfícies S1 e S2 e imaturos = S3 a S5. Datações realizadas por paleomagnetismo em goethita de perfis lateríticos maduros (S1-S2) mostraram idades entre 10 a 80 Ma, ou seja do Cretáceo Superior até Tortoniano (Horbe, 2015). Por outro lado, datações através de U-Th/He em goethita de perfis lateríticos imaturos (S3 e S4) das bacias de São Luís-Grajaú e Cametá, apresentaram idades concentradas entre 3 e 4 Ma, ou seja do Plioceno (Rossetti et al., 2013).

Ironstones microbialíticos ocorrem em toda parte do mundo, no Fanerozoico, em diversos ambientes aquosos continentais, transicionais e marinhos. Apesar disso, estas ocorrências ainda não foram relatadas no Brasil, por isso aqui são abordados alguns exemplos da Europa e África, por serem inspiradores e norteadores em termos metodológicos.

As ocorrências jurássicas de *ironstones* microbialíticos localizam-se na Europa (Dahanayake & Krumbein, 1986; Burkhalter, 1995; Mamet et al., 2000; Lazăr et al., 2013), enquanto as cenozoicas estão concentradas na África, nas regiões do Egito e África do Sul (Lowe & Byerly, 2007; Ciobotă et al., 2012; Salama et al., 2012, 2013). Esses *ironstones* microbialíticos têm em comum composição mineralógica e morfologias similares. Todos são compostos predominantemente de goethita e, subordinadamente, hematita, psilomelano, caulinita e quartzo. Apresentam feições estromatolíticas e oncoidais; com presença de microfilamentos. A investigação metodológica utilizada nesses trabalhos foi principalmente: trabalhos de campo e microscopia ótica e eletrônica de varredura (MEV) para descrição morfológica de macro, micro e nano feições. Para identificar microfilamentos e outros microfósseis foram utilizados o MEV e espectrômetro RAMAN. A determinação da composição mineralógica foi feita através de difratometria de raios X (DRX), MEV com EDS e Raman.

O termo ooidal, inserido no título dessa dissertação, foi adotado de maneira genérica, pois de acordo com Young (1989), a textura ooidal pode estar associada aos *ironstones*. A

terminologia inclui ooídes, oncoides e pisoides. Ooides e pisoides, na classificação de Flugel (2004), são camadas concêntricas com ou sem núcleo, os primeiros menores que 2 mm de diâmetro e os segundos maiores que 2 mm. Ooides e oncoides, apesar de serem diferentes na regularidade das lâminas, camadas regulares para os ooídes e irregulares nos oncoides, são também diferentes em sua origem. Organismos participam da construção de suas lâminas dos oncoides, já os ooídes, essa participação não existe (Peryt, 1983).

3.2 Ferro-Bactérias e Goethitas Biogênicas

Ferro-bactérias são grupos de bactérias aeróbicas que utilizam a oxidação de íons ferrosos para o seu funcionamento metabólico (Cullimore & McCann, 1978). Na natureza, são as responsáveis pelas precipitações de óxidos-hidróxidos de ferro em sua forma férrica, onde o processo químico se dá através da oxidação do Fe^{+2} para o Fe^{+3} (El Aref et al., 2006).

As ferro-bactérias estão presentes em quase todos os nichos da biosfera e ocorrem em diversos ambientes, como: rios, lagos, água subterrânea, sistemas de distribuição de água, canais de *geisers*, mares rasos, veios e plumas hidrotermais em oceano profundo e em superfície exposta de rochas (Konhauser, 1998). Existem diversos exemplos de ferro-bactérias em sistemas de água corrente e, as mais comuns, são as *Sphaerotilus*, *Clonothrix*, *Leptothrix*, *Crenothrix* e *Hyphomicrobium spp.*(Konhauser, 1998).

A biomineralização é o resultado de processos fisiológicos mediados por células e o mecanismo de formação mineral dominante é *Biologically Induced Mineralization* (BIM), onde os biominerais são gerados a partir da interação entre as atividades microbianas e o ambiente ao redor (Konhauser, 1998). As ferro-bactérias extraem sua energia através da quimiossíntese (Konhauser, 2006), e o produto gerado, óxidos e hidróxidos de ferro, podem construir tapetes, comuns em diversos ambientes sedimentar, no qual gera *ironstones* estromatolíticos, que estão atualmente presente (Schieber & Glamoclija, 2007).

As células da ferro-bactéria são parcial ou totalmente circundadas por densa capsula de matriz epitelar (EPS) rica em ferro ou o precipitado é intracelular, onde o citoplasma foi completamente substituído devido a desintegração celular. Não só a bactéria serve de modelo para a precipitação, como os restos orgânicos também podem ser incorporados nos precipitados durante o crescimento do cristal. Na maioria dos sistemas naturais, a ferrihidrita serve de mineral precursor na formação de óxidos-hidróxidos de ferro mais estáveis, como a goethita e hematita (Konhauser, 1998).

O biomineral de ferro mais frequente em depósitos fanerozoicos é a goethita e subordinadamente a hematita (Dahanayake & Krumbein, 1986; Burkhalter, 1995; Mamet et al., 2000; El Aref et al., 2006; Lowe & Byerly, 2007; Ciobotă et al., 2012; Salama et al., 2012, 2013; Lazăr et al., 2013). A goethita biogênica também pode ocorrer também em solos e paleossolos lateríticos (Bu et al., 2013; Bortnikov et al., 2014; Monteiro et al., 2014). Depósitos sedimentares com abundância de óxidos-hidróxidos de ferro, mesmo na ausência de restos fossilizados, são sugestivos de alguma contribuição microbiana (El Aref et al., 2006).

Tourney & Ngwenya (2014) consideram que os precipitados de ferro amorfos ou nanocristalinos são sugestivos de biogenicidade. Em adição, Novakova et al. (2017) diferenciaram goethitas biogênicas das abiogênicas (sintéticas-produzidas em laboratório) com base na morfologia e nos padrões de difração de raios X (DRX). Assim, esses autores consideram como morfologias sugestivas de biogenicidade as de cordões, ramificações e formas aciculares que compõem estruturas tubulares. E por fim, os padrões de DRX que evidenciariam que a goethita inorgânica seriam as do mineral puro; já na orgânica, a goethita apresentaria impurezas de alumínio e silício (Novakova et al., 2017).

Assim, os depósitos gerados por microrganismos de ferro sugerem que eles são importantes na formação de acumulações naturais, na forma de camadas, concreções, partículas floculantes, películas na superfície do solo e sedimentos em ambientes aquosos (Ghiorse, 1984).

3.3 Estromatólitos

O termo “estromatólito” foi criado em 1908, com sentido genético, por Ernst Kalkowsky, onde o prefixo “estroma” = camada e o sufixo “lito” = rocha (Awramik and Grey, 2005a). Este autor definiu estromatólitos como depósitos organogênicos, laminados, em rochas calcárias, com origem relacionada à vida microscópica (Krumbein, 1983). Nessa linha, na década de 1970, Walter ampliou a definição de estromatólitos como estruturas organossedimentares produzidas por *trapping e binding* e ou precipitação, como resultado de crescimento a partir de atividades metabólicas de microrganismos. As laminações estromatólíticas refletem as atividades metabólicas de comunidades microbianas bentônicas específicas, e são as assinaturas paleobiológicas representativas dos microrganismos responsáveis pela construção dos tapetes filamentosos (Knoll & Semikhatov, 2007). As geometrias interna e externa dessas estruturas apresentam variedade de formas, as mais comuns são: onduladas, domos, colunas, colunas ramificadas e cones (Awramik & Grey, 2005). Essa variação morfológica é decorrente de fatores ambientais como: profundidade da água, energia das marés e ondas, frequência de exposição e taxa de sedimentação (Tucker, 2001).

O uso indiscriminado do conceito genético de estromatólito proliferou no meio acadêmico, de tal sorte que, muitas vezes, uma estrutura similar inorgânica (p.e., geiserito, calcrete, etc) era erroneamente interpretada como microbialito. Foi neste panorama que Buick et al. (1981) propuseram que estruturas de origem incerta fossem chamadas de “estromatolóides”.

Uma outra vertente de pesquisadores preferiu utilizar definições descritivas de estromatólitos, sem considerar a composição litológica e gênese. É o caso de Semikhatov et al. (1979) que conceituaram estromatólitos como estruturas sedimentares de crescimento, laminadas e litificadas, que foram acrescidas a partir de um ponto ou uma superfície de fixação. Segundo estes pesquisadores, estas estruturas são comumente, mas não necessariamente, de origem microbial e de composição calcária. Nessa dissertação, optou-se pela definição de Semikhatov et al. (1979), com ênfase na descrição de morfologias em diversas escalas. As definições de estromatólitos que, a princípio, já os colocam como de origem biogênica, sem comprovações sólidas a esse respeito, não são eficazes porque podem retardar descrições úteis e perder foco em detalhes que poderiam ser potencialmente importantes (Grotzinger & Knoll, 2002). Existem, portanto, estruturas abiogênicas “estromatolíticas” que são: geiseritos, espeleotemas e calcretes descritas a seguir (Semikhatov et al., 1979).

Segundo Walter (1976), a palavra geiserito é utilizada para designar rocha composta de sílica opalina, microbandada e botroidal, precipitada próximo as fontes termais do tipo gêiser. Segundo este autor, possuem diversas morfologias: estratiforme, espicular, colunar, pisolítico e oolítico. Os geiseritos se diferenciam dos estromatólitos pois ocorrem em *hot spring* e geisers, imediatamente próximo ao local de descarga de água; possuem micro laminação cruzada e também laminação mais delgada do que a do estromatólito microbiano (Walter, 1976).

Os espeleotemas são precipitados de carbonato de cálcio em sua maior parte, mas também óxidos e hidróxidos de ferro podem ocorrer em ambiente de caverna (Baskar et al., 2008). O processo principal responsável pela deposição de espeleotemas é abiogênico, por conta da aparente ausência de microrganismos no crescimento das superfícies dos minerais (Walter, 1976). Os critérios para diferenciar espeleotemas de estromatólitos são: associação com outros espeleotemas; presença de nódulos; presença de minerais eodiagênicos, como a dolomita; indicação que a maior parte da deposição do espeleotema foi devido a precipitação por solução ao invés de aprisionamento por detritos; orientação não vertical e ausência de filamentos ou outras estruturas biogênicas (Walter, 1976).

Calcrete são acumulações de carbonato criptocristalino e formam estruturas laminadas concêntricas como: ooides, pisolitos, pelotilhas e estruturas que se assemelham a estromatólitos

(Walter, 1976). Calcretes são tipicamente associados com perfis intempéricos e com fenômenos diagenéticos vadosos. As calcretes pisolíticas diferem-se de oncólitos microbianos pela falta de estruturas sedimentares e mostram evidências de crescimento *in situ* que podem ser interrompidos em períodos de lixiviação, cimentação e sedimentação interna (Walter, 1976). Já os calcretes laminares, ao contrário dos estromatólitos microbianos, tendem a preencher vazios de solos, fissuras e fraturas, e não possuem uma feição de dessecação, que os estromatólitos têm (Walter, 1976).

4 CONTEXTO GEOLÓGICO

4.1 Contexto Geográfico

A bacia do rio Xingu abrange uma área de drenagem de cerca de 504.000 km² de área (Latrubesse et al., 2005) e está localizada nas regiões centro-oeste e norte do Brasil. Está limitada pela bacia hidrográfica do rio Tapajós a oeste e pela dos rios Araguaia e Tocantins a leste (AAIa, 2009). O clima da região é do tipo Am (classificação de Köppen), com valores médios de: temperatura = 26° C, precipitação anual = 2.289 mm e umidade relativa = 78 - 88%. A máxima precipitação ocorre no início de dezembro até final de maio, com pico das cheias entre os meses de março a maio, e um período seco que vai de junho a novembro. No mês de março concentra-se o maior índice de precipitação, no entanto o nível do rio alcança seu pico máximo em abril. Em agosto, a precipitação é extremamente baixa, mas o menor nível do rio ocorre em setembro (Camargo-Zorro, 2004; Franco et al., 2018).

A bacia do Xingu está dividida em alto, médio e baixo Xingu. No alto, seus principais afluentes são os rios Ferro, Culuene, Sete de Setembro, Suiá-Miçu, Manissaua-Miçu e Arraias. O Médio Xingu recebe como afluentes os rios Fresco e Iriri, enquanto no Baixo Xingu o afluente mais importante é o rio Bacajá (CPRM, 2019).

O rio Xingu é o mais longo afluente de água clara do rio Amazonas, com transecto de aproximadamente 2000 km, desde a sua nascente no Mato Grosso até a desembocadura no Estado do Pará (Figura 4.1). As vazões médias registradas para o rio Xingu (7.966 m³/s) são explicadas principalmente pela alta pluviosidade que ocorre em seu território, alcançando a marca de até 2.500 mm/ano. Em relação ao potencial hídrico, os valores mais altos da descarga ocorrem no seu afluente Iriri e os menores no rio Culuene. É justamente no trecho alimentado pelo rio Iriri que incide de forma notável nas descargas sazonais, e o Xingu apresenta grande variação do volume de água, entre as épocas de cheias e estiagem (Camargo-Zorro, 2004).

A águas do rio Xingu caracterizam-se por ser ligeiramente ácidas (pH 6,2-7,0), elevadas concentrações de oxigênio dissolvido (6-7 mg/L), com poucas fontes de material orgânico, devido ao grande volume de água e a energia hidrodinâmica do rio. A demanda química de oxigênio (DQO) é altamente variável apresentando valores entre 5 e 144 mg/l. A demanda biológica de oxigênio (DBO) pode ser inferior a 5 mg/l. A condutividade média é baixa (20-28 µS/cm) e é reflexo da reduzida quantidade de sólidos e íons na água (4,5 e 23,3 mg/L sólidos totais). A turbidez apresenta valores menores no período de estiagem (Camargo-Zorro, 2004; Brito, 2008).

Em relação aos nutrientes, os nitratos variam entre 0 e 1,2 mg/l, e os fosfatos variam entre 0 e 0,5 mg/l. Estas baixas concentrações podem ser indicadores de limitação na produção primária nesse ecossistema (Camargo-Zorro, 2004).

A extensa cobertura vegetal é identificada por quatro tipologias florestais primárias (a) floresta ombrófila densa de terra firme e relevo acidentado (primária e com extração seletiva de madeira); (b) floresta ombrófila aberta com palmeira e relevo acidentado; (c) floresta ombrófila aberta com cipó e palmeira e relevo acidentado; e (d) floresta ombrófila aluvial periodicamente inundada (MPEG, 2002).

A biota da bacia do Xingu inclui cerca de 440 espécies de aves, 259 espécies de mamíferos e 174 espécies de répteis e anfíbios. No ambiente aquático, os botos e peixes-boi são encontrados apenas na parte final do rio Xingu, região que estão as principais praias, onde a tartaruga-da-amazônia faz sua desova (MPEG, 2002). No ecossistema Xingu em geral, a biota aquática está representada por fitoplanctons, zooplanctons, invertebrados bentônicos macroscópicos e macrófitas aquáticas (Tundisi et al., 2015). A ictiofauna do Xingu contém o registro de 450 espécies de peixes de 48 famílias. Grande diversidade e endemismo de peixes ocorre no trecho de Volta Grande (Camargo et al., 2004) muitas delas bem adaptadas à vida nas corredeiras, das quais, pelo menos 26 são endêmicas.

Nas imediações da cidade de Altamira, o rio Xingu sofre uma acentuada deflexão, formando o trecho denominado de Volta Grande do Xingu, inserido no Médio Xingu, local de estudo do presente trabalho. Este segmento do rio é tão singular que talvez seja único na Amazônia, nestas dimensões (Morelli, 2010). Ele tem 130 km de extensão, com um desnível de 85 m em 160 km e engloba corredeiras, canais anastomosados e barras fluviais internas ao canal (Fitzgerald et al., 2018). A instalação da Hidrelétrica Belo Monte está alterando estas características deste trecho do rio Xingu.

4.2 Contexto Geológico

Ao longo de seu percurso, o rio Xingu drena diversos terrenos geológicos do Arqueano até o Quaternário, com domínio a área pré-cambriana (Figura 4.1). O segmento da Volta Grande do Xingu marca o limite entre os afloramentos de rochas pré-cambrianas e fanerozoicas (Figura 4.1). Neste local, o rio Xingu apresenta fisiografia de cachoeiras, desenvolvidas sobre substrato rochoso fortemente falhado, que é composto de rochas pré-cambrianas do escudo brasileiro (Bahia et al., 2004).

A norte da cidade de Altamira, afloram as rochas sedimentares devonianas e cretáceas e as rochas ígneas básicas intrusivas triássica da Bacia do Amazonas. O Ordoviciano-

Devoniano inclui os grupos Trombetas e Urupadi, caracterizados por sucessões de folhelhos, siltitos, arenitos e diamictitos (Bahia et al., 2004; Vasquez & Rosa-Costa, 2008). Já as rochas cretáceas são constituídas de arenitos com intercalações de pelitos e conglomerados da Formação Alter do Chão (Vasquez & Rosa-Costa, 2008). E por fim, o Formação Penatecauá inclui derrames basálticos e também diques e soleiras de diabásio (Bahia et al., 2004).

Nas porções mais altas da região, desenvolveu-se extensa cobertura paleógena de paleossolo laterítico-bauxítico, cuja mineralogia é hematita, goethita, gibbsita, fosfatos de alumínio e argilominerais (Horbe & Costa, 2005). E, por fim, estão os depósitos quaternários, compostos de sedimentos clásticos inconsolidados referentes às planícies aluvionares atuais (barras de canal e planícies de inundação) relacionadas à drenagem Xingu e afluentes (Vasquez & Rosa-Costa, 2008).

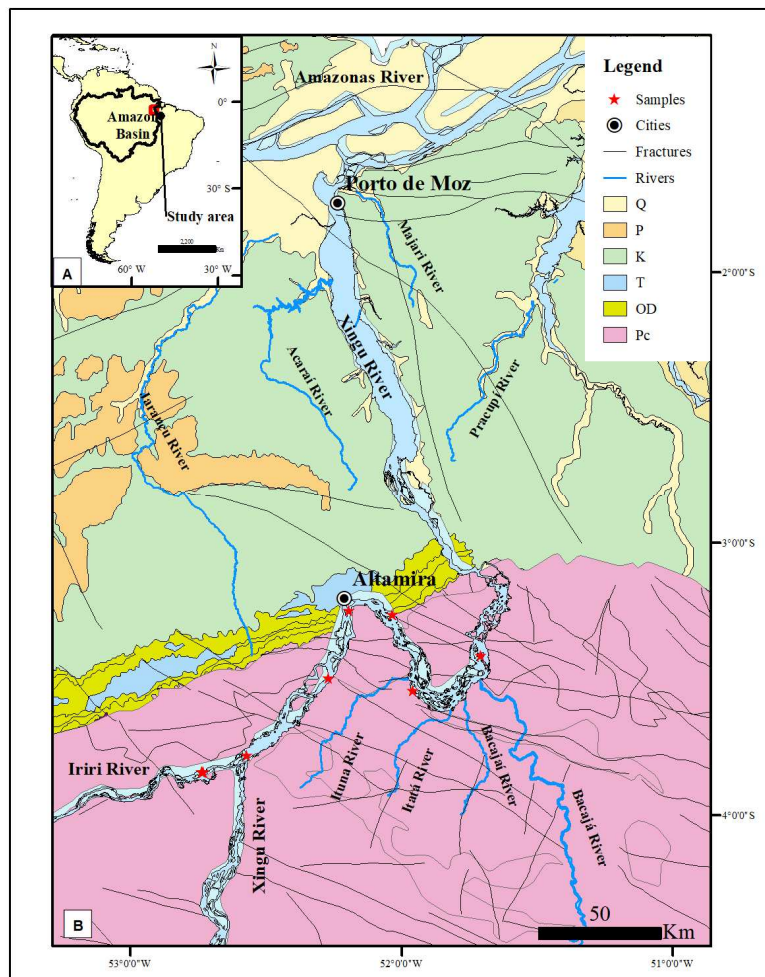


Figura 4.1 – Mapa geológico simplificado e modificado de Bahia et al. (2004) do Médio-Baixo Xingu, com os locais de coleta das amostras (estrelas vermelhas). A) localização na América do Sul, o contorno preto a drenagem da Bacia do Amazonas está representada pelo contorno preto e em vermelho está a área de estudo; B) Mapa e código de legenda: Pc = rochas pré-cambrianas do Escudo Brasileiro; OD = rochas sedimentares do Ordoviciano-Devoniano; Grupos Trombetas e Urupadi; T = diabásio Triássico; K = arenitos do Cretáceo; Formação Alter do Chão; P = lateritas do Paleógeno; Q = sedimentos do Quaternário.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa utilizou 17 amostras (arenitos e níveis enriquecidos em ferro) coletadas no rio Xingu, trecho de “Volta Grande”, próximo à cidade de Altamira – PA, durante o desenvolvimento do projeto FAPESP # 2016/02656-2. O trabalho consistiu em descrições macroscópicas a olho nu e com auxílio de estereoscópio binocular, a seguir, amostras selecionadas foram encaminhadas para laminação para a microscopia ótica/eletrônica de varredura, difratometria de raios X e espectrometria de Raman.

Microscopia Ótica (M.O)

O estudo de microscopia ótica envolveu 17 lâminas delgadas, com espessura de 30 µm, com e sem lamínulas. Todas elas foram analisadas no microscópio petrográfico Carl Zeiss - modelo Axioplan 2, com auxílio do software LAS – Leica Application Suite, do Laboratório de Petrografia Sedimentar da USP. A análise petrográfica dos arenitos e níveis enriquecidos em ferro foi realizada com descrição dos componentes detríticos, relação à mineralogia/textura, tipos e gerações de cimentos, e componentes ortoquímicos (Tucker, 2001).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As características morfológicas e as composições químicas das crostas dos *ironstones* foram identificadas por meio do MEV. Uma parte das análises foi feita no Laboratório de Geocronologia de Alta Resolução (USP). O MEV utilizado foi o da marca FEI, modelo Quanta 250, que opera à Tensão Alta de Elétron (EHT) a 20 kV, com detector de elétrons secundários (SE). Vinculado a ele, está o sistema de espectrometria de energia dispersiva (EDS), marca OXFORD, com detector do tipo estado sólido, com o software INCA 300. Outra parte foi feita no MEV do Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental (USP), marca LEO Electron Microscopy/Oxford, modelo LEO440i, que opera na voltagem de 20 kV, com detectores SE e elétrons retroespalhados (BSE). Junto a ele, está o EDS, marca LEO, com software é LEO v03.

Para encontrar possíveis registros biogênicos singenéticos aos níveis enriquecidos em ferro, foram tomadas precauções para a preparação das amostras frescas, para garantir a ausência de contaminações de qualquer ordem. Assim, as amostras foram quebradas - fragmentos de tamanho aproximado de 1 cm - e as porções mais distantes da superfície foram coletadas.

Os experimentos foram divididos em duas etapas: 1) amostras sem coberturas, com uma pressão variável de 60 Pa; e 2) amostras cobertas por carbono, submetidas a um alto vácuo, de pressão < 9,5 x 10⁻⁴ Pa. Esta abordagem foi necessária já que amostras sem cobertura facilitam o mapeamento elementar por EDS, enquanto as com cobertura de carbono possibilitam a geração de micrografias com melhor resolução e com maior rapidez. A seção delgada foi obtida

do mesmo fragmento estudado em amostra fresca, em corte perpendicular a laminação, com espessura de 30 µm e sem lamínula. A pesquisa em seção delgada foi direcionada para identificação de padrões de laminação com a mineralogia associada e estabelecimento de uma correlação com a análise petrográfica feita em MO.

Além disso, foi realizado mapeamento mineralógico com o *software Mineral Liberation Analyser* (MLA) vinculado ao MEV (marca THERMO/FEI e modelo Quanta 650 FEG), acoplado com o sistema de microanálise EDS (marca Bruker modelo Quantax), situado no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica (USP). O MLA realiza, de forma automatizada, a análise quantitativa dos minerais presentes na amostra e tem como resultado um mapa com a distribuição dos principais domínios mineralógicos. Este estudo foi efetuado na mesma lâmina delgada utilizada na MO e MEV do IGc, recoberta com carbono, para adequação (condutividade elétrica) necessária para análise ao MEV. As condições do MEV para a análise do MLA foram: aceleração do feixe com 20 Kv, *probe* de 5,5, *work distance* (WD) de 14 mm e alto vácuo na câmara (aproximadamente 10⁻³ Pa).

Além da análise de MLA, foi realizada uma análise exploratória no MEV/BSE/EDS para identificação dos minerais presente na lâmina, bem como a tomada de imagens. Quando os minerais apresentavam nanofeições, foi necessário acionar o dispositivo de *beam decelerator*, para a utilização de 5 Kev com detector de BSE porque com menos aceleração, menos sinal chegaria no detector. Os dispositivos do *beam decelerator* amplificam esse sinal, permitindo a tomada de imagens com detector de BSE a baixas acelerações. Quanto menor a aceleração (Kv), menor a profundidade de interação entre os elétrons do feixe e a amostra. Portanto, é necessário a utilização de baixas acelerações no imageamento de nanofeições, para que o volume de interação entre os elétrons do feixe e a amostra não seja maior que a feição observada (resolução inadequada).

Os minerais dos domínios foram caracterizados quimicamente com EDS (por área ou ponto; *point ID*). No caso do domínio da goethita, onde foram observadas diferentes tonalidades de tons de cinza em imagens de BSE (diferentes números atômicos e portanto diferentes composições), a microanálise química foi feita *point ID* e também com *line scan* (perfil), com distanciamento entre pontos de 7 µm, para visualização dessas variações composicionais.

Difratometria de Raios X (DRX)

Para a identificação da composição mineralógica dos níveis enriquecidos em ferro, foi utilizada a difratometria de raios X (DRX) do NAP – Geoanalítica, IGc da USP, através do difratômetro marca Bruker D8 Advance, com um tubo de radiação K-α de cobre e um detector LYNXEYE, de 40 kW e 40 mA em amostras pulverizadas. Para a análise qualitativa foram

selecionadas 4 amostras, e para a quantitativa, 9 amostras. Nesta última análise foi utilizado o método de Rietveld, através do programa TOPA 5.0, com qualidade de ajuste pela avaliação dos parâmetros de $GOF = 1,10$ e $Dw = 1,70$.

Raman

A matéria orgânica foi identificada em amostra fresca e em seção delgada através do espectroscópio do Raman Renishawín Via Reflex, com rede de difração de 1200 linhas e composto de detector CCD (600x400 pixels) resfriando termoeletricamente. O espalhamento Raman foi excitado por um laser com matrizes de comprimentos de onda de 532, 633 e 785 nm. O feixe do laser foi focado na amostra por meio de uma objetiva de 20x, no microscópio Leica DM2500 M. As análises foram realizadas no Laboratório de Astrobiologia no Instituto de Química da USP.

6 BIOGENIC CONTROL IN THE FORMATION OF QUATERNARY IRONSTONES IN THE XINGU RIVER, EASTERN AMAZONIA

Freire, M.P.¹; Góes, A.M.¹; Fairchild, T.R.¹; Sawakuchi, A.O.¹; Pupim, F.N.²; Gautheron, C.³; Parra, M.^{1,4}

¹Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, São Paulo, Brazil;

²Departamento de Ciências Ambientais, Universidade Federal de São Paulo; Rua São Nicolau, 210, Diadema, Brazil;

³ GEOPS, Université Paris-Sud, CNRS, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France

^{1,4}Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo

6.1 Abstract

The ironstones of Xingu River include chemical ironstone, the main focus of this research, and clastic. The first one is exhibited by iron-enriched layers represented by iron-enriched crusts and the clastic by iron-cemented sandstones and conglomerates. They occur as patches over bedrock substrates of the Xingu River draining the Precambrian rocks of the Brazilian shield in eastern Amazonia. The studied area, located in the “Volta Grande do Xingu”, in 130 km of continuous rapids, composes next to the bedrock a unique habitat of endemic species of ornamental fish. In this research, we investigated the genesis of the Xingu ironstones, based on the mineralogical and morphological descriptions, using the integration of optical microscopy (OM), X-ray diffraction (XRD), scan electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), mineral liberation analyzes (MLA), Raman spectroscopy and dating of goethite using the (U-Th-Sm)/He method. The ironstones occur as lenticular or tabular bodies with irregular distribution along the Xingu River bottom in zones below the low and high water levels. Chemical and clastic ironstones are related by themselves interbedding with abrupt contact. The chemical have varied strong colors: black, red, brown and yellow and form irregular surface morphologies, like complex system of cavities and reach up to 3-4 m in thickness. The main structure is a lamination, showing 0.5 to 1 mm thick, in parallel to subparallel arrangements, with sinuous, crenulated, convoluted, domal and columnar morphologies. This is composed predominantly of primary goethite, but it was also observed zones of kaolinite and quartz concentration as well as subordinate occurrence of psilomelane and, more strictly, hematite. The laminated primary goethite presents dark to light color levels of varied thickness and showing variations in composition as indicated levels enriched in Fe alternating with levels enriched in Al, Si or P. Also observed that part of goethite and whole psilomelano appears in very delicate morphologies that attest to its diagenetic nature. In primary goethite is notable presence of clots nanometric, peloids, organic filaments in masses of goethite with sheath and trichome remains and organic matter in filaments. On the other hand, the clastic ironstones show reddish and brownish colors. Iron-cement conglomeratic sandstones are

composed of monocrystalline and polycrystalline quartz, fragments of metamorphic rocks, and intrabacinal components (ferruginous-coated grains and intraclasts). Iron-cemented sandstones are composed essentially of quartz. In both lithotypes, the predominance of loose packing, with grain-no-grain and rarely punctual contact associated lithified aspect support early diagenesis. Additionally, it was observed detrital mineral grains in chemical ironstones that suggest trapping and binding by benthic microorganisms and some ferruginous coated grains of iron-cemented conglomeratic sandstones, poorly sorted and with asymmetric concentric lamination, which were classified as oncoids. This association of features suggests that the studied ironstones were formed under the presence of microbes (filaments) associated with biofilms (peloids and clots) in the rapids environment of Xingu River. Some data attest the primary goethite being product of iron-bacteria chemosynthesis and built iron stromatolite: 1) wide occurrence of clots morphologies, in scale nanometric, which suggests biogenic process; 2) external molds of tubular features made by coalescence of clots; 3) crenulated lamination attributed to bioconstruction; 4) impurities of Fe in goethite by Al, Si and P, associated with biogenicity. Finally, the (U-Th-Sm)/He ages in goethite are between 0.1 ± 0.01 and 0.6 ± 0.06 Ma indicating that the Xingu ironstones were active during the Late and Middle Pleistocene. Therefore, this study affirm that ferruginous deposits of Xingu River are Quaternary biogenic ironstones. Moreover, they are potential paleoclimate archives over a wide timespan of the Quaternary period and could enable to extend the age range of paleoclimate reconstructions in the South American tropics.

Keywords: IRONSTONES; XINGU RIVER; QUATERNARY; FERRUGINOUS MICROBIALITE

6.2 Introduction

Bacteria inhabit every environment on Earth, even the most inhospitable, and their record is also extraterrestrial, p.e on Mars (Konhauser, 1998). They are the oldest life forms on the planet, documented at least 4.0 By, and identified in stromatolitic fossils and biomineralizations (Konhauser, 1998). Iron bacterias are microorganisms that extract their energy through chemosynthesis. Its product, iron oxides and hydroxides, can build mats, common in various sedimentary environments, which generates stromatolitic ironstones, include in nowadays (Schieber and Glamoclija, 2007). This type of ironstone has been recorded worldwide (Dahanayake and Krumbein, 1986; Burkhalter, 1995; Mamet et al., 2000; Lowe and Byerly, 2007; Salama et al., 2012, 2013; Lazár et al., 2013), except for phanerozoic deposits in

South America. In Brazil, the widely known ironstones are laterites and BIFs (Lucas et al., 2012; Albuquerque and Horbe, 2016; Allard et al., 2018). On the other hand, recently, a new ironstones occurrence had been registry in wide distribution over the bottom and margin of the Xingu River, the tributary of the Amazonas River (Sawakuchi et al., 2015). As this deposit apparently exclude laterites and BIFs, and the hypothesis that ferruginous stromatolite was raised. Therefore, this occurrence may be a significant fossiliferous content of part of the Amazonian microbiota, and have a potential value to scientific research.

Based on this motivation, we propose investigate the origin and age of the Xingu ironstones, which host an unique aquatic ecosystems, including endemic fauna of lithophilic fishes adapted to rocky riverbed (Sawakuchi et al., 2015; Camargo et al., 2004; Fitzgerald et al., 2018). This research, located in “Volta Grande do Xingu” (Pará State), combine field descriptions with a suite of analytical methods to characterize the micromorphology, mineralogy and dating of the Xingu ironstones.

6.3 Study setting

The Xingu River is large clearwater tributary (Sioli, 1984) of the Amazon River, flowing through 2,000 km with a drainage basin covering an area of about 504,000 km² (Latrubesse et al., 2005) in central and northern Brazil, a region under equatorial tropical climate (IBGE, 2002). The Xingu River has waters with low concentration of suspended sediments (17,8 ton/km²/year), pH ranging from 6.0 to 7.0 and with low ionic concentration and water with good oxygenation (Latrubesse et al., 2005; Tundisi et al., 2015). The precipitation in the Xingu River basin is modulated by the strength of the South American Summer Monsoon and by latitudinal shifts of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) (Gan et al., 2004), which promotes a marked seasonality of Xingu River discharge. The highest precipitation in data obtained in the periods from 1985 to 2015 (average 350 mm) occurs during March, but the river discharge reaches its peak in April (19,000 m³/s); in August, precipitation is extremely low (average 30 mm), but the lowest level of the river (1,153 m³/s) occurs in September (Santos et al., 2016). The composition of suspended sediments of the Xingu River has remarkable seasonal changes as demonstrated by the significant increase in the concentration of Fe (1.11 to 2.56 mg/L), Al (1.72 to 6.31 mg/L) and P (0.03 to 0.71 mg/L) from the wet to dry season (Bertassoli et al., 2016).

The Xingu River, in the study area, hosts an ichthofauna, with higher diversity and high degree of endemism, which include several benthonic species adapted to living conditions in rocky substrates (Camargo et al., 2004; Fitzgerald et al., 2018b).

Downstream the Iriri River mouth, the Xingu River flowing to NE reaches the border of the Amazonas sedimentary basin, from where it has pronounced deflections to SW, NE and NW, before surpass the border of the Amazonas sedimentary basin and reach the Amazon River. These three sequential deflections encompass an extension of 130 km and is known as “Volta Grande do Xingu”, which is characterized by riverbed with steeper gradient, large rapids and complex array of anastomosing channels in fracture systems and sandbars (Sawakuchi et al., 2015).

In the "Volta Grande do Xingu", close to Altamira, the study site, the rapids and waterfalls were developed on Precambrian rocks of the Brazilian shield in eastern Amazonia. From Volta Grande to downstream, the Xingu River develops fluvial rias and successively drains several geological terrains: Ordovician-Cretaceous sedimentary and basic igneous rocks, Paleogene lateritic-bauxite profiles and Quaternary alluvial clastic sediments (Figure 6.1).

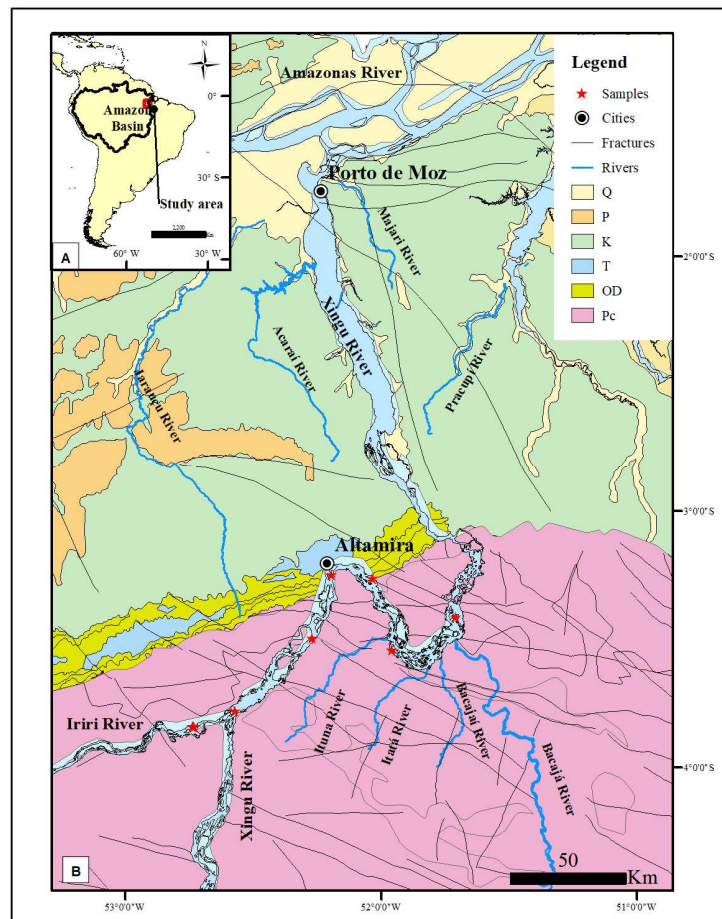


Figure 6.1 Simplified geological map modify from Bahia et al (2004) of the Middle-Lower Xingu River basin with location of samples sites in the Iriri and Xingu Rivers. A) location in South America, in black the contour of the Amazon Basin drainage and in red the study area; B) Map and legend codes: Pc = Precambrian rocks of the Brazilian shield; OD = Ordovician-Devonian sedimentary rocks, Trombetas and Urupadi Groups; T = Triassic diabase; Penatecaua sills; K = Cretaceous sandstones; Alter do Chão Formation; P = Paleogene laterites; Q = Quaternary sediments.

6.4 Methods

Textural and mineralogical characterization

Samples of ironstones were collected during the dry season of 2014 in the downstream sector of the Iriri River and along the Xingu River between the mouth of the Iriri and the final of “Volta Grande” (Figure 6.1). The samples were retrieved from ironstones exposed at the riverbed during the dry season, attached in supplementary material and Figure 6.1.

These analyzes were carried out on 16 samples of ironstones, using the facilities of the laboratories: Sedimentary and Environmental Geology (sedimentary petrography and SEM), Geoanalytics (XRD), Geochronology (SEM) of the Institutes of Geosciences. Laboratory of Astrobiology (Raman) in the Institute of Chemistry and the Technological Characterization Laboratory (SEM/MLA) in the Polytechnic School. All laboratories are inserted in the University of São Paulo (USP), Brazil.

Optical microscopy studies were carried out in 17 thin sections (30 μm thickness) under a Carl Zeiss Axioplan 2 microscope, with LAS-Leica Application Suite software for imaging. Optical microscopy, using transmitted light, allowed the description of the components in terms of mineralogy and texture.

The morphological characteristics and chemical composition in the micrometric scale were characterized by the scanning electron microscope (SEM) coupled to X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS). The SEM/EDS analyses were performed in sample fragments and thin sections. The sample fragments selected show portions of fresh surfaces to avoid all kind of contamination. The SEM images were acquired under secondary electrons (SE) and backscattered electrons (BSE) modes using a FEI detector, Quanta 250, with Dispersive Energy Spectroscopy (EDS), OXFORD, with INCA 300 software; 2) MEV with Backscattered Electrons (BSE), LEO Electron Microscopy / OXFORD, LEO440, with EDS, LEO, with LEO v03 software. Mineral Liberation Analyzer (MLA) software coupled to EDS (Bruker model Quantax microscope) was used for mapping of mineralogical domains.

The mineralogical composition of chemical ironstones was determined by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance pulverizer diffractometer with a copper K- α radiation tube operated at 40 kW and 40 mA. Qualitative XRD analyzes was carried out in 4 samples. Additionally, XRD quantitative analyzes (Rietveld method) were carried out in 9 samples using the TOPA 5.0 software, with adjustment quality by the evaluation of the parameters of GOF = 1.10 and Dw = 1.70.

Organic matter was investigated in a sample fragment and in a thin section through Raman spectroscopy using a Renishawín Via Reflex Raman spectroscope, with a diffraction

net of 1200 lines and excitation wavelengths of 532, 633 and 785 nm, and coupled to a Leica DM2500 M microscope with 20x objective focus.

Goethite (U-Th-Sm)/He dating

Purified and condensed goethite grains were selected under a binocular microscope; encapsulated into weighed niobium packet (Purity 99.9%) and weighted (50 and 228 micrograms). The helium content was measured at GEOPS (Université Paris Sud, Orsay, France), following the protocol described in Allard et al. (2018). Each encapsulated sample was degassed using a diode laser under vacuum for 30 min at <1000 °C, mixed with a known amount of ^3He and after gas purification, the gas was analyzed in the Pfeiffer Prisma Quadrupole mass spectrometer. After degassing, the samples were dissolved into Teflon-capped vials using different acid mixing. Firstly, 50 mL of 5M HNO_3 containing a known amount of ^{235}U , ^{230}Th and ^{149}Sm was introduced in each vial followed by 200 mL of 30% HCl , and a few drops of 38% HF . The vials were closed and heated up to 70 °C overnight. The solutions were evaporated at 180 °C to concentrate the sample. Secondly, 1 mL of 5M HNO_3 was added in the final solution and heated for 1h at 100 °C. The solution was diluted with 1M HNO_3 to set the iron content at 100 ppm. U, Th and Sm measurements were performed on an ELEMENT XR ICPMS. Dating has been obtained in crusts by the (U-Th-Sm)/He method that is based on the accumulation of He with the goethite structure due to U, Th and Sm alpha decay. He is retentive in goethite at surface temperature (Shuster et al., 2005; Vasconcelos et al., 2013) and a correction of 10% due to the He loss by diffusion is admitted.

6.5 Results

The Xingu ironstones are arranged on the riverbed and margin directly on the fractured Precambrian rock substrate (Figures 6.1 and 6.2A). Ironstones are lithified, even though heterogeneously, with cohesive and other friable zones. These ironstones are composed of two types: chemical and clastic. The first one, the main focus of this research, are iron-enriched crusts (Figure 6.2 B-C) and the others are: iron-cemented conglomerates, conglomeratic sandstones and sandstones. They are related by themselves interbedding with abrupt contact (Figure 6.3C). The chemical ironstones have varied strong colors: black, red, brown and yellow. The clastic ironstones have reddish and brownish colors. The ironstones are lenticular and wavy deposits with tens to hundreds of meters in length and reach up to 3-4 m in thickness (Figure 6.2B-C).

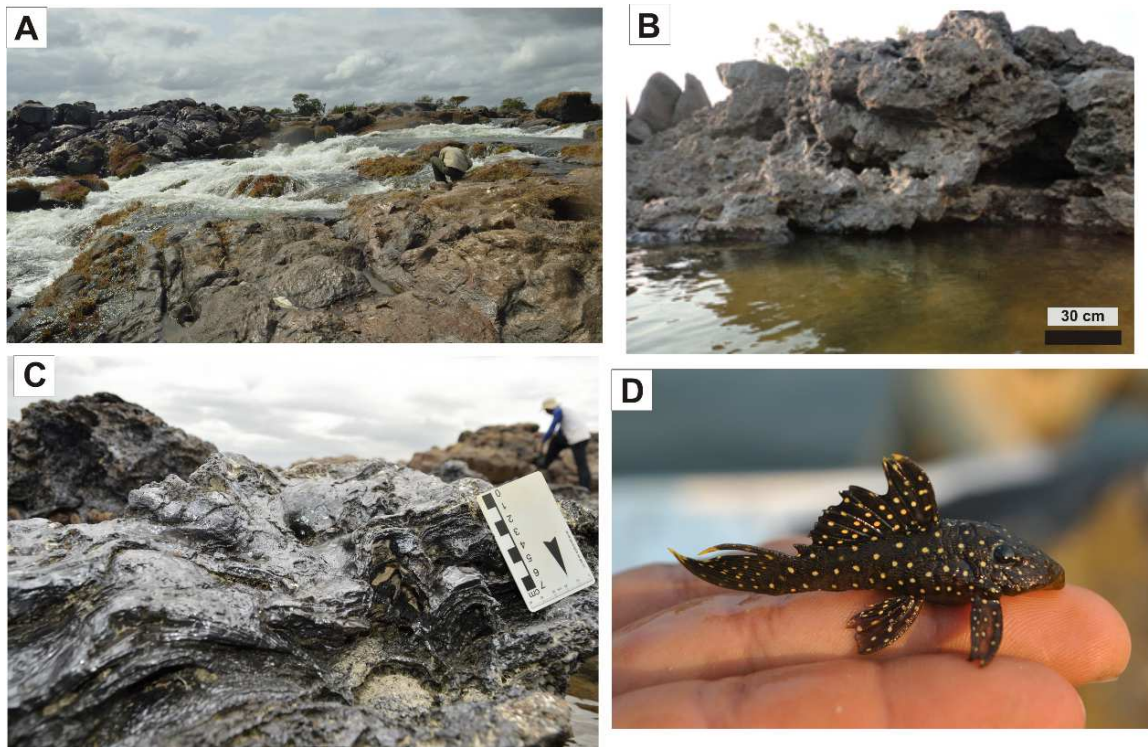


Figure 6.2 - Overview of the Xingu ironstones. A) ironstones arranged on the riverbed and margin B) Chemical ironstones: iron-enriched crusts up to 3-4 m in thickness C) iron-enriched crust, forming lenticular, wavy deposits D) endemic fish in the region

Chemical Ironstones

The main structure of chemical ironstones, observed in every scales, is the lamination (Figures 6.2C and 6.3). The layers contain various laminae that can reach up to 1 mm thicknesses and different colors, like red, brown and yellow. The laminae are irregular, forming crenulated, sinuous and convoluted morphologies (Figure 6.3 A-B). Also the arrangements are parallel to subparallel, continuous or interrupted by fractures, forming micro domes and micro columns like a convex laminar profile, called stromatolic structure (Figures 6.2C and 6.3). These aspects of lamination favor the development of a “cavernous” macromorphology, that is, a rough surface where macropore-like cavities stand out (Figure 6.2B).

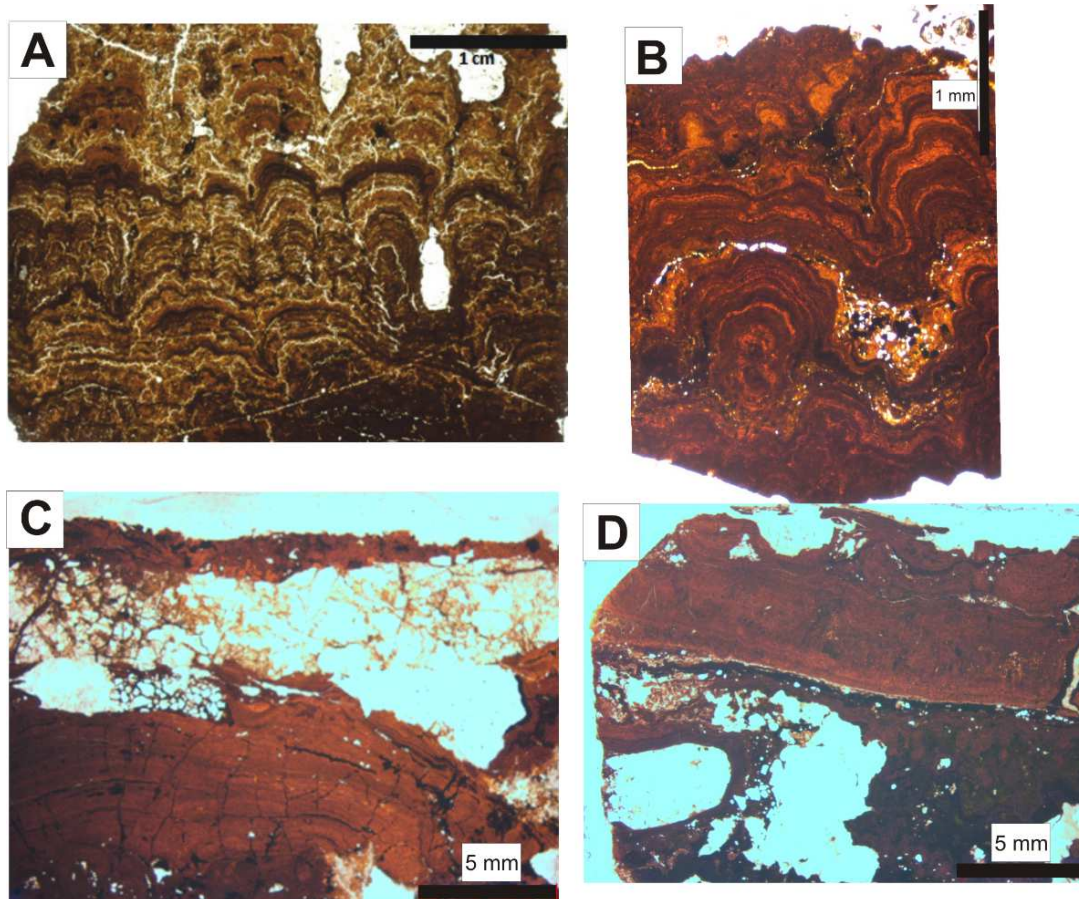


Figure 6.3 - MO showing the lamination pattern of enriched iron levels (sample ALC-11-05). A) note the alternation of goethite laminae with different colors (brown, red and yellow) and varying thicknesses, which form micro-domes (arrow). B) Note cyclic lamination pattern with thicker dark goethite intercalated with the lighter and less thick.

The XRD analyzes of chemical ironstones levels indicate major composition of goethite (56.4 - 94.1%), quartz (0.5 - 36%), kaolinite (2 - 18.1%) and hematite (0.5-3.6 %) (Table 6.1). The mineralogical mapping using MLA confirms that goethite is the dominant component, which hosts lenticular bands of kaolinite and quartz (0.08-0.04mm diameter) strongly impregnated of goethite (Figure 6.4). Besides, MLA reveals the presence of another mineral, psilomelano, that occurs in fractures and pores of the chemical ironstones (Figure 6.4). Kaolinite and quartz are detrital minerals, while psilomelane is a chemical precipitated. Goethite comes in dark to light reddish and brown laminae that form arrangements at different scales with well-defined contacts (Figure 6.3D). The different colors reflect substitutions in the goethite's crystal lattice.

The presence of Al in goethite is demonstrated by the SEM/EDS data, and confirms that variation is complex and evolved the presence of Si and P in composition of goethite. The light color laminae have the highest content of Si, O and Fe and lower Al and P content when compared to dark laminae (Figure 6.5).

Table 6.1 - Major mineral composition of chemical ironstones characterized by quantitative XRD analysis.

Sample	Goethite	Hematite	Quartz	Kaolinite
ALC-11-01	82.4%	3.0%	3.0%	11.6%
ALC11-05 (a)	78.6%	1.4%	4.9%	15.1%
ALC-11-05 (b)	92.4%	0.7%	1.2%	5.7%
XIC-09-A (a)	87.5%	0.5%	0.5%	11.5%
XIC-09-A (b)	94.1%	0.6%	0.8%	4.5%
XIC-16-C (a)	61.0%	1.0%	36.0%	2.0%
XIC-16-C (b)	64.7%	0.6%	21.5%	13.2%
XIC-16-C (c)	56.4%	3.6%	22.0%	18.0%

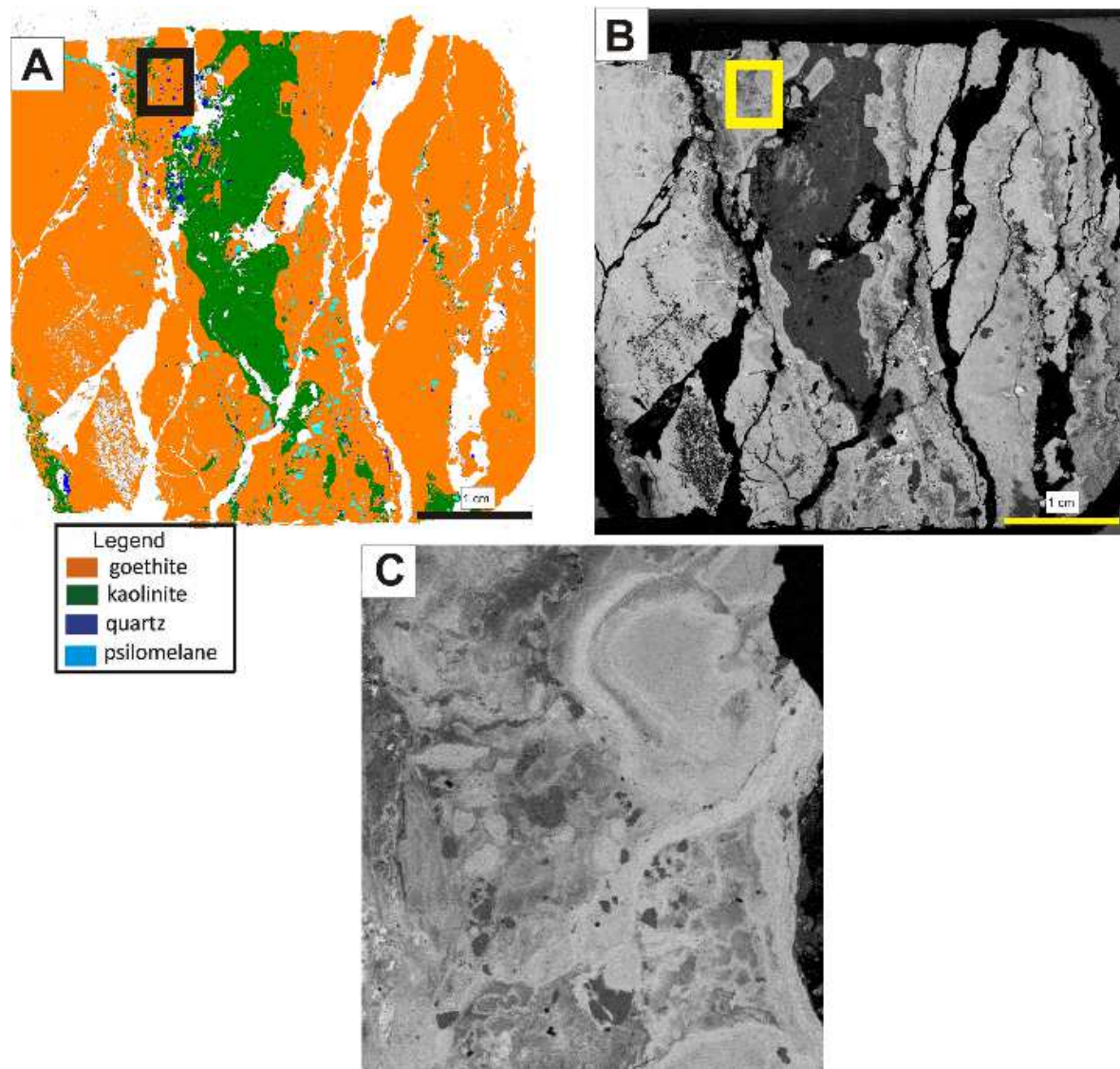


Figure 6.4 - MLA and BSE A) mineralogical mapping by MLA highlighting the goethite domain (orange) with bands of detrital grains (kaolinite = green, quartz = dark blue). Psilomelane (light blue) occurs in a restricted way in parallel or truncated cavities relative to lamination. B) BSE micrographs, where goethite is seen with different shades from light to medium of gray, with highlight for corrugated lamination. In the central part the dark gray bands highlight the kaolinite and in black the balsam. The yellow rectangle show the zoom given in C. C) approximate image from B highlighting quartz grain trapping in goethite mass.

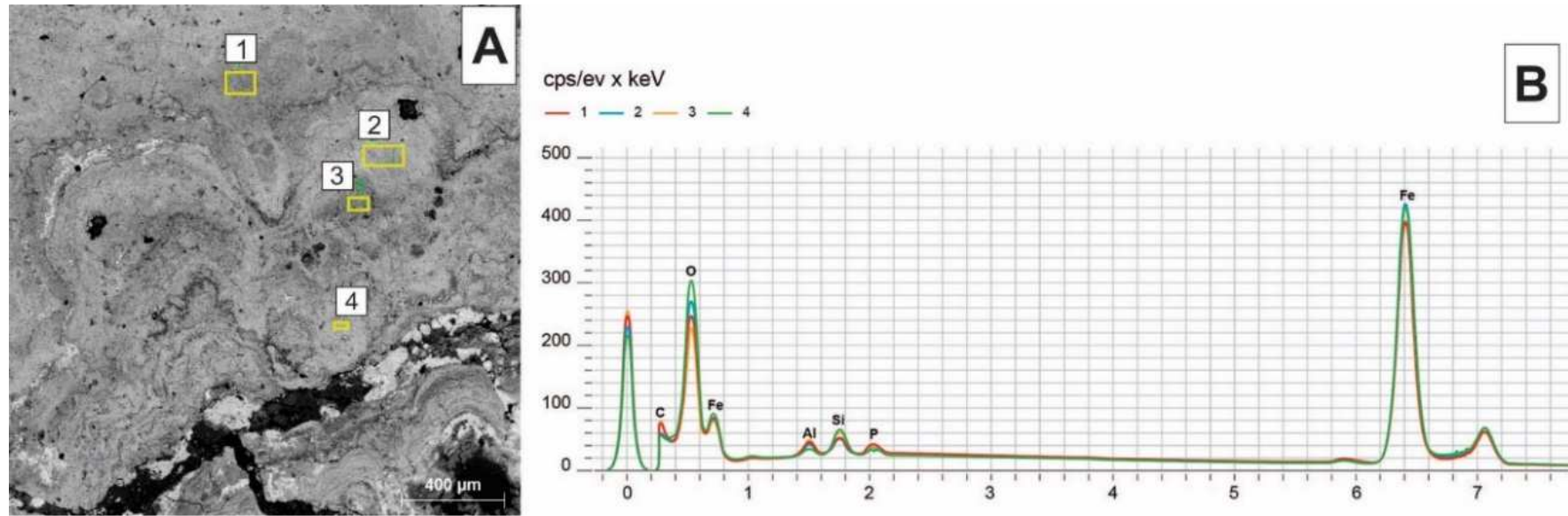


Figure 6.5 - Variation in goethite composition (Sample ALC-11-05). A) BSE micrograph with location of the EDS-point ID, where 1 and 3 represent dark laminae and 2 and 4 light laminae. B) Distribution of O, Si, Fe, Al and P present in goethite (points 1 = red, 2 = blue, 3 = black, 4 = green) in the EDS spectrum. Note that there is an inversely proportional relation in the composition of the light and dark laminations, for example in 4 (clear), it is observed a higher Si, O and Fe content and less of Al and P, whereas in 1 (dark) the opposite.

Goethite, the most abundant mineral, comes in many forms. Given the nanometric nature, this study was done only through SEM images. The smallest identified are clots with length in the range of 0.5 - 8 μm which have a coagulated appearance (Figure 6.6A), which coalesce and form other morphologies. This set is presupposed as the goethite's primary or depositional features. This is the case of the peloidal morphology (Figure 6.6B) that occurs on several scales, even on a macroscopic scale, reaching to 0,4 mm.

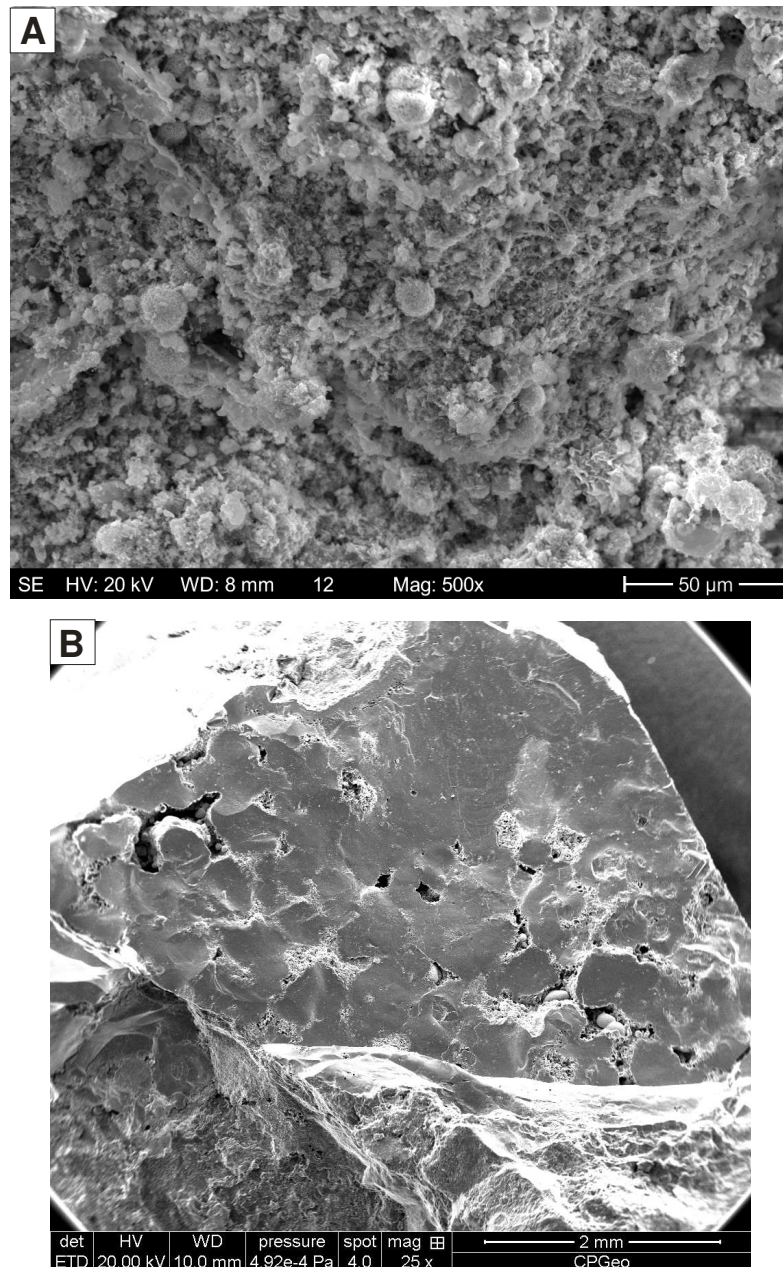


Figure 6.6 - SEM micrographs showing goethite morphologies A) nanocrystals with clots morphologies and varying sizes up to about 8 μm , note tubular features formed by the coalescence of clots; B) peloidal morphology formed from the agglutination of minor clots particles.

The most notable morphology of goethite is characterized by at least two types of tubular or cylindrical shapes. The most common has 3 to 10 μm diameter, rounded edges and thin usually hollow walls (Figure 6.7A), sometimes partially filled with a series of juxtaposed segments forming columns (Figure 6.7B-C). The other tubular type is composed of wider walls covered by a fringe of goethite crystals (Figure 6.7C-D). Both cylindrical morphologies can occur isolated or crowded. In the latter case, oblique sections resemble arrangements in networks with irregular opening and circular tendency (Figure 6.7E). The Raman spectrometer analyzes confirm that these morphologies contain organic material, evidenced by bands 1350 and 1600 cm^{-1} (Figure 6.7F).

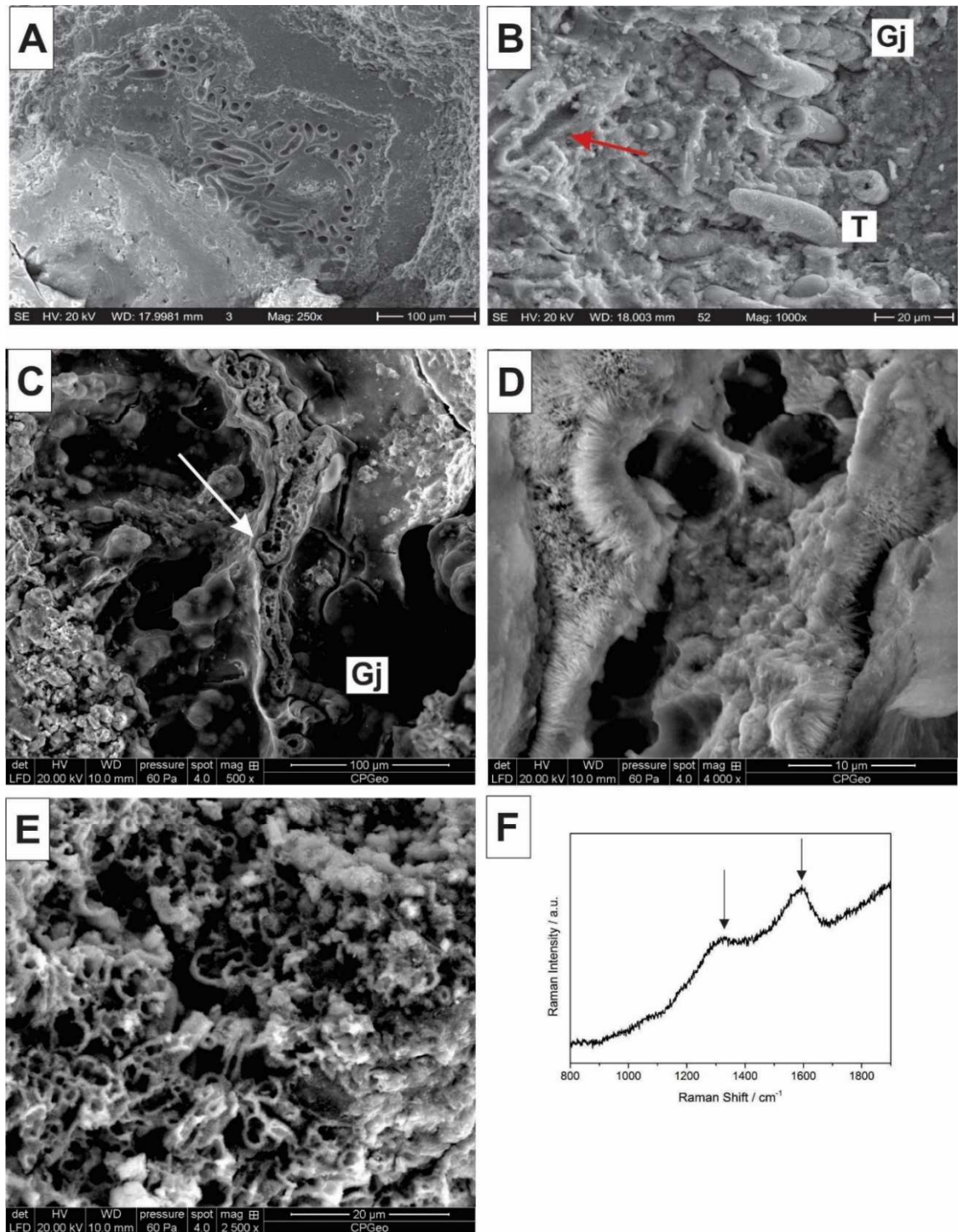


Figure 6.7 - SEM micrographs showing tubular morphologies A) hollow tubular features in cylindrical shape, with a diameter of 3 to 10 μm, rounded edges and thin walls; B) abundance of cylindrical features filled with juxtaped segments (Gj), with walls (arrow) and outside of tubes (T) showing that the filaments developed through the coalescence of clots; C) central part of the micrograph, a band with concentration of tubes, oblique section, with thick walls (arrow); in the lower part, in longitudinal section, highlight coalesced clots in columnar arrangements (Gj); D) detail of C with thick walls lined with fringed crystals; E) tubular morphology crowded, in oblique section, resembles arrangements in network with irregular opening and circular tendency; F) Raman spectrum with two peaks indicative of organic matter at 1350 and 1600 cm⁻¹ (arrows).

Goethite also appears in very delicate morphologies that attest to its diagenetic nature. They are: 1) fringes that can reach up to $\sim 2.5 \mu\text{m}$ in length (Figure 6.7D), developed in thick-walled tubular features, perpendicular section view, 2) microcrystals ($\sim 0.5 \mu\text{m}$) that partially fill inner part of thin-walled tubular feature (Figure 6.8AB); 3) set of spheroids (3-5 μm), smooth or segmented, which may clot together to coat cavities (Figure 6.8CD).

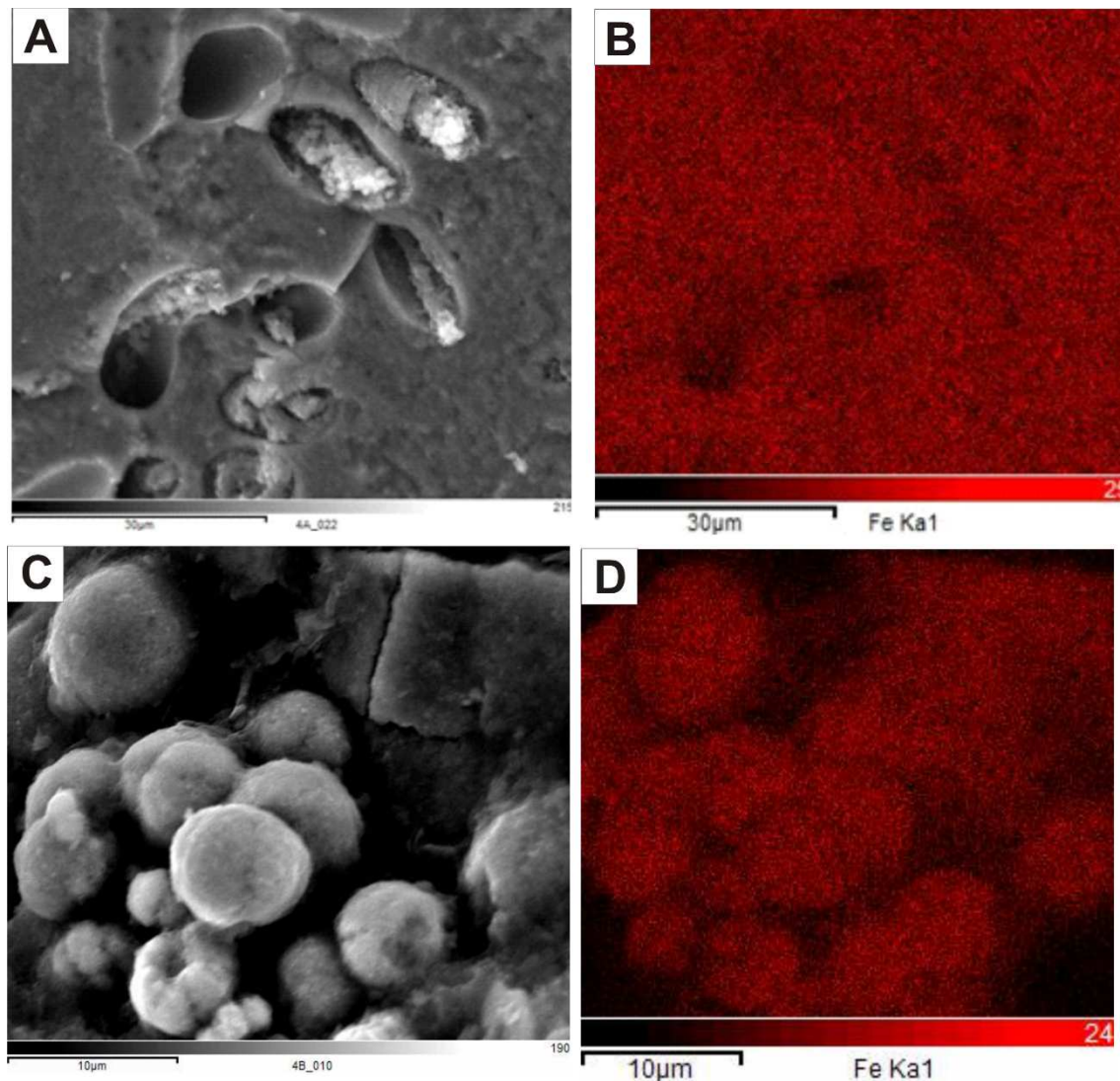


Figure 6.8 - Types of diagenetic goethite. A) partially filled in inner part of the thin-walled tubular feature. B) set of spheroidal, smooth or segmented, which may clot together to coat cavities.

Psilomelane presents morphologies and relationships that allow it to be admitted as a secondary mineral. It occurs in parallel or truncated cavities in relation to goethite lamination, and appears in the fragile crystals: 1) clusters of acicular shapes with diameter $\sim 0.12 \mu\text{m}$ (Figure 6.9AB); 2) agglomerates of cylindrical crystals ($\sim 1 \mu\text{m}$), separated by small cavities, interconnected or not, irregular in size and shape (Figure 6.9 CD); 3) spheroids (100 μm) coated with pyramidal prismatic crystals, which occur individually or connected in various sizes (Figure 6.9 EF).

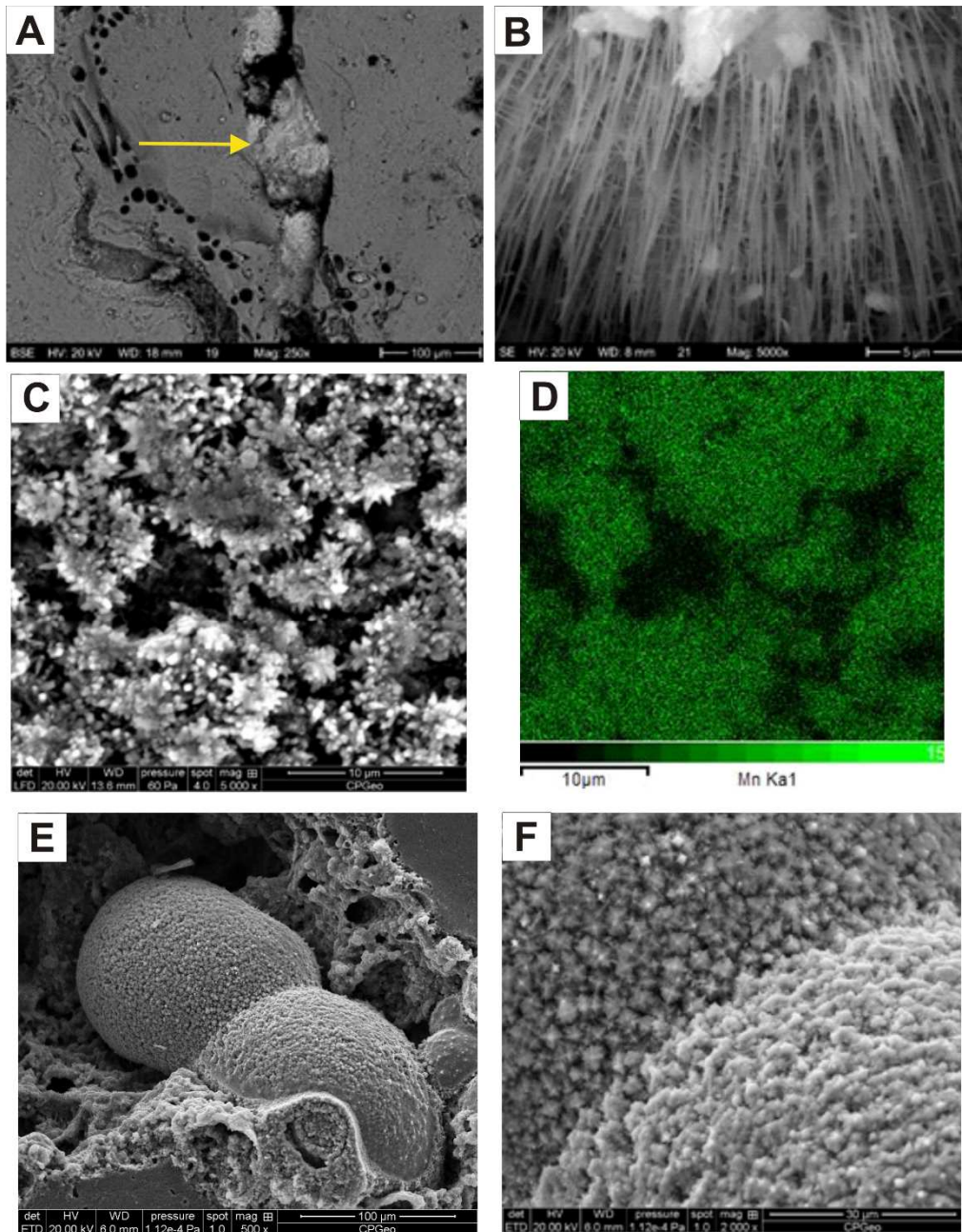


Figure 6.9 - Types of diagenetic psilomelane. A) clusters of acicular shapes (yellow arrow), into the caves of primary goethite. B) detail of A. C) agglomerates of cylindrical crystal, separated by small cavities, irregular in size and shape D) EDS showing domain of Mn. E) spheroids coated connected with other G) detail of F, showing pyramidal prismatic crystals.

Finally, Table 6.2 presents the obtained ages in different aliquots with dates ranging between 100 ± 10 and 600 ± 60 ka, and effective uranium content ($eU=U+0.24Th$) of 4 to 7 ppm. As dates are relatively young, the 10% correction does not affect significantly the result and indicate that the goethite forming the Xingu ironstones has precipitate during the Middle and Late Pleistocene.

Table 6.2: (U-Th-Sm)/He data

	Weight (μg)	$^4\text{He} \pm s$ (nccSTP/g)	U (ppm)	Th (ppm)	Sm (ppm)	eU (ppm)	Th/U	He date $\pm s$ (Ma)
ALC15 11-1	50	143 \pm 1	5,4	4,1	11,2	6	0,8	0,2 \pm 0.02
ALC15-11-A	228	408 \pm 4	4,5	6,5	4,4	6	1,4	0,6 \pm 0.06
ALC15-11-C	94	58 \pm 1	3,6	2,9	7,5	4	0,8	0,1 \pm 0.01
ALC15-11-Et	37	347 \pm 3	3,8	13,6	11,8	7	3,5	0,4 \pm 0.04

Clastic ironstones

Clastic ironstones vary greatly in size, from cobble (maximum = 10 cm in diameter) to sand, and form conglomerates and sandstones cemented by oxide and hydroxide of Fe. These deposits have parallel and cross stratifications. This research deal only conglomeratic sandstones and sandstones.

Conglomeratic sandstones (Figure 6.10A) are predominantly composed of framework grains (80-85%) and goethite cement (15-20%). Framework grains consist of monocrystalline quartz (15-35%), polycrystalline quartz (20-30%) fragments of metamorphic rocks (5-10%), ferruginous-coated grains (15-20%) and intraclasts (1-2%). The monocrystalline quartz have sizes between 0.06 and 0.6 mm, domain of medium sand and moderately sorted, whereas rock fragments and polycrystalline quartz are poorly sorted, with sizes from 0.30 to 15 mm. The coated grains present a wide grain-size variation (0.25 to 5 mm), very poorly selected and feature different types. When have nuclei, they are usually composed predominantly by fragment of metamorphic rocks (Figure 6.10B) and polycrystalline quartz grains. The cortex shows symmetric to asymmetrical laminations. The degree of development of the coating varies greatly, from partially coated (Figure 6.10B) to fully encapsulated, which cortex that reaches 5 mm thickness. Each lamination can shows undulated sometimes crenulated with subtly arranged morphologies (Figure 6.10C). These intrabacinal grains are very heterogeneous and their identification is not trivial, but we considered the dominate presence of the ooids, pisoids and oncoids. The criteria for identification of these coated grains followed standards determined by Tucker (2004). Finally, the other intrabacinal grains are intraclasts composed by fragments of chemical and clastic ironstones with large variation size, from 2 to 15 mm.

The cement, which is predominantly composed of goethite, has a heterogeneous distribution, intergranularly and sometimes partially covering the framework grains (Figure 6.10D). The cement is laminated and non-laminated, in both cases the goethite has a clot appearance. When laminated, the feature is evidenced by variations in color or shade, developing gently wavy, sub-parallel laminae that can form micro columns, sometimes segmented (Figure 6.10D).

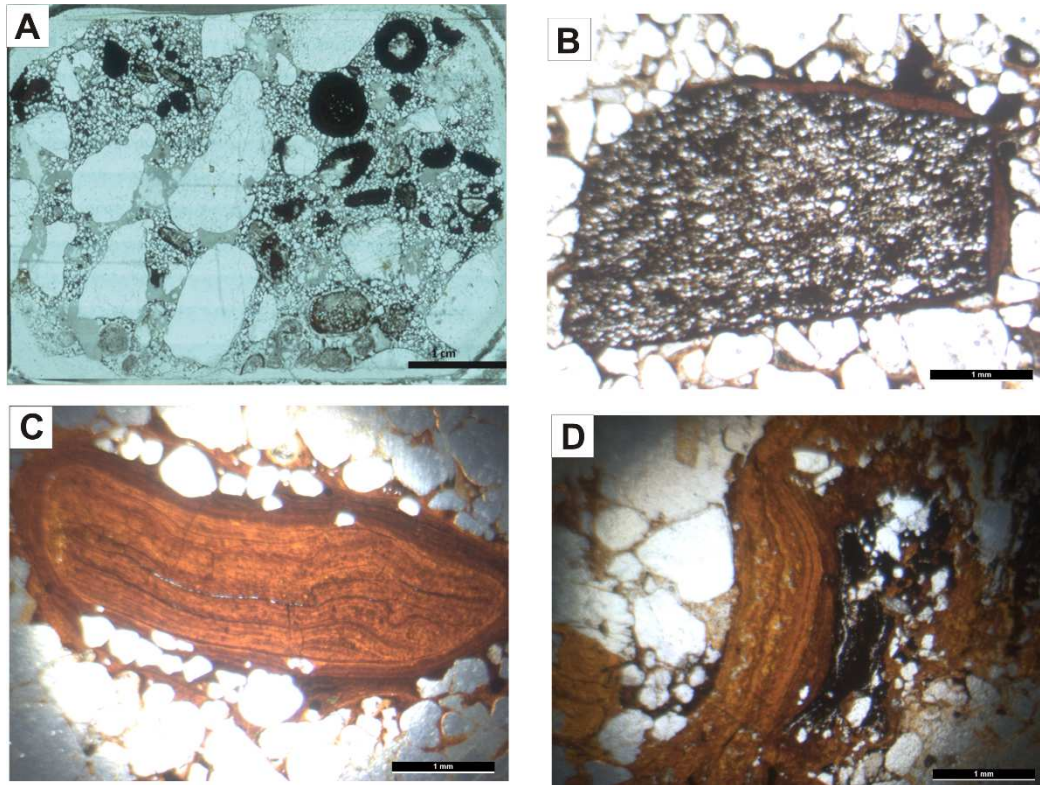


Figure 6.10 - Mineralogical and textured aspects of clastic ironstones A) Micrograph of thin section MO of iron-cemented ironstones composed of quartz, fragments of metamorphic rocks and ferruginous-coated grains. Note that quartz grains vary from fine to medium sand, moderately sorted, while rock fragments range from 0.5 to 5 mm, very poorly sorted and the coated grains reach up to 5 mm; B) Highlight for coated grain with metamorphic rock nucleus partially coating by undeveloped concentric laminae; C) Highlight for coated grain without nucleus with concentric laminae well developed in asymmetric arrangement; D) Highlight for an iron-cemented laminated.

Sandstones are composed of framework grains (80-85%) and cement (15-20%). The framework is composed essentially of monocrystalline quartz, ranging from 0.06 to 0.5 mm in diameter, with moderately sorted in the domain of medium sand. These grains are subangular and, subordinately, rounded. Cement is composed of clots, non-laminated goethite with homogeneous distribution.

In conglomerate sandstones and sandstones predominate loose packing, with grain-no-grain and rarely punctual contact (Figure 6.11), associated lithified aspect support early diagenesis.

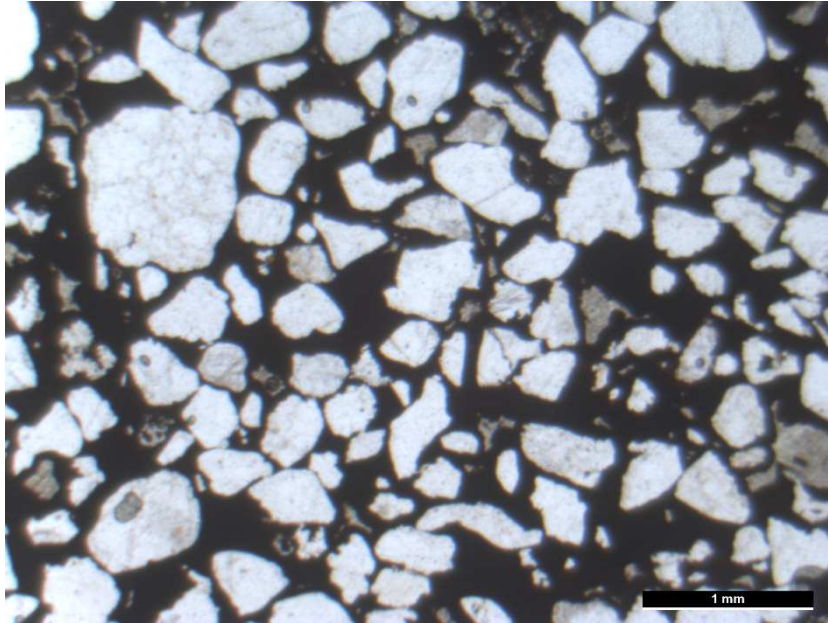


Figure 6.11 - Thin section of iron-cemented sandstone showing loose packing, with grain-to-grain and rarely punctual contact.

6.6 Discussion

The first question about Xingu ironstones is verify if these ferruginous deposits are related or not by laterites, largely documented (p.e. Horbe and Costa, 2005) in eastern Amazonia, including areas drained by the Xingu River watershed. Based our results, the Xingu ironstones have a different mode of occurrence compared to laterites, which are related to paleosols developed in the higher elevation areas compared to the riverbed.

The main morphological character of chemical ironstones is stromatolitic lamination and we adopt the descriptive concept of Semikhatov et al. (1979) that "*Stromatolites can be formed by biogenic processes, abiogenic processes, and combinations of both.*". Following this line, the macro and micro stromatolitic morphologies of the Xingu ironstones could be attributed to several generating processes, such as microbialite, tufa, speleothems and geyserite (eg, Walter, 1976; Semikhatov et al., 1979), but is easy to exclude the three last, as shown below.

Tufas are freshwater carbonates associated with karst areas (Capezzuoli et al., 2014; Ritter et al., 2018); geyserite is composed of opaline silica from hot springs of the geyser system (Walter, 1976); and speleothems, are formed in cave environments (Walter, 1976). Thus, all these types of rocks don't correspond to ironstones of Xingu. Therefore, the possibility of microbialites seems to be the only plausible.

Some micro-scale textures and structures associated with the primary goethite morphologies resemble biogenic features. The evidence of organic origin is the abundance and

frequency of the elongate features attributed to organic filaments for the following reasons: 1) thin or thick walls were identified in all tubes (Figure 6.7AC) that can be interpreted as sheaths; 2) most of the tubes are hollow (Figure 6.7A), when filled they form a morphology of juxtaposed segments that build columns (Figure 6.7B-C); these features can be interpreted as residues of trichome cells (Gallardo et al., 2014) or lumen (Williams et al., 2017); 3) the filaments may be indicative of at least two types of organisms depending on the different types of walls, possibly iron-bacteria; 4) Finally, the identification of organic matter in the tubular morphology confirms be organic filaments (Figure 6.7F). Based on the large presence of organic filaments in the stromatolitic chemical ironstones, we suggested treat microbialites.

Moreover, the observation of enriched levels of quartz cemented by primary goethite (Figures 6.4C) can be interpreted as trapping and binding of benthic microorganisms, common in the construction of microbial mats, where mucilage has the function of protecting the microbial community and also of trapping and retaining the detritic particles present in the sedimentation environment (Noffke et al., 2007). The clots and peloids can be interpreted as EPS and then, as products of biofilms.

In addition, part of the ferriferous-coated grains described in this paper are classified as oncoids (Figure 6.10B-C). The organic linking is evidenced by 1) laminae of cortex are irregularity forming crenulated morphology (Figure 6.10C); 2) poorly sorted of the enveloped grains ranging 0.25 to 5 mm; 3) domain of irregular concentric laminae; and (Figure 6.10B-C) and 4) coatings that exhibit a wide range of variations, from well-developed to insipient (Tucker, 2001; Flugel, 2004). Ferruginous oncoids can be produced under non-photosynthetic microorganism conditions. (Flugel, 2004). Possibly, in our case, the oncoids were produced by iron-bacteria, and according to Konhauser (1998), these microbes are chemosynthetic. The presence of oncoids in clastic ironstones is further evidence that these deposits are microbialites (Flugel, 2004). Moreover, the association between ferruginous stromatolites and oncoids has been widely published (Dahanayake and Krumbein, 1986; Burkhalter, 1995; Mamet et al., 2000; Lowe and Byerly, 2007; Ciobotă et al., 2012; Lazăr et al., 2013; Salama et al., 2012, 2013).

Although the evidences presented support the hypothesis of microbialites, but an assessment is needed available the possibility that organic filaments (bacteria) have been encompassed by Fe inorganic precipitation and not by product of iron-bacteria's bio-mineralization. The widespread occurrence of goethite at the nano and micro scales is suggestive of biogenic processes (Scheiber, 2004; Tournay and Ngwenya, 2014; Nedkov et al., 2016; Novakova et al., 2017). Another favorable point of the bio-mineralization is that the

external molds of the elongate features show coalescence of micrometric clots interpreted as the first goethite precipitate (Figure 6.6A). In addition, irregular and crenulated lamination of goethite (Figure 6.3), associated with rhythmic variation of color and thickness, are suggestive that most of the laminae were bio constructed with different precipitation rates. This fact attest that the deposit is an iron stromatolite. These ferruginous bioconstructions were identified by Schieber & Glamoclija (2007) who observed that iron microbial community produces, nowadays, stromatolitic morphologies in Southern Indiana creek. Another point in favor is the presence of goethite with frequent replacement of Fe by Al, Si and P (Figure 6.5). These impurities are associated with biogenicity (Novakova et al., 2017).

Our research suggests the iron-bacteria that built the Xingu ferruginous deposits. Studies show that these organisms need an oxygenated aqueous environment and near-neutral pH to precipitate the iron (Schultze-Lam et al., 1996). The bacteria is capable to adsorb and concentrate metallic ions -although their concentration was low- and through chemosynthesis bio-induce the mineralization from freshwater environment (Konhauser, 1993).

Currently, the physical and chemical conditions of the “Volta Grande do Xingu” present adequate conditions for the development of this microbial community. Data on this microbiota are absent in the Xingu River, perhaps due to lack of research, but iron-bacterial cells were found in other Amazonian rivers (Konhauser 1993).

Among the problems not yet clarified, the origin of light and dark bands in primary goethite. The cyclical pattern of laminations could be related to the climatic changes in the eastern Amazon and needs a more detailed study. Thus, the potential of the Xingu ironstones for paleoclimatic studies in the Quaternary of eastern Amazonia is very high. So far, the only data obtained is in speleothem, 400 km west of the study area, indicated that in the last 20 ka to the early-mid Holocene, there was an abrupt change from very dry to highly wet conditions on a millennial scale (Cheng et al., 2013).

Finally, we suppose that geometric peculiarity of chemical ironstones, related with presence of several macropores, could condition the formation of niches that provide shelter for the region's endemic fish (Figure 6.2D).

Therefore, the Xingu ironstones are of high scientific and social values. They can record paleoclimatic data over a wide Quaternary period and enable the enhancement of more assertive models of global climate change. Besides, they can serve of clue to search endemic fishes.

6.7 Conclusions

The ironstones of Xingu River are composed by chemical, that include iron-enriched crusts, and clastic, that are iron-cemented sandstones and conglomerates. These lithotypes occur as lenticular and tabular bodies along the river and are interbedding..

Chemical ironstones show cavities morphology and columnar feature, can be called stromatolitic. The main mineral is primary goethite; also appear kaolinite, quartz and psilomelane subordinately, and more strictly, hematite. Besides, part of goethite and whole psilomelano attest to be diagenetic. The color difference among laminae in goethite result in alternated levels of Al, Si or P like impurities. The morphologies of goethite showing abundant filaments with sheaths and remain of microbial trichomes.

Additionally, some coated grains of clastic ironstones are oncoids and the presence of detrital mineral grains within iron-enriched crusts, suggest trapping and binding by microbialites.

Finally, the dating in goethite concludes that this deposit has a great relevance because it is a rare example of a Quaternary freshwater ferruginous microbialite, and that discovery can allow us to advance study in paleoclimatic and paleoenvironmental, with potential to expand the age range of paleoenvironmental reconstructions in eastern Amazonia.

Acknowledgment

This research had the financial support of FAPESP (grant2016/02656-2).MPF thanks CNPq for the Master scholarship. AOS is supported by CNPq (grant 304727/2017-2). Rosella Pinna-Jamme and Frederic Haurine are thanked for their help for the goethite dissolution and ICPMS analysis at GEOPS, France. Finally, Evandro Silva, Fábio Rodrigues, Flávio Machado, Isaac Sayeg and Renato Contessotto are thanked for the support in the labs in University of São Paulo, Brazil.

7 CONCLUSÕES

Os *ironstones* estão predominantemente localizados nos trechos encachoeirados ao longo do leito do Médio Xingu sobre o substrato rochoso arqueano e paleoproterozoico. O estudo concentrou-se no trecho entre o rio Iriri e a cachoeira do Jericoá, próximo a cidade de Altamira, Estado do Pará.

Esta pesquisa utilizou MO, DRX, MEV (ES/BSE) com EDS/MLA, Raman e datação pelo método de U-Th-Sm/He em goethita.

Os *ironstones* do Xingu são químicos e clásticos. Os químicos são as crostas enriquecidas em ferro e os clásticos são os conglomerados, arenitos conglomeráticos e arenitos, todos cimentados por ferro. Os *ironstones* químicos são compostos predominantemente de goethita, e também caulinita, quartzo e subordinadamente, psilomelano e, mais restritamente, hematita. O mapeamento mineralógico por MLA mostra a distribuição dominante da goethita com zonas de concentração de caulinita e quartzo, e restritamente, psilomelano. As concentrações de caulinita e de quartzo são atribuídas ao aprisionamento de grãos detríticos junto a massa de goethita, associado ao *trapping and binding* de micro-organismos bentônicos (ferro-baterias), comuns na construção dos tapetes microbiais.

A feição mais importante dos *ironstones* químicos é a laminação estromatolítica, de natureza fractal, porque é observada nas diversas escalas de trabalho. As lâminas são compostas de goethita e suas espessuras variam desde escala nanométrica até 1 mm. Formam arranjos paralelos a subparalelos, contínuos ou interrompidos por fraturas, com morfologias sinuosas, crenuladas, convolutas, de domos e de colunas. É notável o arranjo repetitivo das lamina de goethita com variações de coloração e espessura, as quais evidenciam mudanças na sua composição mineralógica. Essa variação foi constatada pela substituição do Fe por Al, Si e P na célula deste mineral. Uma hipótese é que a ciclicidade esteja relacionada a variações anuais ou sazonais que causam mudanças na hidroquímica, o que, por sua vez, altera a taxa de precipitação do Fe e também a composição das espécies microbianas.

Outra feição relevante são os grãos envelopados, mal selecionados, presentes nos arenitos conglomeráticos cimentados por ferro, com laminação concêntrica, geralmente assimétrica, classificados como grãos oncolíticos, que ocorrem associados aos microbialitos.

A biogenicidade dos *ironstones* do Xingu é atestada pela riqueza de morfologias de filamentos orgânicos de, pelo menos, dois tipos. O mais comum apresenta formato cilíndrico, com diâmetro de 3 a 10 µm, com bordas arredondadas e paredes delgadas, geralmente ocos, às vezes parcialmente preenchidos por tricomas. O outro conjunto de filamentos apresentam paredes espessas revestidas de cristais em forma de franjas.

Evidências morfológicas e mineralógicas, como a ampla morfologia de grumos em escala nanométrica, os moldes tubulares feito por coalescência de grumos, laminações serem crenuladas e, as impurezas de Fe na goethita, mostraram que a goethita foi produto da quimiossíntese das ferro-bacterias.

Os *ironstones* do Xingu são de idade quaternária, atestado por datações através do método U-Th-Sm/He em goethita com idades entre 100 e 600 ka.

Assim, os depósitos ferruginosos do Xingu são classificados como *ironstones* estromatolíticos, de origem microbialítica em ambiente fluvial, desde o Mesopleistoceno. Representam uma rara ocorrência ferruginosa que registra valiosas informações paleoclimáticas do Quaternário, que auxiliarão na elaboração de modelos mais eficientes acerca das mudanças climáticas globais.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AAI a- Avaliação Ambiental Integrada, 2009, Aproveitamentos Hidrelétricos da Bacia do Rio Xingu. Vol.I. Eletrobrás: São Paulo. 201pp.
- Albuquerque, M.F. dos S., and Horbe, A.M.C., 2016, Mineralogia, geoquímica e evolução da lateritização em Apuí, sudeste do Amazonas: *Brazilian Journal of Geology*, v. 45, p. 569–590, doi:10.1590/2317-488920150030281.
- Allard, T., Gautheron, C., Bressan Riffel, S., Balan, E., Soares, B.F., Pinna-Jamme, R., Derycke, A., Morin, G., Bueno, G.T., and do Nascimento, N., 2018, Combined dating of goethites and kaolinites from ferruginous duricrusts. Deciphering the Late Neogene erosion history of Central Amazonia: *Chemical Geology*, v. 479, p. 136–150, doi:10.1016/j.chemgeo.2018.01.004.
- Anand, R.R., and Paine, M., 2002, Regolith geology of the Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for exploration: *Australian Journal of Earth Sciences*, v. 49, p. 3–143, doi:10.1046/j.1440-0952.2002.00912.x.
- El Aref, M.M.; Mesaed, A.A.; Khalil, M.A.; Salama, W.S., 2006, Microbialite morphostructures and biogenic accretion mechanism of the Eocene ironstones of Gabal Ghorabi mine area, El Bahariya Depression, Western Desert, Egypt: *Egyptian Journal of Geology*, v. 50, p. 59–81.
- Awramik, S.M., and Grey, K., 2005a, Stromatolites: biogenicity, biosignatures, and bioconfusion: v. 5906, p. 59060P, doi:10.1117/12.625556.
- Awramik, S.M., and Grey, K., 2005b, Stromatolites: biogenicity, biosignatures, and bioconfusion: v. 5906, p. 59060P, doi:10.1117/12.625556.
- Bahia, R. B. C.; Faraco, M. T. L.; Monteiro, M. A. S.; Oliveira, M. A. O., 2004, Folha SA.22-Belém, in: *Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo. Sistema de Informações Geográficas. Programa Geologia do Brasil*, edited by: Schobbenhaus, C., Gonçalves, J.H., Santos, J.O.S., Abram, M. B., Leão Neto, R., Matos, G. M. M., Vidotti, R. M., Ramos, M. A. B., and Jesus, J. D. A. de, CPRM, Brasília, CD-ROM.
- Baskar, S., Baskar, R., Lee, N., Kaushik, A., and Theophilus, P.K., 2008, Precipitation of iron in microbial mats of the spring waters of Borra Caves, Vishakapatnam, India: Some geomicrobiological aspects: *Environmental Geology*, v. 56, p. 237–243, doi:10.1007/s00254-007-1159-y.
- Bertassoli, D.J. et al., 2017, The Fate of Carbon in Sediments of the Xingu and Tapajós Clearwater Rivers, Eastern Amazon: *Frontiers in Marine Science*, v. 4, doi:10.3389/fmars.2017.00044.

- Bortnikov, N.S., Novikov, V.M., Boeva, N.M., Gendler, T.S., Zhegallo, E.A., Zhukhlistov, A.P., and Soboleva, S. V., 2014, Biogenic nanogoethite in the weathering crust of the basalts of Vietnam: Crystal morphology and thermal and magnetic properties: *Doklady Earth Sciences*, v. 457, p. 986–990, doi:10.1134/s1028334x14080108.
- Bourman, R.P., and Ollier, C.D., 2002, A critique of the Schellmann definition and classification of “laterite”: *Catena*, v. 47, p. 117–131, doi:10.1016/S0341-8162(01)00178-3.
- Brito, S.Â.D.C., 2008, *Variação espaço-temporal do zooplâncton em diferentes ambientes do médio Rio Xingu-PA: Universidade Federal do Pará*, 83 p.
- Bu, C., Wu, S., Xie, Y., and Zhang, X., 2013, The study of biological soil crusts: Hotspots and prospects: *Clean - Soil, Air, Water*, v. 41, p. 899–906, doi:10.1002/clen.201100675.
- Buick, R., Dunlop, J.S., and Groves, D.I., 1981, Stromatolite recognition in ancient rocks: An appraisal of irregularly laminated structures in an early archaean chert-barite unit from north pole, Western Australia: *Alcheringa*, v. 5, p. 161–181, doi:10.1080/03115518108566999.
- Burkhalter, R.M., 1995, Ooidal ironstones and ferruginous microbialites: origin and relation to sequence stratigraphy (Aalenian and Bajocian, Swiss Jura mountains): *Sedimentology*, v. 42, p. 57–74, doi:10.1111/j.1365-3091.1995.tb01271.x.
- Camargo-Zorro, M.A., 2004, *A comunidade ictica e suas interrelações tróficas como indicadores de integridade biológica na área de influência do projeto hidrelétrico Belo Monte-Rio Xingu, PA: Universidade Federal do Pará*, 191 p.
- Camargo, M., Giarrizzo, T., and Isaac, V., 2004, Review of the geographic distribution of fish fauna of the Xingu River Basin, Brazil: *Ecotropia*, v. 10, p. 123–147.
- Campos-Filho, E.M., Da Costa, J.N.M.N., De Sousa, O.L., and Junqueira, R.G.P., 2013, Mechanized Direct-Seeding of Native Forests in Xingu, Central Brazil: *Journal of Sustainable Forestry*, v. 32, p. 702–727, doi:10.1080/10549811.2013.817341.
- Capezzuoli, E., Gandin, A., and Pedley, M., 2014, Decoding tufa and travertine (fresh water carbonates) in the sedimentary record: The state of the art: *Sedimentology*, v. 61, p. 1–21, doi:10.1111/sed.12075.
- Cheng, H., Sinha, A., Cruz, F.W., Wang, X., Edwards, R.L., D’Horta, F.M., Ribas, C.C., Vuille, M., Stott, L.D., and Auler, A.S., 2013, Climate change patterns in Amazonia and biodiversity: *Nature Communications*, v. 4, doi:10.1038/ncomms2415.
- Ciobotă, V., Salama, W., Tarcea, N., Rösch, P., Aref, M. El, Gaupp, R., and Popp, J., 2012, Identification of minerals and organic materials in Middle Eocene ironstones from the

- Bahariya Depression in the Western Desert of Egypt by means of micro-Raman spectroscopy: *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 43, p. 405–410, doi:10.1002/jrs.3047.
- Costa, M.L., 1991, Geological aspects of the Amazon laterites: *Revista Brasileira de Geociências*, v. 21, p. 146–160, <http://rbg.sbgeo.org.br/index.php/rbg/article/viewFile/365/58>.
- Costa, M.L. da, Cruz, G. da S., Almeida, H.D.F. de, and Poellmann, H., 2014, On the geology, mineralogy and geochemistry of the bauxite-bearing regolith in the lower Amazon basin: Evidence of genetic relationships: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 146, p. 58–74, doi:10.1016/j.gexplo.2014.07.021.
- Cullimore, D.R.; McCann, A.E., 1978, *The Identification, Cultivation and Control of Iron Bacteria in Ground Water*. D. R. Cullimore: Aquatic Microbiology,.
- Dahanayake, K., and Krumbein, W.E., 1986, Microbial structures in oolitic iron formations: *Mineralium Deposita*, v. 21, p. 85–94, doi:10.1007/BF00204266.
- Fitzgerald, D.B., Perez, M.H.S., Sousa, L.M., Gonçalves, A.P., Py-Daniel, L.R., Lujan, N.K., Zuanon, J., Winemiller, K.O., and Lundberg, J.G., 2018a, Diversidade e estrutura das comunidades de peixes que habitam as corredeiras do Rio Xingu : implicações para a conservação diante do desenvolvimento de uma hidrelétrica de grande escala: *Isa*,.
- Fitzgerald, D.B., Sabaj Perez, M.H., Sousa, L.M., Gonçalves, A.P., Rapp Py-Daniel, L., Lujan, N.K., Zuanon, J., Winemiller, K.O., and Lundberg, J.G., 2018b, Diversity and community structure of rapids-dwelling fishes of the Xingu River: Implications for conservation amid large-scale hydroelectric development: *Biological Conservation*, v. 222, p. 104–112, doi:10.1016/j.biocon.2018.04.002.
- Flügel, E., 2004, *Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application* (N. Y. Springer, Ed.): Berlin, 976 p.
- Franco, V. dos S., Souza, E.B. de, Lima, A.M.M. de, Sousa, A.L. de, Pinheiro, A.N., Dias, T.S., and Azevedo, F.M. de, 2018a, Climatologia e previsão hidrológica de cheia sazonal do rio xingu, Altamira-Pa: *Revista Brasileira de Climatologia*, v. 22, p. 1–19.
- Gallardo, V.A., Espinoza, C., Fonseca, A., and Musleh, S., 2014, Las grandes bacterias del Sulfureto de Humboldt: *Gayana (Concepción)*, v. 77, p. 136–170, doi:10.4067/s0717-65382013000200008.
- Gan, M.A; Kousky V.E; Ropelewski, C.F., 2004, The South America Monsoon circulation and its relationship to rainfall over west-central Brazil: *Journal of Climate*, v. 17, p. 47–66, doi:10.1175/1520-0442(2004)017<0047:TSAMCA>2.0.CO;2.
- García-Hidalgo, J.F., Elorza, J., Gil-Gil, J., Herrero, J.M., and Segura, M., 2018, Evidence of

- synsedimentary microbial activity and iron deposition in ferruginous crusts of the Late Cenomanian Utrillas Formation (Iberian Basin, central Spain): *Sedimentary Geology*, v. 364, p. 24–41, doi:10.1016/j.sedgeo.2017.12.002.
- Ghiorse, W.C., 1984, *Biology of Iron- and Manganese-Depositing Bacteria*: *Nature*, v. 38, p. 515–50.
- Ghosh, S., Guchhait, S.K., and Hu, X.-F., 2015, Characterization and evolution of primary and secondary laterites in northwestern Bengal Basin, West Bengal, India: *Journal of Palaeogeography*, v. 4, p. 203–230, doi:10.3724/sp.j.1261.2015.00074.
- Grotzinger, J.P., and Knoll, A.H., 2002, STROMATOLITES IN PRECAMBRIAN CARBONATES: Evolutionary Mileposts or Environmental Dipsticks? *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 27, p. 313–358, doi:10.1146/annurev.earth.27.1.313.
- Hamade, T., Raiswell, R., Morris, R.C., Southam, G., Canfield, D.E., Konhauser, K.O., and Grant Ferris, F., 2002, Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formations? *Geology*, v. 30, p. 1079, doi:10.1130/0091-7613(2002)030<1079:cbhftp>2.0.co;2.
- Horbe, A. M.C.; Costa, M.L., 2005, Lateritic crusts and related soils in eastern Brazilian Amazonia: *Geoderma*, v. 126, p. 225–239, doi:10.1016/j.geoderma.2004.09.011.
- Horbe, A., 2015, Idades paleomagnéticas de crostas lateríticas da Amazônia / Paleomagnetic ages of lateritic crusts in Amazonia Some of the authors of this publication are also working on these related projects :
- van Houten, F.B., 1992, Review of cenozoic ooidal ironstones: *Sedimentary Geology*, v. 78, p. 101–110, doi:10.1016/0037-0738(92)90115-8.
- IBGE - Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística, 1978, Mapa Temático, elaborado pelo Departamento de Recursos Naturais e Estudos Ambientais - Escala 1: 5.000.000, Rio de Janeiro, s.d.
- Kimberley, M.M., 1978, Paleoenvironmental classification of iron formations: *Economic Geology*, v. 73, p. 215–229, doi:10.2113/gsecongeo.73.2.215.
- King, L.C., 1956. A geomorfologia do Brasil oriental. *Rev. Bras. Geogr.* 18 (2), 147–266.
- Klein, C., 2005, Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin: *American Mineralogist*, v. 90, p. 1473–1499, doi:10.2138/am.2005.1871.
- Knoll, A.H., and Semikhatov, M.A., 2007, The Genesis and Time Distribution of Two Distinctive Proterozoic Stromatolite Microstructures: *Palaios*, v. 13, p. 408, doi:10.2307/3515471.

- Konhauser, K., 1998, Diversity of iron mineralization: *Earth-Science Reviews*, v. 43, p. 91–121.
- Konhauser, K., 2006, *Introduction to Geomicrobiology* (C. Oxford, Ed.): Maldon, Blackwell Publishing, 425 p.
- Krumbein, W.E., 1983, Stromatolites—the challenge of a term in space and time: *Developments in Precambrian Geology*, v. 7, p. 385–423, doi:10.1016/S0166-2635(08)70257-3.
- Latrubesse, E.M., Stevaux, J.C., and Sinha, R., 2005, Tropical rivers: *Geomorphology*, v. 70, p. 187–206, doi:10.1016/j.geomorph.2005.02.005.
- Lazăr, I., Grădinaru, M., and Petrescu, L., 2013, Ferruginous microstromatolites related to Middle Jurassic condensed sequences and hardgrounds (Bucegi Mountains, Southern Carpathians, Romania): *Facies*, v. 59, p. 359–390, doi:10.1007/s10347-012-0313-5.
- Liu, X., Wang, Q., Zhang, Q., Feng, Y., and Cai, S., 2012, Mineralogical characteristics of the superlarge Quaternary bauxite deposits in Jingxi and Debao counties, western Guangxi, China: *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 52, p. 53–62, doi:10.1016/j.jseae.2012.02.011.
- Lowe, D.R., and Byerly, G.R., 2007, Ironstone bodies of the Barberton greenstone belt, South Africa: Products of a Cenozoic hydrological system, not Archean hydrothermal vents! *Bulletin of the Geological Society of America*, v. 119, p. 65–87, doi:10.1130/B25997.1.
- Lucas, Y., Montes, C.R., Mounier, S., Loustau Cazalet, M., Ishida, D., Achard, R., Garnier, C., Coulomb, B., and Melfi, A.J., 2012, Biogeochemistry of an Amazonian podzol-ferralsol soil system with white kaolin: *Biogeosciences*, v. 9, p. 3705–3720, doi:10.5194/bg-9-3705-2012.
- Mamet, B., De Ridder, C., Boulvain, F., Gillan, D., and Pre, A., 2000, Iron bacterial and fungal mats, Bajocian stratotype (Mid-Jurassic, northern Normandy, France): *Sedimentary Geology*, v. 137, p. 107–126.
- Mendes, M., Lobato, L.M., Kunzmann, M., Halverson, G.P., and Rosière, C.A., 2017, Iron isotope and REE+Y composition of the Cauê banded iron formation and related iron ores of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil: *Mineralium Deposita*, v. 52, p. 159–180, doi:10.1007/s00126-016-0649-9.
- Monteiro, H.S., Vasconcelos, P.M., Farley, K.A., Spier, C.A., and Mello, C.L., 2014, (U-Th)/He geochronology of goethite and the origin and evolution of cangas: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 131, p. 267–289, doi:10.1016/j.gca.2014.01.036.
- Morelli, M.M., 2010, *Avaliação Energética e Emergética de Usina Hidrelétrica – Estudo de Caso: Complexo Hidrelétrico de Belo Monte - Rio Xingu.*: Universidade de Campinas,

140 p.

- MPEG, 2002, Diagnóstico da vegetação e da flora da área de estudo da Usina Hidrelétrica de Belo Monte, Estado do Pará. Belém: Convênio MCT-MPEG/ELETRONORTE, Relatório Técnico. 171 p.
- Nedkov, I., Slavov, L., Angelova, R., Blagoev, B., Kovacheva, D., Abrashev, M. V., Iliev, M., and Groudeva, V., 2016, Biogenic nanosized iron oxides obtained from cultivation of iron bacteria from the genus *Leptothrix*: *Journal of Biological Physics*, v. 42, p. 587–600, doi:10.1007/s10867-016-9426-3.
- Noffke, N., Gerdes, G., Klenke, T., and Krumbein, W.E., 2007, Microbially Induced Sedimentary Structures: A New Category within the Classification of Primary Sedimentary Structures: *Journal of Sedimentary Research*, v. 71, p. 649–656, doi:10.1306/2dc4095d-0e47-11d7-8643000102c1865d.
- Novakova, A.A., Dolzhikova, A. V., Novikov, V.M., Boeva, N.M., and Zhegallo, E.A., 2017, Comparative analysis of the structural and morphological features of biogenic and synthesized goethite nanoparticles: *Crystallography Reports*, v. 62, p. 971–975, doi:10.1134/s1063774517060189.
- Peryt, T.M., 1983, *Coated Grains* (Springer-Verlag, Ed.): Berlin New York, 655 p.
- Piacentini, T., Vasconcelos, P.M., and Farley, K.A., 2013, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ constraints on the age and thermal history of the Urucum Neoproterozoic banded iron-formation, Brazil: *Precambrian Research*, v. 228, p. 48–62, doi:10.1016/j.precamres.2013.01.002.
- Ribeiro da Luz, B., and Crowley, J.K., 2012, Morphological and chemical evidence of stromatolitic deposits in the 2.75Ga Carajás banded iron formation, Brazil: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 355–356, p. 60–72, doi:10.1016/j.epsl.2012.08.028.
- Ritter, S.M., Isenbeck-Schröter, M., Schröder-Ritzrau, A., Scholz, C., Rheinberger, S., Höfle, B., and Frank, N., 2018, Trace element partitioning in fluvial tufa reveals variable portions of biologically influenced calcite precipitation: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 225, p. 176–191, doi:10.1016/j.gca.2018.01.027.
- Rossetti, D.F., 2004, Paleosurfaces from northeastern Amazonia as a key for reconstructing paleolandscapes and understanding weathering products: *Sedimentary Geology*, v. 169, p. 151–174, doi:10.1016/j.sedgeo.2004.05.003.
- Rossetti, D.F., Bezerra, F.H.R., and Dominguez, J.M.L., 2013, Late oligocene-miocene transgressions along the equatorial and eastern margins of brazil: *Earth-Science Reviews*, v. 123, p. 87–112, doi:10.1016/j.earscirev.2013.04.005.
- Salama, W., El Aref, M.M., and Gaupp, R., 2013, Mineral evolution and processes of

- ferruginous microbialite accretion - an example from the Middle Eocene stromatolitic and ooidal ironstones of the Bahariya Depression, Western Desert, Egypt: *Geobiology*, v. 11, p. 15–28, doi:10.1111/gbi.12011.
- Salama, W., El Aref, M., and Gaupp, R., 2012, Mineralogical and geochemical investigations of the Middle Eocene ironstones, El Bahariya Depression, Western Desert, Egypt: *Gondwana Research*, v. 22, p. 717–736, doi:10.1016/j.gr.2011.11.011.
- Santos, C.A. dos, Lima, A.M.M. de, Serrão, E.A. de O., Farias, M.H.C.S., Wanzeler, R.T.S., and Araujo, I.B. de, 2016, Modelo de previsão fluviométrica para o rio Xingu na cidade de Altamira – PA: *Revista Internacional de Ciências*, v. 6, p. 230–243, doi:10.12957/ric.2016.24829.
- Sawakuchi, A.O. et al., 2015, The Volta Grande do Xingu: Reconstruction of past environments and forecasting of future scenarios of a unique Amazonian fluvial landscape: *Scientific Drilling*, v. 20, p. 21–32, doi:10.5194/sd-20-21-2015.
- Scheiber, J., 2004, Groundwater-Fed Iron-Rich Microbial Mats in a Freshwater Creek: Growth Cycles and Fossilization Potential of Microbial Features: , p. 1369, <http://www.indiana.edu/~sepm04/PDF/LPSC-2004a-1369.pdf>.
- Schieber, J., and Glamoclija, M., 2007, Microbial mats built by iron bacteria: a modern example from southern Indiana: *Atlas of microbial mat features preserved within the clastic rock record*, v. 8, p. 233–244.
- Semikhatov, S.M.; Gebelein, C.D.; Cloud, P.; Awramik, S.M.; Benmore, W.C., 1979, Stromatolite morphogenesis - progress and problems: *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 16, p. 992–1015.
- Sherman, G.D., 1949, Factors Influencing the Development of Lateritic and Laterite Soils in the Hawaiian Islands: *Pacific Science*, v. 3, p. 307–314, <http://hdl.handle.net/10125/8940>.
- Shuster, D.L., Vasconcelos, P.M., Heim, J.A., and Farley, K.A., 2005, Weathering geochronology by (U-Th)/He dating of goethite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, p. 659–673, doi:10.1016/j.gca.2004.07.028.
- Sioli, H., 1984, *The Amazon: Limnology and Landscape Ecology of a Mighty Tropical River and its Basin* (Kluwer Academic Publishers, Ed.): Dordrecht [Netherlands] Boston, W. Junk Hingham, MA, USA, 763 p.
- Sivarajasingham, S., Alexander, L.T., Cady, J.G., and Cline, M.G., 1807, *Laterite s.:*
- Tourney, J., and Ngwenya, B.T., 2014, The role of bacterial extracellular polymeric substances in geomicrobiology: *Chemical Geology*, v. 386, p. 115–132, doi:10.1016/j.chemgeo.2014.08.011.

- Tucker, M.E., 2001, *Sedimentary petrology : an introduction to the origin of sedimentary rocks* (B. Oxford, Ed.): 262 p.
- Tundisi, J. et al., 2015, Limnological and ecological methods: approaches, and sampling strategies for middle Xingu River in the area of influence of future Belo Monte Power Plant: *Brazilian Journal of Biology*, v. 75, p. 16–29, doi:10.1590/1519-6984.03614bm.
- Vasconcelos, P.M., Heim, J.A., Farley, K.A., Monteiro, H., and Waltenberg, K., 2013, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and $(\text{U-Th})/\text{He} - 4\text{He}/3\text{He}$ geochronology of landscape evolution and channel iron deposit genesis at Lynn Peak, Western Australia: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 117, p. 283–312, doi:10.1016/j.gca.2013.03.037.
- Walter, M.R., 1976, *Stromatolites* (Elsevier Scientific Pub., Ed.): Amsterdam, New York, 790 p.
- Williams, A.J., Alpers, C.N., Sumner, D.Y., and Campbell, K.M., 2017, Filamentous Hydrous Ferric Oxide Biosignatures in a Pipeline Carrying Acid Mine Drainage at Iron Mountain Mine, California: *Geomicrobiology Journal*, v. 34, p. 193–206, doi:10.1080/01490451.2016.1155679.
- Young, T.P., 2008, *Phanerozoic ironstones: an introduction and review*: Geological Society, London, Special Publications, v. 46, p. ix–xxv, doi:10.1144/gsl.sp.1989.046.01.02.
- Vasquez, M.L. (org); Rosa-Costa, L.T. (org), 2008, *Geologia e recursos minerais do estado do Pará : texto explicativo do mapa geológico e de recursos minerais do estado do Pará : escala 1:1.000.000*. Belém, CPRM, 2008. 1 CD-Rom. Programa geologia do Brasil. Integração, atualização e difusão de dados da geologia do Brasil. Mapas geológicos estaduais escala 1:1.000.000. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais.