



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

CRISTIAN DAVID USMA CUERVO

**GEOQUÍMICA E COMPORTAMENTO ISOTÓPICO (C, O, Cr e Sr) DE ROCHAS
NEOPROTEROZOICAS DO TERRENO CACHOEIRINHA – SALGUEIRO,
PERNAMBUCO, NE DO BRASIL**

Recife

2023

CRISTIAN DAVID USMA CUERVO

**GOEQUÍMICA E COMPORTAMENTO ISOTÓPICO (C, O, Cr e Sr) DE ROCHAS
NEOPROTEROZOICAS DO TERRENO CACHOEIRINHA – SALGUEIRO,
PERNAMBUCO, NE DO BRASIL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Geociências.

Área de Concentração: Geoquímica, Geofísica e Evolução Crustal

Orientador: Prof. Alcides Nobrega Sial

Coorientadora: Profa. Valderez Pinto Ferreira

Recife

2023

U86

Usma Cuervo, Cristian David.

Geoquímica e comportamento isotópico (C, O, Cr e Sr) de rochas neoproterozoicas do terreno Cachoeirinha – Salgueiro, Pernambuco, NE do Brasil / Cristian David Usma Cuervo, 2023.

101 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Alcides Nobrega Sial.

Coorientadora: Profa. Dra. Valderez Pinto Ferreira.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Recife, 2023.

Inclui referências.

1. Geociências. 2. Grupo Cachoeirinha. 3. Provincia Borborema. 4. Criogeniano–Ediacarano. 5. Químioestratigrafia. 6. Paleoredox. I. Sial, Alcides Nobrega (Orientador). II. Ferreira, Valderez Pinto (Coorientadora). III. Título.

CRISTIAN DAVID USMA CUERVO

**GEOQUÍMICA E COMPORTAMENTO ISOTÓPICO (C, O, Cr e Sr) DE ROCHAS
NEOPROTEROZOICAS DO TERRENO CACHOEIRINHA – SALGUEIRO,
PERNAMBUCO, NE DO BRASIL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Geociências da Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para a obtenção do título de
Doutor(a) em Geociências. Área de Concentração:
Geoquímica, Geofísica e Evolução Crustal

Aprovada em: 08/03/2023

BANCA EXAMINADORA

Dra. Anelise Losangela Bertotti (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Pro. Claudio Gaucher Pepe
Universidad de la República (Uruguai)

Dr. Claudio Riccomini (Examinador Externo)
Universidade de São Paulo

Dr. José Antonio Barbosa (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Dra. Valderez Pinto Ferreira (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

RESUMO

O Grupo Cachoeirinha, de idade Neoproterozoica, é caracterizado litologicamente por uma sequência metaturbidítica, intercalada com rochas metavulcânicas e outras de precipitação química significativos como carbonatos e formações ferríferas bandadas (BIF) depositados numa bacia marinha. Duas unidades compõem o Grupo Cachoeirinha, a Formação Serra Olho d'Água basal e a Formação Santana dos Garrotes sobreposta. As distribuições de elementos terras raras permitiram identificar frações componentes detríticos e autigênicos dos carbonatos e BIF estudados das formações do Grupo Cachoeirinha. Carbonatos associados com depósitos metaconglomeráticos da Formação Serra Olho d'Água, exibem valores negativos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ entre -2,83‰ e -0,71‰ comumente associados a períodos glaciais. Os valores das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,70776 e 0,70862 considerados primários, permitem correlacionar os carbonatos da Formação Serra Olho d'Água com depósitos glaciais do Criogeniano, a idade U-Pb máxima de deposição em zircões detríticos desta formação data de 880 ± 8 Ma. Os carbonatos da Formação Serra Olho d'Água com valores positivos de anomalia Ce/Ce* e razões Y/Ho entre 26 e 30, são associados com depósitos de ambientes transicionais costeiros de mar restrito com baixos níveis de oxigenação. A Formação Santana dos Garrotes contém carbonatos associados a BIF com valores positivos de $\delta^{13}\text{C}$ entre 3,1 e 5,5‰ indicativos de períodos mais quentes interglaciais. Os valores das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,70792 até 0,70956 dos carbonatos são consideradas primárias e compatíveis com a máxima idade de deposição de 630–610 Ma U-Pb em zircões detríticos, indicando o início do Ediacarano. Valores positivamente fracionados de $\delta^{53}\text{Cr}$ de 0.15 até 1.04‰ em carbonatos e BIF indicam intemperismo oxidativo na área de origem. As anomalias negativas de Ce/Ce* nos carbonatos sugerem condições predominantemente oxigenadas, enquanto positive- or non-anomalias de Ce/Ce* nos BIF indicam deficiência de oxigênio em um ambiente mais profundo. Estas interpretações são consistentes com os valores de enriquecimento dos elementos traço sensíveis ao redox, como Cr, U, Th e Mo, que não apresentaram enriquecimento nos carbonatos e são relativamente enriquecidos nos BIF, com valores da razão $\text{Mo}_{\text{EF}}/\text{U}_{\text{EF}}$ acima de 6,8. Elementos traço sensíveis ao redox não apresentaram enriquecimento nos carbonatos, mas sim nos BIF, indicando um ambiente marinho raso e predominantemente oxigenado para a deposição dos carbonatos da Formação Santana dos Garrotes. Os carbonatos da Formação Santana dos Garrotes associados a BIF, exibem valores positivos de $\delta^{13}\text{C}$ entre 3,1 e 5,5‰ correspondentes a períodos mais quentes

interglaciais. Os valores das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,70792 até 0,70956 dos carbonatos são consideradas primárias e compatíveis com a máxima idade de deposição de 630–610 Ma U-Pb em zircões detríticos, indicando o início do Ediacarano como idade dos carbonatos da Formação Santana dos Garrotes. Os valores $\delta^{53}\text{Cr}$ positivamente fracionados de 0.15 até 1.04‰ em carbonatos e BIF da Formação Santana dos Garrotes são indicadores de intemperismo oxidativo na área de origem e comuns para esta idade. Os valores de Ce/Ce^* são predominantemente negativos nos carbonatos, enquanto que, para os BIF, as anomalias de Ce/Ce^* são positivas. Estas anomalias sugerem condições de precipitação de águas oxigenadas durante a deposição dos carbonatos da Formação Santa dos Garrotes. Já no acúmulo de BIF, as condições foram de deficiência de oxigênio em um ambiente mais profundo, logo abaixo da redoxclina. Esta interpretação está suportada pelas concentrações de elementos traço sensíveis ao redox como Cr, U, Th e Mo, os quais não apresentaram enriquecimento nos carbonatos e são relativamente enriquecidos nos BIF com valores da razão $\text{Mo}_{\text{EF}}/\text{U}_{\text{EF}}$ acima de 6,8. Considerando os valores das razões anteriores, pode se interpretar que a deposição dos carbonatos da Formação Santana dos Garrotes foi em ambiente marinho raso e sob condição predominantemente oxigenada. Para os BIF, a ausência de componentes glaciogênicos, a associação com carbonatos, a falta de anomalia positiva de Eu, além dos valores positivo de $\delta^{53}\text{Cr}$, permitiram classificar os BIF como do tipo Superior, similar com outras formações de ferro depositados no Brasil e outros lugares durante o Ediacarano. O diferenciado comportamento geoquímico dos depósitos das formações Serra Olho d'Água e Santana dos Garrotes, permite inferir que o Grupo Cachoerinha registra a evolução de uma bacia marinha restrita a uma bacia de mar aberto, com águas estratificadas e oxigenadas do Criogeniano para o início do Ediacarano.

Palavras-chave: Grupo Cachoerinha; Província Borborema; Criogeniano–Ediacarano; Químioestratigrafia; Paleoredox.

ABSTRACT

The Neoproterozoic Cachoeirinha Group is characterized by a metaturbiditic sequence with intercalations of metavolcanic rocks and chemical precipitates as carbonates and banded iron formations (BIF) deposited in a marine basin. Two units compose the Cachoeirinha Group, the basal Serra Olho d'Água Formation and the Santana dos Garrotes Formation overlying. Rare earth element patterns allow the identification of chemogenic and detrital (terrigenous) components in the carbonates and BIF studied from the formations of the Cachoeirinha Group. Carbonates associated to metaconglomerates of the Serra Olho d'Água Formation, display negative values of $\delta^{13}\text{C}$ between -2.83‰ and -0.71‰ commonly related to glacial periods. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values between 0.70776 and 0.70862 considered pristine, lead to correlate the carbonates of Serra Olho d'Água Formation with glacial Cryogenian deposits, the maximum U-Pb age in detrital zircons of this formation date as 880 ± 8 Ma. The Serra Olho d'Água Formation carbonates show positive Ce/Ce* anomaly and Y/Ho ratios between 26 and 30, these values could be related to deposits from shore transitional environments of a restricted sea with low oxygenation levels. The carbonates from the Santana dos Garrote Formation associated to BIF, exhibit positive $\delta^{13}\text{C}$ values between +3.1 and + 5.5‰, which could be related to more warm interglacial periods. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between 0.70792 and 0.70956 are considered primary and compatible with the U–Pb maximum depositional ages of 630–610 Ma indicating that the carbonates from the Santana dos Garrotes Formation are from the early Ediacaran. The positive fractionated $\delta^{53}\text{Cr}$ from 0.15 to 1.04‰ of carbonates and BIF are indicative of oxidative weathering in the source area and are common values for this age. The Ce/Ce* anomalies are predominantly negative for the carbonates, whereas the BIF shows positive anomalies, these anomalies suggest precipitation conditions of oxygenated waters for the carbonates and the accumulation of BIF under oxygen-deficient conditions in a deeper environment just below the redoxcline. This interpretation is reinforced by the redox-sensitive trace elements as Cr, U, Th and Mo, which do not display enrichment in carbonates and are relatively enriched in BIF with $\text{Mo}_{\text{EF}}/\text{U}_{\text{EF}}$ values > 6.8 . Considering the above mentioned, it could be interpreted that the deposition of the Santana dos Garrotes Formation carbonates was in a shallow marine environment under predominant oxygenated conditions. As for the BIF, a lack of glacial features, association with carbonates, lack of a positive Eu anomaly, and positive $\delta^{53}\text{Cr}$ values allow to assign them to the Superior type, similar to other Neoproterozoic iron formations in Brazil and elsewhere.

during the Ediacaran. The differentiated geochemical behavior of the Serra Olho d'Água and Santana dos Garrotes formations deposits, allow to infer that the Cachoeirinha Group records the evolution of a restricted marine basin to an open sea and more oxygenated basin from Cryogenian to early Ediacaran.

Keywords: Cachoeirinha Group; Borborema Province; Cryogenian–Ediacaran; Chemostratigraphy; Paleoredox.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1.	OBJETIVOS.....	11
1.1.1.	Objetivo geral	11
1.1.2.	Objetivos específicos.....	11
2	GEOLOGIA REGIONAL	12
3	MÉTODOS.....	17
3.1.	ELEMENTOS MAIORES	18
3.2.	ANÁLISES DE ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO	18
3.3.	CROMATOGRAFIA LIQUIDA POR IONIZAÇÃO E ESPECTROMETRIA DE MASSA	19
3.3.1.	Cromatografia líquida por ionização	19
3.3.2.	Isótopos de Cromo.....	21
3.3.3.	Análises da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	23
3.3.4.	Análises das concentrações de C e S	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1.	ARTIGO I.....	24
4.2.	ARTIGO II	25
4.3.	GEOQUÍMICA DE FERROS BANDADOS DA FORMAÇÃO SANTANA DOS GARROTES LOCALIDADE SALGUEIRO.....	68
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	77
	REFERÊNCIAS	79
	APÊNDICE A - ARTIGO PUBLICADO NA JOURNAL OF SOUTH AMERICAN EARTH SCIENCES	85

1 INTRODUÇÃO

A Era Neoproterozoica (1000–538,8 Ma, Linnemann et al., 2019) é um importante período de tempo na história da Terra, marcada por uma mudança fundamental no estado redox da sua superfície (CANFIELD; POULTON; NARBONNE, 2007; FREI et al., 2009; SHIELDS-ZHOU; OCH, 2011). Glaciações globais ou *Snowball Earth*, se estenderam até as regiões paleoequatoriais desde início do Criogeniano (~720 Ma) (SHIELDS-ZHOU; OCH, 2011). Os eventos de glaciação foram seguidos pela oxigenação dos oceanos e diversificação da vida com alto consumo de energia e demanda de O₂, o que sugere a possível ligação entre glaciação e evolução (RAUB; KIRSCHVINK, 2008).

Sedimentos marinhos precipitados como carbonatos, formações de ferro bandado (BIF), chert e fosfatos fornecem evidências importantes para a evolução complexa do sistema terrestre atmosfera-hidrosfera-litosfera-biosfera. A deposição de BIF requer o aumento significativo de oxigênio livre e a oxidação de Fe ferroso, o que sugere que a precipitação de Fe ocorreu na interface entre águas rasas oxigenadas e águas de ressurgência ricas em Fe (CLOUD, 1983; PLANAVSKY et al., 2010; ZINK; SCHOENBERG; STAUBWASSER, 2010). Os carbonatos marinhos refletem a influência da composição isotópica de carbono que entra no sistema oceano-atmosfera a partir do manto, o fracionamento médio entre o reservatório de carbono inorgânico dissolvido (DIC) e a matéria orgânica (OM) soterrada com sedimentos marinhos ($\Delta^{13}\text{C}$) e, portanto, removida do oceano (KUMP; ARTHUR, 1999).

Não há método geoquímico que possa ser usado para medir diretamente a concentração de O₂ dos oceanos e atmosfera antigos (CAMPBELL; SQUIRE, 2010; PLANAVSKY et al., 2010). Como consequência, as mudanças nos níveis de oxigênio da atmosfera proterozoica devem ser inferidas a partir das mudanças na abundância de minerais/elementos sensíveis ao redox (e.g. óxidos e sulfatos, concentrações de Ti, Ni, Cu, Ga, Rb, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, Hf, Ta, Th, Cr, U, V, Mo e REE), associadas à variações de isótopos estáveis (C, S, N, Cr, Fe, Mo, Ce). Nas composições das rochas sedimentares, os metais de transição representam elementos-traço (excluindo o Fe), e muitos destes apresentam variações do estado de oxidação e solubilidade como função do estado redox do ambiente deposicional. Estudos da gradação redox óxico-subóxico-anóxico em ambientes marinhos antigos rastreiam as distribuições relativas dos agentes oxidantes de acordo a processos deposicionais e biogeoquímicos. Vários metais-traço tendem a ser mais solúveis sob condições oxidantes e menos solúveis sob condições redutoras (TRIBOVILLARD et al., 2006). É por isto que metais-traço são úteis como proxies paleoredox.

Os ciclos biogeoquímicos dos metais-traço nos sistemas naturais são muitas vezes acompanhados por fracionamento isotópico devido aos processos redox (WIEDERHOLD, 2015). Metais de transição, para os quais variações significativas na composição dos seus isótopos estáveis em materiais naturais têm sido demonstradas incluem Cr, Fe, Mo, Ce, Ag, Ni, Cu, entre outros.

O uso de isótopos estáveis de Cr em BIF e carbonatos para rastrear a presença de Cr (VI) nos oceanos pré-cambrianos, fornecem uma imagem promissora da história de oxigenação do sistema atmosfera-hidrosfera da Terra (FREI et al., 2009, 2011; FREI; POLAT, 2013). O comportamento geoquímico do Cr é altamente sensível ao estado redox do ambiente de superfície, dados os processos de intemperismo oxidante que produzem a forma hexavalente oxidada [Cr (VI)], esta oxidação do cromo trivalente reduzido [Cr (III)] na Terra é acompanhada por um fracionamento isotópico levando ao enriquecimento da forma hexavalente móvel no isótopo mais pesado (ZINK; SCHOENBERG; STAUBWASSER, 2010). Assim, o sistema de isótopos de Cr tem o potencial de melhorar a compreensão dos regimes de intemperismo oxidante e da oxigenação oceânica durante o Neoproterozoico.

O Grupo Cachoeirinha de idade neoproterozoica é constituído litologicamente por metapelitos–metapsamitos, intercalados com rochas vulcânicas e precipitados químicos significativos, como carbonatos e formações ferríferas bandadas (BIF) (MEDEIROS; JARDIM DE SÀ, 2009) depositados em uma bacia marinha (BRITO NEVES; VAN SCHMUS; COSTA CAMPOS NETO, 2018; CAXITO et al., 2020). Os depósitos sedimentares/precipitados químicos do Grupo Cachoeirinha, carecem de estudos geoquímicos que permitam entender a natureza da fonte dos sedimentos e as condições ambientais locais de deposição, questões cruciais no entendimento do arcabouço regional das bacias marinhas do oeste de Gondwana durante o Neoproterozoico e a sua correlação global. Os depósitos de carbonatos e BIF constituem o objetivo da presente pesquisa, como evidências das mudanças geoquímicas devidas aos diferentes processos geológicos: vulcanismo, evolução na oxigenação do sistema atmosfera-hidrosfera, mudanças climáticas, condições redox, bioprodutividade, estabilidade hídrica, entre outros. A aplicação da geoquímica de elementos terras raras, de elementos traços, além de diferentes sistemas isotópicos ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{53}\text{Cr}$) como proxies das condições dos sistemas naturais permitirá avaliar as mudanças biogeoquímicas marinhas da Bacia Cachoeirinha e a sua correlação global.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

A presente pesquisa objetivou realizar diferentes técnicas analíticas de geoquímica de sistemas de isótopos estáveis não tradicionais de Cr associados à isótopos tradicionais como C e O, além de elementos terras raras e outros elementos-traço com o fim de avaliar o comportamento geoquímico de BIF e carbonatos do Grupo Cachoeirinha. A partir destes proxies, visa-se interpretar as condições paleoambientais durante sua deposição (estado redox da interface atmosfera-litosfera e do corpo aquático, condições climáticas). O sistema isotópico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ também foi analisado, permitindo posicionar relativamente os estratos do Grupo Cachoeirinha na cronoestratigrafia internacional e assim associar sua assinatura geoquímica a eventos geológicos regionais e globais.

1.1.2. Objetivos específicos

- Fazer levantamento de perfis estratigráficos de depósitos quimiogênicos de ferro e carbonatos;
- Preparação laboratorial do material coletado;
- Analisar espectrometricamente a composição química de elementos maiores, menores e traços, elementos de terras raras e isótopos de C, O, Cr e Sr;
- Interpretar condições paleoambientais de deposição dos estratos carbonáticos e BIF do Grupo Cachoeirinha a partir de suas assinaturas geoquímicas;
- Correlacionar regional e/ou globalmente os eventos geológicos registrados pelas rochas carbonáticas e BIF do Grupo Cachoeirinha.

2 GEOLOGIA REGIONAL

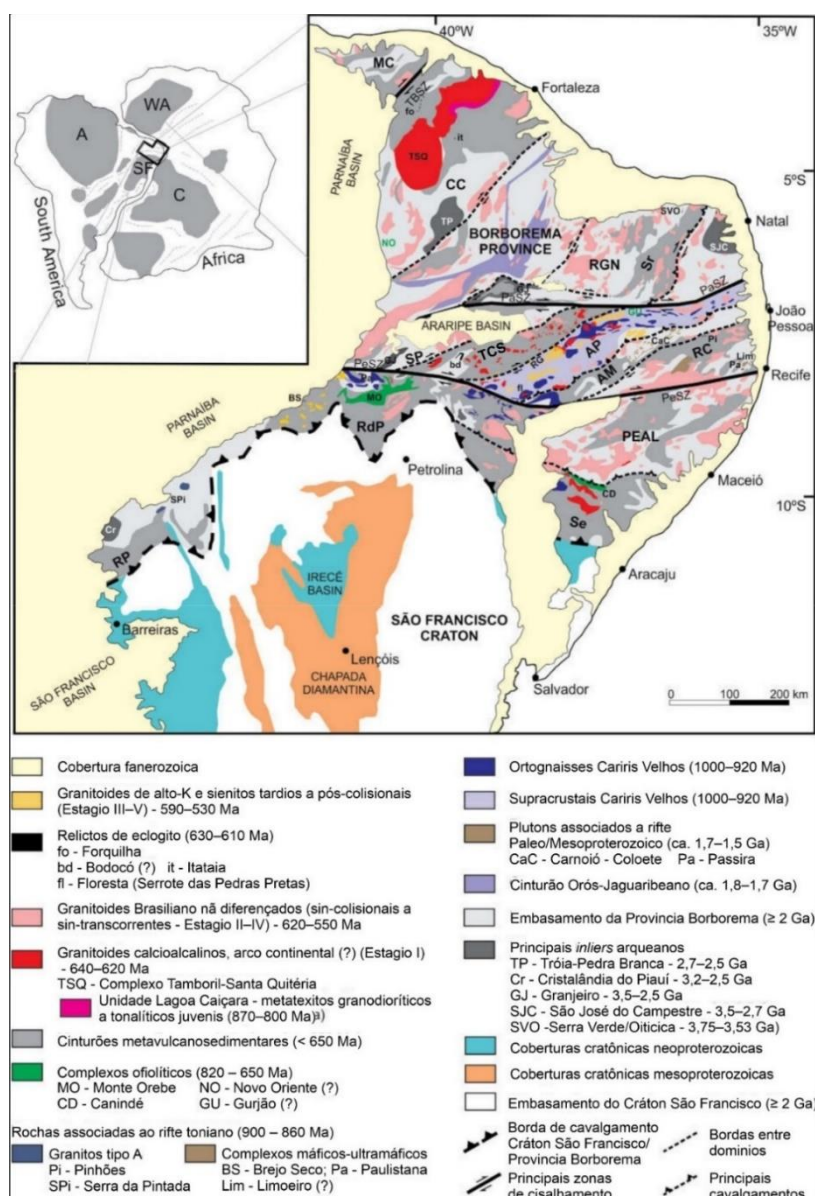
O Grupo Cachoeirinha da Província Borborema, Nordeste do Brasil, é conformado por rochas supracrustais sin-orogênicas, que registram um mar epicontinental em conexão com o oeste de Camarões, África, separando blocos paleocontinentais durante o Neoproterozoico (CAXITO et al., 2020). A Província Borborema (PB) representa um conjunto de cinturões de dobramentos orogênicos com mais de 380.000 km² no Nordeste de Brasil, desenvolvidos durante a orogenia Brasileiro-Panafricana na conformação do Oeste de Gondwana. A PB é dividida em três grandes zonas tectônicas ou subprovíncias: Domínio Zona Norte, Domínio Zona Transversal e Domínio Zona Sul, e subdivididas em vários terrenos cujos limites correspondem principalmente à zonas de cisalhamento transcorrentes (Figura 1) (ALMEIDA et al., 1981; BRITO NEVES, 1983; BRITO NEVES; SANTOS; VAN SCHMUS, 2000; DOS SANTOS; DE BRITO NEVES, 1984; SÁ et al., 1992; SANTOS et al., 2000).

O Domínio Zona Transversal registra a justaposição de terrenos através de dois ciclos orogênicos, um mais antigo, de idade Greenville, chamado de Cariris Velhos (1,1-0,95 Ga, Esteniano-Toniano), e outro mais jovem, de idade Brasileiro-Panafricana (0,75-0,54 Ga, Criogeniano–Ediacarano) (SANTOS; MEDEIROS, 1999). Cinco terrenos e um subterreno alongados e limitados por falhas com direção NE foram identificados, baseados em parâmetros geoquímicos, estruturas principais, contrastes estratigráficos, geocronologia e anomalias geofísicas (BRITO NEVES; SANTOS; VAN SCHMUS, 2000; BRITO NEVES et al., 1995; BRITO NEVES; FUCK, 2014; DOS SANTOS, 1996; FERREIRA; SIAL; JARDIM DE SÁ, 1998; FERREIRA; SIAL; PIMENTEL, 2004; SANTOS; MEDEIROS, 1999; SIAL; FERREIRA, 2015; VAN SCHMUS; KOZUCH; DE BRITO NEVES, 2011). De leste a oeste, estes terrenos são referidos como: Rio Capibaribe (RC), Alto Moxotó (AM), Alto Pajéu (AP), Riacho Gravatá (RG) e Cachoeirinha-Salgueiro mesmo que (CS, Piancó-Alto Brígida) (Figura 1).

O Terreno Cachoeirinha-Salgueiro (TCS) corresponde a um cinturão de dobramentos neoproterozoico (SIAL, 1984), constituído predominantemente por metaturbiditos e mais raramente metavulcânicas, mármores e formações ferríferas de fácies xisto verde de grau baixo a intermediário atribuídos ao Grupo Cachoeirinha depositado numa bacia

contracional nos períodos Criogeniano–Ediacarano (SANTOS; MEDEIROS, 1999). Este terreno é conhecido também como Piancó-Alto Brígida (BRITO NEVES et al., 1995; SANTOS; MEDEIROS, 1999), seu limite ESE com o Terreno Alto Pajeú é representado pela Zona de Cisalhamento Serra do Caboclo que apresenta anomalias aeromagnéticas atingindo de 6 – 16 km de profundidade (MEDEIROS; MEDEIROS; JARDIM DE SÁ, 2011).

Figura 1 - Principais características geológicas da Província Borborema. Domínios e subdomínios (terrenos): RP - Rio Preto, RdP – Riacho do Pontal, Se - Sergipano, PEAL - Pernambuco–Alagoas, RC - Rio Capibaribe, AM - Alto Moxotó, AP - Alto Pajeú, RG - Riacho Gravatá.



Fonte: modificada de Caxito et al., 2020.

O termo Grupo Cachoeirinha foi introduzido por BARBOSA (1970) constituindo junto com o Grupo Salgueiro uma faixa transicional de metamorfismo regional (BRITO NEVES; VAN SCHMUS; COSTA CAMPOS NETO, 2018). De acordo com (CAMPOS NETO et al.(1994), o Grupo Cachoeirinha corresponde a uma sequência turbidítica de baixo grau metamórfico, na qual predominam metapelitos e ocorrem também metagrauvacas e metaconglomerados associados a formações ferríferas bandadas, além de rochas metavulcânicas ácidas e intermediárias, metatufos e piroclásticas (CPRM, 2001). O conjunto de metaconglomerados polimíticos, metagrauvacas, metarenitos e quartzitos, foi denominando informalmente como Sequência Serra Olho d'Água por GOMES, (1998), conformando a unidade basal do Grupo Cachoeirinha, embora Bittar (1999) posicionou-a como unidade superior sobrepondo à Sequência Santana dos Garrotes predominantemente pelítica (CPRM, 2001). Baseado em Bittar (1999), Campos Neto, Bittar e Brito Neves (1994), Medeiros e Jardim De Sá (2009) propõem a formalização das unidades Sequência Santana dos Garrotes e Sequência Serra Olho d'Água na categoria de formações basal e superior, respetivamente, do Grupo Cachoeirinha. De acordo com a CPRM (2001), a Formação Serra Olho d'Água de amplitude restrita, corresponde à unidade basal e a Formação Santana dos Garrotes, de maior extensão e englobando parte da porção metassedimentar de fácies anfibolito do Grupo Salgueiro de BARBOSA (1970), corresponde a unidade superior do Grupo Cachoeirinha (Figura 2). Esta última distribuição estratigráfica foi corroborada por MARULANDA (2013) com a obtenção de idades de 880 Ma em zircões detríticos da Formação Serra Olho D'Água.

A Formação Serra Olho d'Água aflora seguindo a direção da Zona de Cisalhamento Serra do Caboclo ao sudeste, constituída por metaconglomerados que gradam para metarenitos e metapelitos interdigitados para o contato com a Formação Santana dos Garrote que aflora ao noroeste (MEDEIROS; JARDIM DE SÁ, 2009).

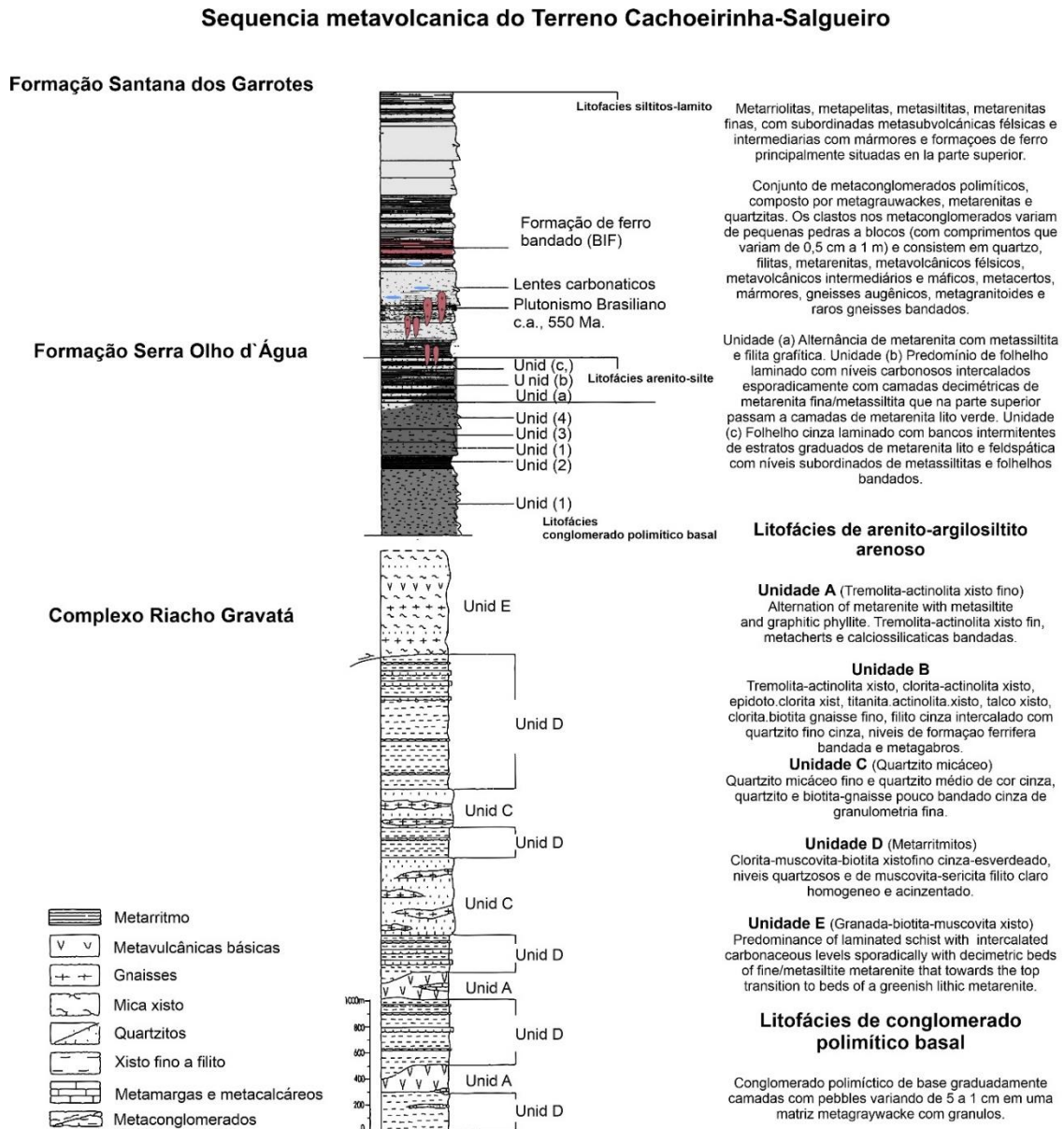
Os metaconglomerados polimíticos/polimodais, corresponde a depósitos turbidíticos proximais. Os clastos dos metaconglomerados variam de seixos a matacões (comprimento maior variando de 0,5 cm a 1 m), de quartzo, filitos, metarenito, metavulcânicas félsicas, metavulcânicas intermediárias e máficas, metachert, mármore, auge gnaisses, metagranitóides e raros gnaisses bandados. Esta assembléia identifica o Complexo Riacho Gravata como área fonte desta unidade, (Medeiros e Jardim de Sá). A Formação Santana dos Garrotes é constituída por metarritimitos, metapelitos,

metasiltitos, metarenitos finos predominantes, com raras metasubvulcânicas félsicas e metavulcânicas intermediárias na porção inferior, e metavulcânicas félsicas posicionadas principalmente no topo (MEDEIROS; JARDIM DE SÁ, 2009). Segundo Medeiros; Jardim De Sá (2009), formações de ferro bandadas (BIF) e mármore ocorrem numa posição estratigraficamente intermediária na Formação Santana do Garrotes. Com zircões detríticos mais jovens de idade Criogeniano (ca. 650 Ma) (DE BRITO NEVES; DA COSTA CAMPOS NETO, 2016; VAN SCHMUS; KOZUCH; DE BRITO NEVES, 2011) e as intercalações de metavulcânicas félsicas datadas por U/Pb em zircão a ca. 630–610 Ma (CAXITO et al., 2019; DE BRITO NEVES et al., 2016; KOZUCH, 2003; MEDEIROS, 2004; VAN SCHMUS; KOZUCH; DE BRITO NEVES, 2011), a Formação Santana dos Garrotes corresponde a unidade superior do Grupo Cachoeirinha. Plútons ediacaranos pré-, sin- e pós-colisionais são conspícuos na região, granitoides característicos de magmatismo cálcio-alcálico Tipo Conceição de 650–620 Ma e cálcio-alcálicos de alto K Tipo Itaporanga de 590–540 Ma (DE BRITO NEVES et al., 2016; GUIMARÃES et al., 2004; SIAL; FERREIRA, 2015). Segundo CAXITO et al. (2021), as metagrauvacas da Formação Santana dos Garrotes correspondem a sistemas turbidíticos depositados em uma bacia associada ao sistema de arco Conceição. As rochas vulcânicas e vulcanoclásticas do Grupo Cachoeirinha representam os pulsos ígneos que atingiram a superfície como extrusões e foram retrabalhados ao longo dos sistemas turbidíticos (CAXITO et al., 2021). Segundo Caxito et al. (2020), os depósitos do Grupo Cachoeirinha correspondem a um oceano interno restrito tipo *seaway*, ligado ao oeste de Camarões e que provavelmente separou os antigos blocos paleocontinentais Borborema Norte/Benino-Nigeriano e Alto Pajeú-Alto Moxoto-Rio Capibaribe-Pernambuco-Alagoas/Adamawa-Yade durante o Neoproterozoico.

O grau de metamorfismo do Grupo Cachoeirinha é essencialmente da fácies xisto verde inferior a médio, com paragêneses que indicam temperaturas mais elevadas atribuídas ao metamorfismo de contato causado pela intrusão de granitoides brasileiros (MEDEIROS, 2004). Duas fases de deformação dúctil de idade brasileira afetaram o Grupo Cachoeirinha e outras unidades mais antigas (p. ex. Complexo Riacho Gravatá); a primeira fase (D1) é associada a uma tectônica contracional (dobras recumbentes e empurrões) com convergência para NW e, a segunda fase (D2), a cisalhamentos oblíquos dextrais, de regime transpressional (MEDEIROS, 2004; MEDEIROS; JARDIM DE SÁ,

2009).

Figura 2 - Relações estratigráficas do Grupo Cachoeirinha na sua região tipo



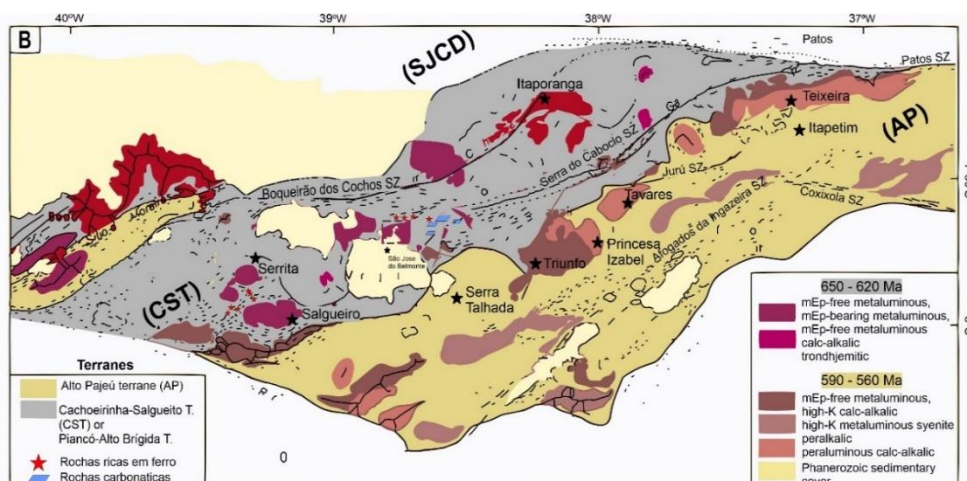
Fonte: modificada de Medeiros; Jardim de Sá, 2009; Bittar, 1999.

3 METODOS

O material utilizado foi coletado de doze perfis estratigráficos, amostrando depósitos quimiogênicos de ferro e carbonatos localizados nas periferias das cidades de São Jose de Belmonte e Salgueiro, Estado de Pernambuco (Figura 3). Os perfis estratigráficos foram levantados nas Formações Serra Olho d'Água e Santana dos Garrotes. Na Formação Serra Olho d'Água foram analisadas quimicamente sete amostras de carbonato, enquanto que na Formação Santana dos Garrotes, 14 amostras de carbonato e 58 amostras de rochas ricas em ferro. Os perfis estratigráficos abrangem mais de 116 m de estratos das formações de estudo, seguindo uma orientação geral NE/SW. Fragmentos de rochas inalteradas foram cuidadosamente escolhidos para evitar contaminação por intemperismo e/ou materiais de veios de alteração pós-deposicional.

As análises químicas foram realizadas em dois laboratórios com padrões internacionais. Os óxidos maiores (wt%) e alguns elementos menores e análises de isótopos estáveis de Carbono e Oxigênio foram realizadas no Núcleo de Estudos Geoquímicos e Laboratório de Isótopos Estáveis (NEG-LABISE) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, Brasil. As técnicas analíticas de preparação e separações cromatográficas de íons e separação de isótopos de Cromio, Cádmi e Estrôncio foram realizadas em um laboratório limpo Classe 1000 no Departamento de Geociências e Gerenciamento de Recursos Naturais (IGN) da Universidade de Copenhague (UCPH), Copenhague, Dinamarca.

Figura 3 - Mapa geológico mostrando os pontos de coleta de amostras carbonáticas e ferríferas no Terreno Cachoeirinha – Salgueiro nas proximidades das cidades de Serrita e São Jose do Belmonte PE.



Fonte: modificada de Medeiros; Sial e Ferreira et al., 2015.

3.1. ELEMENTOS MAIORES

Para analisar as concentrações de óxidos de maiores (porcentagem em peso, wt. %) cada amostra foi pulverizada em moinho orbital de tungstênio e secada no forno. Um grama de cada amostra seca foi aquecido em um forno mufla a 1000 °C por 2 h para determinar perda ao fogo. Outra fração de amostra seca foi fundida usando tetraborato de lítio e fluoreto de lítio para fundição de carbonato. As análises químicas de rocha fundida foram feitas usando o Espectrômetro de Fluorescências de Raio-X Rigaku ZSX Primus II X-Ray, instalado no NEG-LABISE, UFPE. A calibração da curva foi preparada por análises de material internacional de referência (IPT 35, IPT 44, IPT 48, GPOS301, Si-2/GPOS 302, KH e SDO-3 para rochas carbonáticas). As incertezas analíticas são geralmente inferiores a 5%.

3.2. ANÁLISES DE ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO

Cada amostra foi examinada para selecionar a porção fresca, e furada para obtenção de pó usando uma broca de tungstênio de 1 mm, evitando fraturas, porções recristalizadas e zonas intemperadas. A extração do gás de CO₂ da amostra pulverizada foi feita em linha de alto vacuum logo depois de reagir em ácido ortofosfórico 100% a 25 °C durante um dia (três dias de reação para amostras dolomíticas). O CO₂ liberado foi analisado após limpeza criogênica em um espectrômetro de massa VG Isogas de Análise de Razão de Isótopos Estáveis (SIRA) II de dupla entrada e coletor triplo instalado no NEG-LABISE, UFPE. Os resultados são apresentados em notação δ per mil (‰) em relação ao padrão *Vienna Pee Dee Belemnite* (VPDB). As incertezas das medições de isótopos foram menores que 0,1 ‰ para carbono e 0,2 ‰ para oxigênio, com base em múltiplas análises do padrão interno de laboratório, o *Borborema Skarn Calcite* (BSC) que foi calibrado contra NBS-18, NBS-19 e NBS-20, e tem valor de $\delta^{18}\text{O}$ de -11,3 ‰ PDB e $\delta^{13}\text{C}$ de +8,6 ‰ PDB. A precisão externa baseada nas medições multiplex do padrão de NBS-19 foi melhor que 0.1 ‰ para carbono e oxigênio (SIAL; KARHU; FERREIRA, 2010).

3.3. CROMATOGRAFIA LIQUIDA POR IONIZAÇÃO E ESPECTROMETRIA DE MASSA

Análises de cromatografia líquida por ionização e espectrometria de massas foram realizadas nos laboratórios de geoquímica do Serviço Geológico da Dinamarca e Groenlândia (GEUS) e do Departamento de Geociências e Gerenciamento de Recursos Naturais (IGN) da Universidade de Copenhague (UCPH), Copenhague, Dinamarca. Duas preparações de amostras para análises de cromatografia por ionização e preparação para espectrometria de isótopos de Cr foram aplicadas em algumas amostras da presente dissertação. As preparações diferem na forma de dissolver as amostras para análises químioanalíticas. A primeira técnica usa HCl 6N como agente de digestão de amostras carbonáticas e ricas em ferro da Formação Santana dos Garrotes. Os resultados obtidos desta técnica estão publicados e discutidos em Usma et al. (2021) (ver Artigo I). A segunda preparação (resultados preliminares) usa como agente de digestão uma solução de HCl-HNO₃-HF 65% para análises cromatográficas e uma solução 0,5 M HNO₃ + 0,01 M HF para análises espectrométricas em carbonatos. As rochas ricas em ferro foram diluídas em HNO₃ 65% concentrado para as análises cromatográficas e espectrométricas de isótopos de Cr. As informações obtidas desta preparação incluem material inédito, rochas carbonáticas coletadas da Formação Serra Olho d'Água e rochas ferríferas da Formação Santana dos Garrotes assim como o material discutido no Artigo I.

3.3.1. Cromatografia líquida por ionização

Análises quantitativas e semiquantitativas da concentração de elementos maiores e traços que variam de Li até U foram analisadas por ICP-MS (*Inductively Couple Plasma Mass Spectrometry*) via solução. Para cada análise foram usados 10 g de amostra pulverizada (tamanho de grão < 100 µm) digerida em HCl-HNO₃-HF 65% concentrado seguindo os procedimentos padrões de Kalsbeek e Frei (2006). A amostra contida na fase líquida foi centrifugada, pipetada e levada para tubo de Teflon pré-limpo. A solução foi evaporada e redissolvida em 0,5 M HNO₃ + 0,01 M HF para ser analisadas no ICP-MS Perkin Elmer Elan 6100 DRC Quadrupol do Laboratório de

Geoquímica do GEUS. As análises foram calibradas seguindo o padrão internacional BHVO-2, com uma precisão média de 1–10 % para as análises para elementos terras raras (ETR), Ti, Ni, Cu, Ga, Rb, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, Hf, Ta, Th, U e Mo, enquanto 10–20% é para Sc, V, Co, e de 20–30 % e para Pb, todos dentro do erro dos valores certificados para BHVO-2. As análises de ferro foram normalizadas usando o padrão internacional de Ferro (IF-G; formação de ferro da faixa Isua, Oeste da Groenlândia) usada como amostra de controle interno e para os carbonatos com o padrão internacional de geoquímica J-DOL, dolomita del Serviço Geológico de Japão (Split

Isótopos de Cádmio

As metodologias usadas para análises de isótopos de Cádmio foram aplicadas em vinte e oito amostras de carbonatos coletadas nas formações Serra Olho d'Água e Santana dos Garrotes. Na separação do Cd dos carbonatos, foi usado 1 – 2 g de amostra pulverizada dependendo das concentrações de Cd resultantes das análises de cromatografia líquida. A digestão dos carbonatos foi feita em tubo de centrífuga de 50 ml usando uma solução mista de 0,5 M HNO₃/0,2 M HBr em uma proporção de 40 ml de solução de ácido misturado junto com 400 µl de padrão ¹⁰⁶Cd/¹⁰⁸Cd *double spike* e 1 g de amostra. As amostras foram homogeneizadas e centrifugadas por 11 minutos num ciclo de 4000 rpm.

A separação e purificação do Cd dos carbonatos foram preparados em duas etapas. A primeira etapa foi a montagem das colunas de separação com 0,45 ml de resina de troca aniônica BioRad AG1-X8 (porosidade 100–200) dissolvida em HCl 6 M. A resina da coluna foi limpa alternando água ultra purificada com o sistema Milli-Rho-Milli-Q (18 MΩ MilliQ™) e solução 1 M HNO₃ e finalmente foi equilibrada com ácido nítrico-hidrobromídrico. Adicionada à solução contendo a amostra, as amostras foram filtradas com uma mistura leve de 3 ml de ácido nítrico e 4 ml de ácido bromídrico na razão (0,5 M HNO₃/0,03 M HBr) para purificar o Cd. A lavagem das amostras foi feita com 1 ml de HCl 1 N antes da coleta da fração de Cd com HNO₃ 0,25 M em beaker de Teflon. A solução foi finalmente evaporada em uma chapa quente a 125 °C.

Para a segunda etapa, as colunas foram preparadas com 200 µl de resina de troca

aniônica BioRad AG1-X8 (porosidade 100–200) diluída em HCl 6 M. Posteriormente a coluna foi lavada com água ultra purificada 18 M Ω MilliQ™ e com HNO₃ 1M consecutivamente. A fração do Cd purificada na primeira etapa foi redissolvida em uma mistura em solução de 0,5 ml de ácido nítrico e ácido bromídrico e colocada na coluna. As colunas foram filtradas e equilibradas com uma mistura em solução de ácido nítrico e ácido bromídrico. A amostra redissolvida foi adicionada na coluna, e subsequentemente a coluna foi lavada com 1 ml de ácido nítrico e ácido bromídrico em solução, e finalmente a amostra foi coletada lavando a coluna com 3 ml de HNO₃ 0,25 M. A solução com o conteúdo de Cd foi levada para evaporação em uma chapa quente a 125 °C. Finalmente os resíduos prontos foram levados para os filamentos do espectrômetro.

As amostras com Cd foram carregadas diretamente nos filamentos de Re em uma mistura de ácido silícico e ácido fosfórico 1 M na proporção 8:1:1. As soluções carregadas nos filamentos foram evaporadas a 1 ampere e aquecidas a 1,3 ampere, finalmente as razões de isótopos de Cd foram medidas em um espectrômetro de ionização termal (TIMS) Phoenix IsotopX/ GV IsoProbe-T no laboratório de geoquímica do IGN-UCPH.

3.3.2. Isótopos de Cromo

Para as análises de isótopos de Cromo, as amostras foram pulverizadas em moinho de ágata minimizando contaminantes metálicos. Para obter 1 μ g de Cr do separado final, 50 g de cada amostra foram digeridas seguindo o procedimento de ataque com HF-HNO₃ 65% junto com 400 μ l de padrão ⁵⁰Cr–⁵⁴Cr *double spike*. A amostra digerida foi centrifugada e a fase líquida transferida para um beaker de Teflon previamente limpo e levada para secagem a 125 °C em chapa quente. Secas as amostras, foram redissolvidas em 1 ml de água régia garantindo a homogeneização da amostra com o *spike* e levada a secado novamente. O Cr foi separado e concentrado em duas etapas de coluna cromatográfica, sendo uma coluna de separação iônica e outra coluna de separação catiônica. Para este procedimento, as amostras foram redissolvidas em 1 ml de HCl 6 N e filtrada através de colunas de troca aniônico (BioRad) carregadas com resina aniônica Dowex AG 1 $\times$ 8 pré-limpa (porosidade

100–200, pré-condicionada com HCl 6 M). Outros 5 ml de HCl 6 N foram adicionados e o HCl 6 N da eluição foi coletado e levado para secagem em chapa quente a 125 °C. Para a coluna cromatográfica aniônica, as amostras foram redissolvidas em 20 ml HCl 0,1 N dopado com 0.5 ml de uma solução de 1 M de persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈) como agente oxidante. Para garantir a oxidação completa do Cr (III) para Cr (IV), a solução da amostra foi levada para ferver por 1 h a 125 °C. A solução de amostra resfriada foi filtrada novamente através de colunas de resina de troca aniônico cromatográfica (BioRad) carregadas com resina aniônica Dowex AG 1 × 8 pré-limpa (porosidade 100–200, pré-condicionada com HCl 0,1 M). Para remover a matriz, foram usados 10 ml de HCl 0,2 N, logo 2 ml de HCl 2 N e finalmente 5 ml de água deionizada H₂O (MQ) passadas através das colunas antes de ser coletado o Cr por redução com 6 ml HNO₃ 2 N dotado com 0.3 µl de H₂O₂ 5%. A amostra coletada foi levada para secagem a 125°C por uma noite. Para a separação por coluna cromatográfica catiônica, as amostras contendo Cr produto do procedimento de troca aniônico foram redissolvidas em 2,4 ml de HCl 0,5 M. Esta solução foi passada por coluna catiônica carregada com 2 ml de resina catiônica Dowex AG50W-X8 (porosidade 200–400, pré-condicionada com HCl 0,5 M) previamente limpa. O Cr foi liberado da solução com 8 ml de HCl 0,5 M e a coleta levada novamente para secagem a 125 °C antes de ser carregada para análise isotópica no espectrômetro de massa por ionização termal (TIMS). As medições de isótopos de Cr foram realizadas no IGN-UCPH num TIMS Phoenix IsotopX/GV IsoProbe T equipado com multicoletor Faraday. Estes foram usados para coleta simultânea dos quatro isótopos de Cromo (⁵⁰Cr⁺, ⁵²Cr⁺, ⁵³Cr⁺, ⁵⁴Cr⁺) e das massas de ⁴⁹Ti⁺, ⁵¹V⁺ e ⁵⁶Fe⁺ como monitores das interferências nas respectivas massas de Cr. Separado o Cr, cada amostra foi carregada nos filamentos de Re desgaseificados usando uma mistura de 1µl de H₃PO₄ 0,5 N, 2,5 µl de ácido silícico e 0,5 µl de H₃BO₃ 0,5 N como solução de carregamento. As temperaturas do filamento variam entre 1050–1250 °C e as intensidades dos feixes de ⁵²Cr foram mantidas em 0,5 ou 1 V. Duas corridas de 120 ciclos foram executadas para cada amostra. As composições isotópicas de δ⁵³Cr das amostras foram determinadas como média das análises repetidas e são denotadas em per mil (‰) ± desvio padrão duplo (2σ) em relação ao material de referência padrão internacional NIST SRM 979, relatado como $\delta^{53}\text{Cr} (\text{‰}) = ((^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}_{\text{amostra}})/(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}_{\text{NIST SRM 979}}) - 1) \times 1000$. Nos casos em que os erros de 2σ estavam abaixo da reprodutibilidade externa de 2σ do NIST SRM 979 de 0,09‰, empregamos e atribuímos esse erro de

reprodutibilidade externa às respectivas análises.

3.3.3. Análises da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

As preparações e medições de isótopos de Sr em amostras de carbonato foram feitas no laboratório de geoquímica da Universidade de Copenhague. As amostras foram dissolvidas usando 0.5 HNO₃ conforme procedimento padrão. As soluções foram secadas e re-dissolvidas em HNO₃ 3 M e subsequentemente filtradas em ≈ 120 μl de resina Sr *Saetersyre* 20% $\leq \text{KONC} < 65\%$ p/p. 50 μg do padrão NBS-987 Sr deram $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} R^2 = 0,710236 \pm 0,000010$ ($n = 12, 2\sigma$) foram adicionadas. Finalmente, as amostras foram secadas e carregadas para ser medidas no Espectrômetro de Massa de Ionização Térmica IsotopX/GV IsoProbeT (TIMS) a 1250–1300 °C no modo de coleta múltipla dinâmica.

3.3.4. Análises das concentrações de C e S

Para as análises de concentração total de Carbono e Enxofre foram usados 200 mg de amostra pulverizada e misturada com 700 mg de acelerador de ferro (Gmbh Retsh-Allee 1-5 42781 Hann-Germany) e 1500 mg de volfrâmio tungstênio 90220 ELTRA (Gmbh Retsh-Allee) suficiente para detectar de forma confiável concentrações de 1 ppm a 100%. Finalmente, as medições de concentração de C - S foram realizadas na ELEMENTRAC CS-d ELTRA do laboratório de geoquímica do IGN-UCPH. As análises estão calibradas com padrão internacional J-DO-1 Dolomite do *Geological survey of Japan* (Split 3 Position 72 1 – 1 – 3 Higashi, Yatabe, Iboraki 305 Japão, e FER-1 e FER-2 do CANMET caracterizados pelo *Geological Survey of Canada*. As concentrações de C – S estão repostadas em valores de ppm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões da presente pesquisa de doutorado serão apresentados na forma de artigos. Um artigo já publicado contém dados dos resultados e interpretações das análises químicas de carbonatos e de ferros de uma formação de ferro bandada (BIF) da Formação Santana dos Garrotes aflorando nas proximidades do município de São José de Belmonte, Pernambuco. Além de isso, dois artigos se encontram em fase de descrição de resultados, algumas interpretações preliminares têm sido feitas. Um destes artigos constitui uma comparação dos dados já publicados da Formação Santana dos Garrotes com resultados a partir de uma nova metodologia analítica de separação dos elementos de interesse como Cr e Cd, para este artigo será incluída informação de carbonatos inéditos da Formação Serra Olho d'Água. Um terceiro artigo corresponderá à caracterização geoquímica e petrográfica das formações ferríferas da Formação Santana dos Garrotes nas proximidades do município de Salgueiro, Pernambuco.

4.1. ARTIGO I

Uma parte dos resultados obtidos nesta pesquisa estão apresentados em um artigo científico (Artigo I) publicado na revista *Journal of South American Earth Sciences* (<https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103282>). O artigo intitulado *Ediacaran Banded Iron Formations and Carbonates of the Cachoeirinha Group of NE Brazil: Paleoenvironment and Paleoredox Conditions* (Formações de Ferro Bandado e Carbonatos do Grupo Cachoeirinha Nordeste de Brasil: Paleoambiente e condições Paleoredox) apresenta análises isotópicas de C, O, Cr, Sr além de concentrações de ETR+Y, elementos maiores, menores e algumas traços. Estes resultados geoquímicos nos dos carbonatos e BIF da Formações Santana dos Garrotes, já sustentaram composições diferenciada nos componentes essenciais do registro da água do mar. Usma et al (2021) concluíram que os carbonatos mantem assinaturas da fração precipitada diretamente de água do mar (*pristine seawater signatures*) além de uma fração aportada fisicamente associada com componentes detríticos que não emascara por completo as composições isotópicas autógenas.

4.2. ARTIGO II

Trabalhos de campo da presente pesquisa permitiram registrar a ocorrência de uma lente carbonática na Formação Serra Olho d'Água, próximo à Zona de Cisalhamento Serra do Caboclo, associada com metaconglomerados (Figura 4). O Artigo II traz novas análises químicas de espectrometria de ETR+Y, $\delta^{53}\text{Cr}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, geradas a partir da modificação na técnica analítica (digestão das amostras em uma mistura de 0,5 M HNO_3 + 0,01 M HF) obtidos no Departamento de Geociências e Gerenciamento de Recursos Naturais (IGN) da Universidade de Copenhague (UCPH).

A partir das novas informações visa-se caracterizar as lentes carbonáticas das Formações Serra Olho d'Água e Santana dos Garrotes, e sua relação na evolução tectônico – ambiental da bacia Neoproterozoica Cachoerinha-Salgueiro.

As concentrações de alguns elementos maiores, menores, traços, dos carbonatos da Formação Santana dos Garrotes (Perfil de Pedreira, Bel- e Oití, Oit-) e da Formação Serra Olho d'Água (perfil Barreira, Brr-) estão listadas na Tabela 1

Chemostratigraphy of early Ediacaran carbonate rocks of the Cachoerinha Group (Northeastern Brazil): Implications for paleoenvironmental conditions and atmospheric oxygenation

Cristian D. Usma^{a,*}, Alcides N. Sial^a, Valderez P. Ferreira^a, C. Gaucher^b and R. Frei^{c,d}

^aNEG-LABISE, Department of Geology, Federal University of Pernambuco, Recife, PE, 50740-530, Brazil

^bInstituto de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Iguá 4225, 11400 Montevideo, Uruguay

^cDepartment of Geosciences and Natural Resource Management, University of Copenhagen,

^dNordic Center for Earth Evolution (NordCEE) ØsterVoldgade 10, Copenhagen, Denmark, 1350

ABSTRACT

The Cachoerinha Group is located in northeastern Brazil and is primarily composed of meta-pelites, metagraywackes, meta-conglomerates, banded iron formations, carbonate deposits, metavolcanics and metatuffs. This group consists of two formations: Serra Olho d'Água and Santana dos Garrotes. The Serra Olho d'Água Formation contains polymictic meta-conglomerates and associated carbonate rocks, which have been dated to a maximum U-Pb age of 880 ± 8 Ma. Negative $\delta^{13}\text{C}$ values from -2.83‰ to -0.71‰ suggest that they were precipitated during a glacial period. and low Y/Ho ratios (≤ 26) indicate a near-shore/restricted basin deposition. The $\delta^{53}\text{Cr}_{\text{auth}}$ values in the carbonate samples range from 0.0605 to 0.3248‰ and absence of Ce/Ce* and Eu/Eu* anomalies

suggest deposition under low oxygenation. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios range from 0.70776 to 0.70862 suggest possible deposition in the Cryogenian-Ediacaran period. The Santana dos Garrotes Formation consists primarily of pelitic rocks with interbedded felsic metavolcanics, banded iron formations, and associated carbonate rocks. Detrital zircons from this formation were dated (U-Pb in zircon) and pointed to an age of 630–610 Ma. High Y/Ho ratios (>45), positive $\delta^{13}\text{C}$ values between $+3.1\text{‰}$ and $+5.5\text{‰}$ besides positive $\delta^{53}\text{Cr}_{\text{auth}}$ values from 0.058 to 0.487‰ indicate of the presence of positively fractionated seawater pool once well-established marine environment. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios from 0.707995 to 0.712266 are consistent with early Ediacaran interglacial period. The analyzed isotopic and elemental systems in Cachoeirinha Group carbonates suggest long-lasting seawater stratification and subsequent isotopically stratified water column during climatic changes that occurred within "Snowball Earth" scenarios associated with the Neoproterozoic Oxidation Event (NOE).

Keywords: Cryogenian–Ediacaran; Chemostratigraphy; Paleoredox,

INTRODUCTION

The Cachoeirinha Group of the Transversal Zone Domain in the Borborema Province, Northeastern Brazil, forms a Neoproterozoic fold belt with low metamorphic grade, rhythmic metapelitic and metapsammitic beds, with few interspersed metavolcanic rocks, metaconglomerates, carbonate lenses and banded iron formations (Brito Neves et al., 2000). This fold belt is a product of an orogenic event during the Cryogenian–Ediacaran transition, (630–580) Ma) that led to the inversion of a marine basin (Brito Neves et al., 2018). The Cryogenian-Ediacaran transition is marked by a large negative $\delta^{13}\text{C}$ anomaly in marine carbonates, as well as unique sedimentological, stratigraphic, and geochemical features. The Marinoan global glaciation, known as the Snowball Earth event (Kirschvink, 1992) around 650–635 Ma) represents one of the most severe ice ages in Earth's history. During this time, it is believed that ice sheets may have reached sea level in paleo-tropical latitudes, and the Earth may have been frozen for tens of millions of years (Hoffman et al., 1998; Hoffman et al., 2017;). It has been proposed that the end of this severe glaciation was marked by an oxygenation event which led to diversification and evolution of complex life forms (; Hoffman and Schrag, 2000; Hoffman et al., 2002;; Raub and Kirschvink, 2008; Gao Y. et al., 2022). However, the specific mechanisms that led to deglaciation and rise in atmospheric oxygen levels remain

uncertain. Some studies suggest that the deglaciation may have been caused by an increase in atmospheric CO₂ levels resulting from ongoing volcanic activity, while others propose that changes in ocean chemistry may have played a role (e.g., Kirschvink, 1992; Tamburello et al., 2018; Lan et al., 2022; Gao et al., 2022;). Neoproterozoic marine carbonates reflect the influence of the isotopic composition of carbon entering the ocean-atmosphere system from the mantle and the average fractionation between the dissolved inorganic carbon (DIC) pool and organic matter (OM) buried in marine sediments ($\Delta^{13}\text{C}$) - thus becoming removed from the ocean. The multiple large negative $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ excursions observed in the Neoproterozoic records are considered to have resulted from the intermittent oxidation of oceanic dissolved organic carbon (DOC) with extremely low $\delta^{13}\text{C}$ values, indicating buffering effect of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ induced by a large DOC pool (Rothman et al., 2003; Fike et al., 2006; McFadden et al., 2008;). This effect started at ca., 720–635 Ma ago in the Cryogenian Period (Swanson-Hysell et al., 2010) and ended at around 550 Ma ago in the late Ediacaran Period (Fike et al., 2006; McFadden et al., 2008; Gao Y P et al., 2022). In well-studied regions such as the Adelaide rift complex in South Australia, the northern Canadian Cordillera, and the Congo cratonic margin in Namibia, deposits associated with the (Marinoan) glaciation are directly underlain by a unique carbon isotope anomaly (e.g., Hoffman and Schrag, 2000; McKirdy et al., 2001; Halverson et al., 2002;), and are directly overlain by a lithologically unique cap-carbonate sequence (e.g., Hoffman and Schrag, 2000; James et al., 2001; Halverson et al., 2005; Kennedy and Christie-Blick, 2011; Aftabi A. et al., 2022). In the Borborema Province, there are two known correlated carbonate units that overlie Marinoan diamictites: (a) in the Sergipano Belt, the Olhos d'Água Formation overlies the Palestina Formation diamictite (Sial et al., 2010) and in the Seridó Belt, the Jucurutu Formation rests above several diamictite units and contain banded iron formation (BIF) deposits (Sial et al., 2015, 2016). The $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ ($\sim -5\text{‰}$) recorded in these units have been associated with Cap-carbonates that consist of glaciomarine depositional environments. Usma et al. (2021) provided valuable measurements in Neoproterozoic carbonates of the Santana dos Garrote Formation associated with BIFs whose U–Pb maximum depositional ages are 630–610 Ma. They exhibit positive $\delta^{13}\text{C}$ values between +3.1 and +5.5‰ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between 0.70792 and 0.70956 related to an increase in weathering rates due to the ratio of Dissolved Inorganic Carbon (DIC) to Organic Matter (OM) pool inventory given the well-established seawater conditions, compatible with warmer interglacial periods post-Marionan glaciation.

The residence time of strontium in the modern ocean (approximately 106 years) has made possible the use of Sr isotopes as a proxy to correlate marine sedimentary successions worldwide, particularly in Precambrian sections where biostratigraphic data are scarce (Melezhik et al., 2001; Halverson et al., 2007, 2010; Krabbenhöft et al., 2010; McArthur et al., 2012, 2020; Kuznetsov et al., 2013). During the Neoproterozoic, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the ocean shows a systematic increase over time, starting with very low ratios (<0.7055) in the early era, gradually increasing values in the middle of the era (<0.7072), remaining at this level after the Sturtian glaciation through the Ediacaran Period post the Marinoan glaciation (e.g., Hohl et al., 2022; Halverson et al., 2007 and references therein). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio rises again and reaches values between 0.7080 and 0.7090 that are kept through the rest of the Ediacaran (Halverson et al., 2007; Sawaki et al., 2010). Ultimately $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ reaches values as high as 0.7085 by the late Ediacaran Period (Halverson et al., 2007). This sequential increase is interrupted by declines and inflections that are clearly associated with major biogeochemical and climatic events, providing an important tool for stratigraphic correlation (Melezhik et al., 2001; Halverson et al., 2007; 2010; Sawaki et al., 2010; Chen et al., 2022). The $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ values between 0.7074 and 0.7081 of carbonates from the Santana dos Garrotes Formation can be related to early Ediacaran values (Usma et al., 2021). The Chromium is a redox-sensitive metal element that cycles between two primary states in solid phases and aquatic species of Cr^{+4} to Cr^{+3} under Earth's surface conditions. In aquatic systems both Cr^{+3} and Cr^{+6} species may be dominant, depending on the prevailing reduction potential Eh and the pH conditions of the system. This has the potential to record and reconstruct paleo-oceanic redox states through the hydrosphere-atmosphere system (Frei et al., 2009, Li et al., 2022). Along post-Cryogenian marine sediments, the consistent fractionation of $\delta^{53}\text{Cr}$ values indicates that atmospheric oxygen levels had exceeded 1% of present atmospheric level (PAL) by the Ediacaran, conditions necessary for Mn-oxide formation and subsequent Cr^{+3} oxidation (e.g., Canfield et al., 2007; Planavsky et al., 2014; Blamey et al., 2016; Zhang and Cui, 2016). Previous studies on the carbonates and BIFs of the Santana dos Garrotes Formation showed a shift from negative to positive $\delta^{53}\text{Cr}_{\text{auth}}$ values reported in Usma et al. (2021) and interpreted as evidence of oxidizing weathering and acidic leaching on land, which is compatible with positive values from other late Neoproterozoic carbonate sections and BIFs deposited in an oxygenated environment (e.g., Frei et al., 2011, 2013, 2017; Rodler et al., 2016a, b; Caxito et al., 2018). The presence of a redoxcline separating oxygenated surface layer waters and low oxygen

deeper waters, as well as evidence of oxidative weathering and changes in ocean chemistry, adds to the growing body of evidence that carbonates from Serra Olho d'Água and Santana dos Garrotes Formations record a complex and dynamic time in Earth's history. Thus, carbonates from the Serra Olho d'Água and Santana dos Garrotes formations of the Cachoeirinha Group provide important insights into the geochemical conditions during this period. These carbonate rocks display evidence of hydrosphere evolution since two different environmental conditions, including changes in seawater composition, redox conditions, and atmospheric oxygen levels, supported by isotopic and geochemical analyses, including $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, REE+Y system, and $\delta^{53}\text{Cr}_{\text{auth}}$ measurements.

GEOLOGICAL BACKGROUND

The Cachoeirinha Group, Transversal Zone Domain, Borborema Province, Northeastern Brazil, is constituted by syn-orogenic supracrustal rocks, which record an epicontinental sea connection with Western Cameroon, Africa (Caxito et al., 2020). The Borborema Province (BP) represents a set of orogenic fold belts with more than 380.000 km² in Northeastern Brazil, developed during the Brasiliano–Panafrican orogeny with the west Gondwana conformation. The BP is divided into three major tectonic zones or subprovinces: North Zone Domain (NZD), Transversal Zone Domain and South Zone Domain (Almeida et al., 1981; Brito Neves, 1983; Brito Neves et al., 2000; Santos et al., 2000; Jardim de Sá et al., 1992;) (Fig 1). The Transversal Zone Domain records the juxtaposition of terranes through two orogenic cycles, one older of Greenville age called Cariris Velhos (1100–950 Ma, Stenian–Tonian), and the younger Brasiliano–Panafricano (750–540Ma, Cryogenian – Ediacaran; Santos et al., 1999). Five terranes and one elongate subterrane were identified based on geochemical parameters and limited by structures as lineament faults in NE direction, stratigraphic contrasts, geochronology, and geophysical anomalies (e.g., Santos, 1996; Santos and Medeiros, 1999; Ferreira et al., 1998, 2004, 2014; Brito Neves et al., 2000; Brito Neves and Fuck, 2014, Brito Neves and Passarelli, 2020; Van Schmus, 2000; Van Schmus et al., 2011 ;; Sial and Ferreira, 2015;). The terranes constituting the Transversal Zone Domain are referred to from east to west as: Rio Capibaribe (RC), Alto Moxotó (AM), Alto Pajéu (AP), Riacho Gravatá (RG) and Cachoeirinha–Salgueiro (CS, Piancó–Alto Brigida) (Fig. 1).

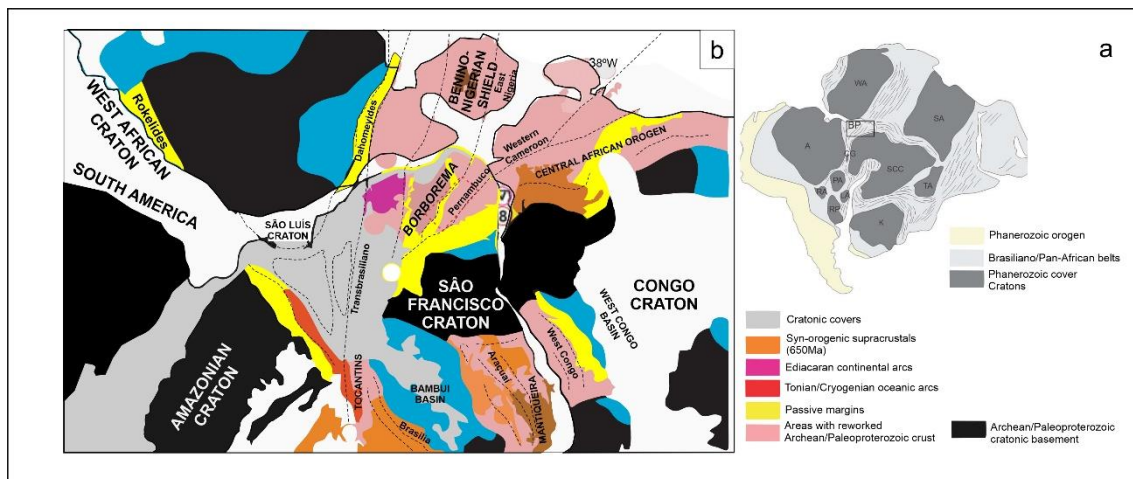


Figure 1. (a) Sketch map of western Gondwana at ca. 500 Ma showing the distribution of the main cratons and Brasiliano/Pan-African belts. Abbreviations: A, Amazonian; CG, Central Goías; RA, Rio Apa; K, Kalahari; LA, Luís Alves; PA, Paranapanema; RP, Rio de La Plata; TA, Tanzania; SA, Sahara Metacraton; SCC, São Francisco/Congo; WA, **(b)** West Africa *Simplified geological features of NE Brazil and NW Africa west Gondwana modified from Caxito, (2020).*

The Cachoeirinha–Salgueiro Terrane (CST), Neoproterozoic fold belt (Sial, 1984), or Pianco-Altó Brígida belt (Brito Neves, 1975) is considered as a coastal marine basin that underwent accretion and collision processes during the Cryogenian-Ediacarian (Brito Neves et al., 2018). This Terrain consists predominantly of metaturbidites and more rarely metavolcanics, marble and iron formations of low- to intermediate grade greenschist facies attributed to the Cachoeirinha Group deposited in a contractional basin during the time period (Santos and Medeiros, 1999). This terrane is delimited ESE boundary with the Alto Pajeú Terrane and WSE delimited by the Serra do Caboclo Shear Zone (Medeiros and Jardim de Sá, 2009) (Fig. 2).

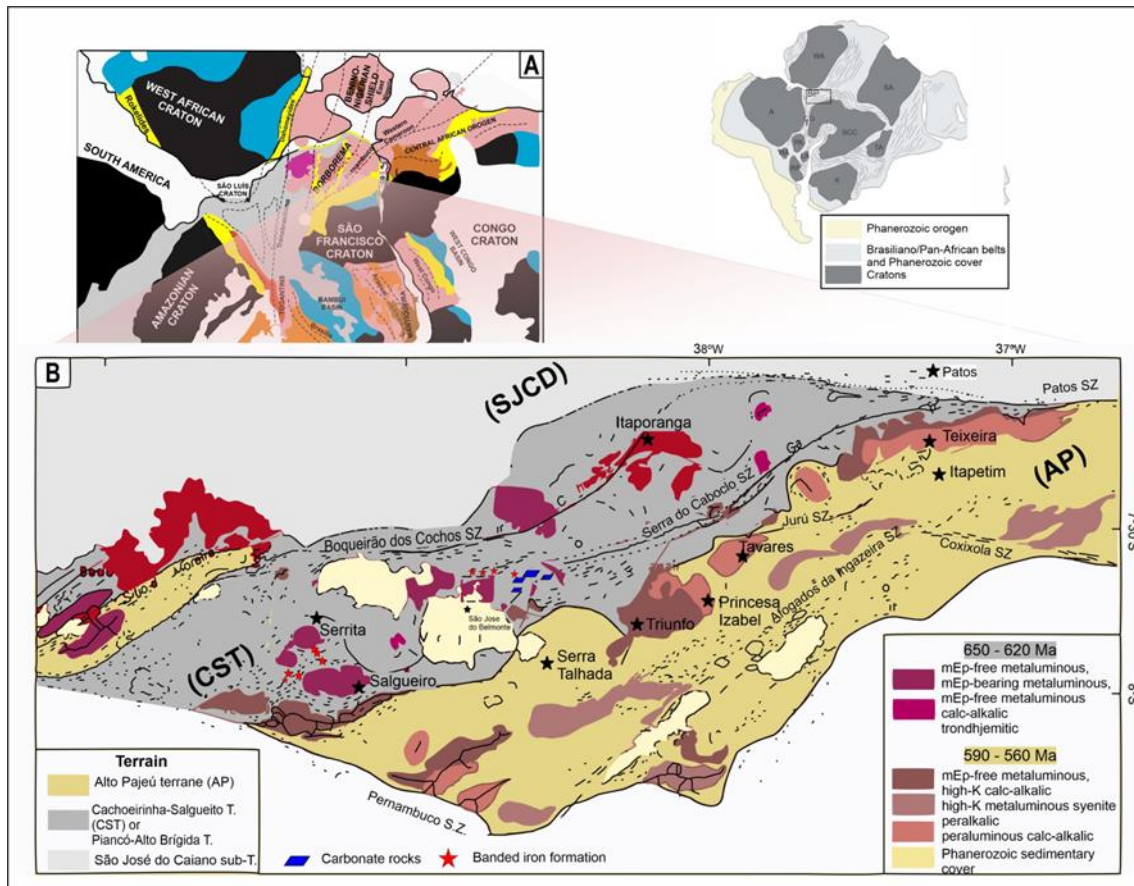


Figure 2. Terranes of the Domain of the Zona Transversal (DZT): SJCD-São José do Caiano Terrane; (CST)-Cachoeirinha-Salgueiro Terrane; (AP)-Alto Pajeú Terrane (modified from Sial and Ferreira et al., 2015).

According to Campos Neto et al. (1994), the Cachoeirinha Group corresponds to a turbidite sequence of low metamorphic grade with metapelites predominance associated with metagraywacke, metaconglomerates, banded iron formations, acidic and intermediate metavolcanics, metatuff and pyroclastic rocks. The set of polymictic metaconglomerates, metagraywackes, metasandstones and quartzites, was informally called the Serra Olho d'Água Sequence by Gomes (1998), forming the basal unit of the Cachoeirinha Group, although Bittar (1999) positioned it as an upper unit overlapping the predominantly pelitic Santana dos Garrotes sequence (Medeiros and Jardim de Sá, 2010). According to the CPRM (2001), the Serra do Olho d'Água Formation of restricted extension, corresponds to the basal unit and the Santana dos Garrotes Formation of major extension including the metasedimentary amphibolite facies of the Salgueiro Group of Barbosa (1970), corresponds to upper unit of the Cachoeirinha Group (Fig.3). This stratigraphic arrangement was corroborated by Marulanda (2013) who obtained an age of 880 ± 9 Ma from the Serra do Olho d'Água Formation using detrital zircons. The Serra

Olho d'Água Formation outcrops at the southeastern, along the Serra do Caboclo shear zone, and it is constituted by graindecrecent metaconglomerates to sandstones with interspersed metapellitic layers to the top in contact with the Santana dos Garrotes Formation to the northwest (Medeiros and Jardim de Sá, 2009). The polymictic/polymodal metaconglomerates correspond to proximal turbidite deposits, the clasts range from pebble to boulders (major length ranging from 0.5 m to 1 m) of quartz, phyllites, metasandstones, felsic, intermediate, and mafic metavolcanics, metachert, marbles, peak gneisses, metagranitoids and rare banded gneisses. This clasts composition led to identify the Riacho Gravatá Complex as the source area of this unit (Santos and Medeiros 1999). The Santana dos Garrotes Formation is constituted by metaritmites, metapelites, meta-siltstones, fine grain metasandstones with rare felsic metasubvolcanic and intermediate metavolcanic on the lower boundary, and felsic metavolcanic mainly positioned to the top (Medeiros and Jardim de Sá, 2009). According to Medeiros and Jardim de Sá (2009), banded iron formations (BIF) and marbles occurred in an intermediate stratigraphic position of the Santana dos Garrotes Formation. Cryogenian detrital zircons (c.a., 650 Ma) (Brito Neves et al., 2016; Van Schmus et al., 2011) and an interlayered felsic metavolcanic dated by U-Pb in zircon with ca. 630–610 Ma (Caxito et al., 2019; Brito Neves et al., 2016; Kozuch, 2003; Medeiros, 2004; Van Schmus et al., 2011), indicate that the Santana dos Garrotes Formation represent the upper unit of the Cachoeirinha Group (Fig 3). The Ediacaran Pre-, Syn- and Post-collisional plutons are conspicuous around the region, represented by calc-alkaline “Conceição type” of 650–620 Ma and high-K calc-alkaline “Itaporanga type” of 590–540 Ma magmatism (Brito Neves et al., 2016; Guimarães et al., 2004; Sial and Ferreira, 2015). According to Caxito et al. (2021), the metagraywackes of Santana dos Garrotes Formation correspond to the turbiditic system deposited in a basin associated to the Conceição arc-system. The volcanic and volcanoclastic rocks of the Cachoeirinha Group represent igneous pulses that reached the surface as extrusions and were reworked along the turbiditic systems (Caxito et al., 2021). According to Caxito et al. (2020), the Cachoeirinha Group deposits correspond to an interior and restricted seaway, which connected west of Cameroon and divided the old paleocontinental blocks of Borborema North/Benin-Nigerian and Alto Pajeu-Alto Moxotó- Rio Capibaribe-Pernambuco-Alagoas/Adamawa-Yade during the Neoproterozoic.

The Cachoeirinha Group is essentially of low to medium greenschist facies, with local higher temperature paragenesis, attributed to contact metamorphism caused by

intrusion of Brasiliano granitoids (Medeiros, 2004). Two ductile deformation phases of Brasiliano age affected the Cachoeirinha Group and other older units (e.g., Riacho Gravatá Complex). The first phase (D1) is associated with a contractional tectonics (recumbent folds and thrusts) with convergence to NW and the second phase (D2), with dextral oblique shears, is of transpressional regime (Medeiros et al., 2004; Medeiros and Jardim de Sá, 2009).

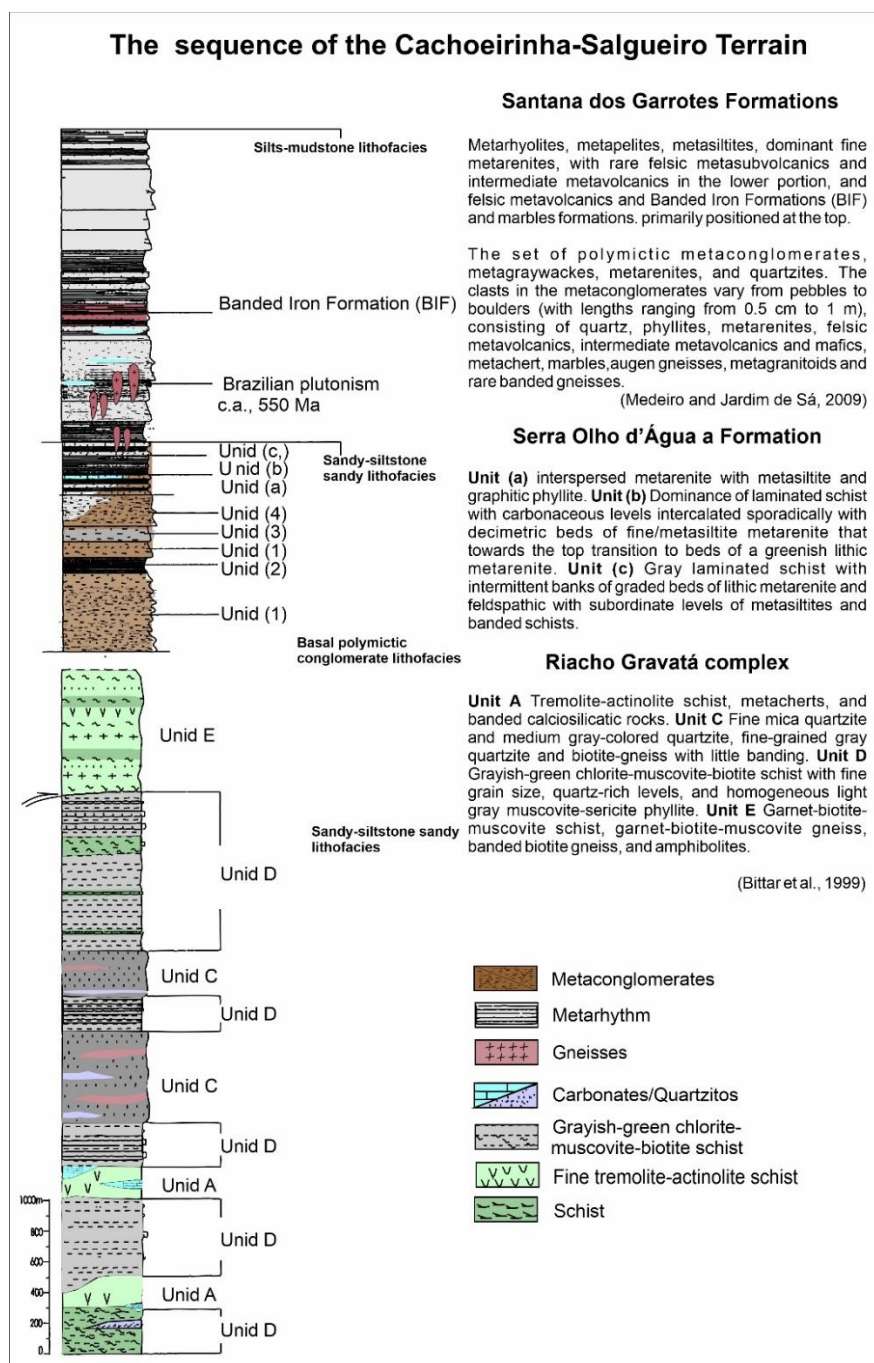


Figure 3. Stratigraphic correlations of the Cachoeirinha Group (modified from Medeiros and Jardim de Sá, 2009; Bittar, 1999)

METHODOLOGY

Four restricted carbonate lenses were sampled during a field work to the Cachoeirinha Group area covering both the Serra Olho d'Água and Santana dos Garrotes formations. In total, twenty-eight carbonate samples, from three stratigraphic profiles, were collected near the Carmo town, municipality of the São José do Belmonte, state of Pernambuco. The carbonate lens of the Serra Olho d'Água Formation characterized in the Barreira locality is labeled Brr- (Fig. 4), it is associated with polymitic/polymodal metaconglomerate that grade to metasandstone and metapelite rocks interpreted as a proximal turbidite deposit by Medeiros and Jardim de Sá (2009). The Barreira (Brr) outcrop is 48 m long, and seven carbonate samples were collected from it, chemically analyzed. Two carbonate lenses were characterized from the median portion of the Santana dos Garrotes Formation sequence at Pedreira and Oití localities, associated with BIF's, mica-schist and phyllites with metasandstones and quartzite lenses. The Pedreira and Oiti carbonate samples are labeled respectively as Bel- and Oit-). The Pedreira carbonate outcrop corresponds to a lens of $\sim 15 \text{ m}^2$, displaying fine-grained pink carbonate with interspersed millimeter-thick graphite layers. We characterized a stratigraphic profile of $\sim 5 \text{ m}$ height and collected five samples (Bel). From the Pedreira outcrop, about one kilometer forwards the NW, the Oití outcrop is located, here occurs a fine-grained, gray carbonate lens of $\sim 75 \text{ m}^2$ with sporadic silica and graphite layers. A $\sim 9 \text{ m}$ long stratigraphic profile was characterized, and ten samples collected at this locality (Oit). The three carbonate stratigraphic profiles follow the general and regional structural trend of N75°E/76°NW orientation of the metasedimentary sequences of the Cachoeirinha Group. Fresh rock fragments were carefully hand-picked to avoid contamination by altered portions and veins.

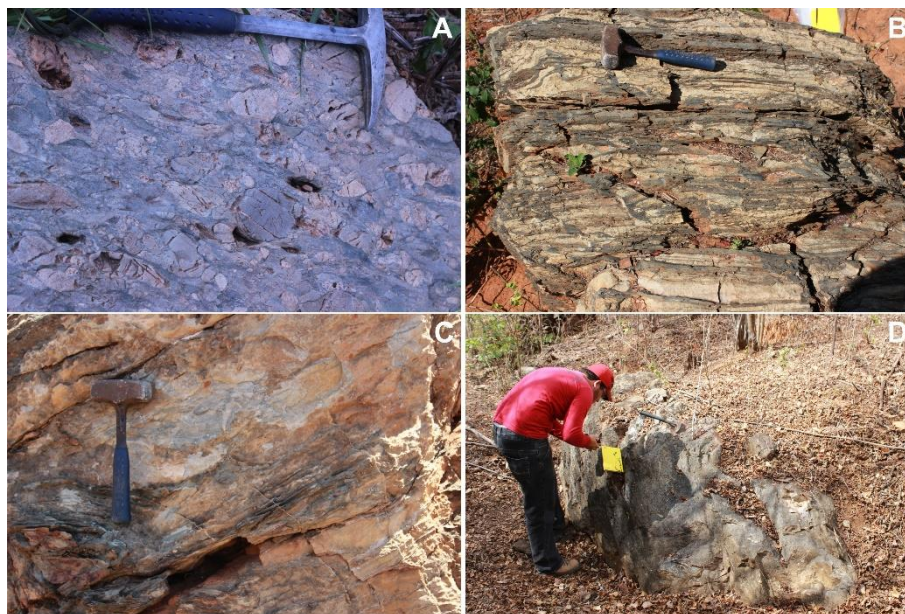


Figure 4. Outcrops of the Serra Olho d'Água Formation: (A) matrix-supported metaconglomerate; (B) carbonates with high siliciclastic content; (C and D) carbonates from Barreira profile of the Serra Olho d'Água Formation.

Analytical techniques

The carbonate samples labelled Bel, Oit and Brr were processed with a different chemical protocol than that used by Usma et al. (2021). Cr and Sr isotopes and REE concentrations were analyzed in the Department of Geosciences and Natural Resource Management of the University of Copenhagen, Denmark and the Geological Survey of Denmark and Greenland (GEUS).

Elemental concentration

For preparation of the quantitative major and trace element analysis determined by solution ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) we used 10 mg sample digested by standard procedures using HCl-HNO₃-HF 65% concentrated. Subsequently, the samples consistent of the centrifuged liquid phase were pipetted into pre-cleaned Teflon tubes. The solutions were evaporated to incipient dryness and dissolved in 0.5 M HNO₃ + 0.01 M HF and analyzed with a Perkin Elmer Elan 6100 DRC quadrupole ICP-MS using the international BHVO-2 standard for calibration at twice in concentrated HCl. Finally, the analyses were performed in the Rock Geochemical Laboratory of the Geological Survey of Denmark and Greenland (GEUS), University of Copenhagen, Denmark.

C and O isotopic analysis

Carbon and oxygen isotopes were analyzed for the carbonate rocks at NEG-LA-BISE (Nucleus for Geochemical Studies and Stable Isotopes Laboratory), Federal University of Pernambuco, Brazil. Each sample was examined, and fresh surfaces were micro drilled (a 1 mm tungsten carbide drill bit was used, avoiding fractures, recrystallized portions, and weathered surfaces). Extraction of CO₂ gas from powder from the micro-drill cores was performed in a high vacuum line after reaction with 100% orthophosphoric acid at 25 °C for one day (three days when dolomite was present). Released CO₂ was analyzed after cryogenic cleaning in a double inlet, triple-collector VG Isogas stable isotope ratio analysis (SIRA) II mass spectrometer. Results are reported in δ notation in permil (‰) relative to the Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) standard. The uncertainties of the isotope measurements were better than 0.1‰ for carbon and 0.2‰ for oxygen, based on multiple analyses of the Borborema Skarn Calcite (BSC) internal laboratory standard which was calibrated against NBS-18, NBS-19 and NBS-20, and has the (¹⁸O value of − 11.3‰ VPDB and ¹³C = 8.6‰ VPDB). The external precision based on multiple standard measurements of NBS-19 was better than 0.1‰ for carbon and oxygen (Sial et al., 2010).

Sr isotopic ratio analysis

The strontium isotope measurements carbonate samples were made on an IsotopX/GV IsoProbeT Thermal Ionization Mass Spectrometer (TIMS). The samples were dissolved by standard procedures using 0.5N HNO₃. The solutions were evaporated to incipient dryness and dissolved in 3 M HNO₃ and subsequently filtered in $\approx$ 120 μ l Sr resin Seltersyre 20% $\leq$ KONC < 65% w/w. Fifty nanogram loads of the NBS-987 Sr standard gave ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr $R^2 = 0.710236 \pm 0.000010$ (n= 12, 2 σ). Finished, the samples were measured at 1250–1300 °C in dynamic multi-collection mode. The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr values of the samples were corrected for the offset relative to the certified NIST SRM-987 value of 0.710250.

Cr isotope analysis

For this analysis, we used rock chip samples, which were powdered using an agate disk mill to minimize metal contamination from the milling process. Bulk Cr isotope analyses were performed following HF-HNO₃ attacks. For carbonate digests was

required approximately 50 mg of sample powders transferred into the pre-cleaned 17 ml Savillex™ Teflon beakers together 5 ml HNO₃ with 3 drops (~ 32 µl) of ⁵⁰Cr–⁵⁴Cr double spike. Subsequently, the samples consisting of the centrifuged liquid phase were pipetted into pre-cleaned Teflon beaker and dried down on a hot plate at 125 °C. After drying down the solutions, samples were re-dissolved in 1 ml of aqua regia to ensure spike-sample homogenization and dried down again. For bulk samples, chromium was separated in two chromatographic column steps, consisting of an anion and a cation column separation. For this procedure, samples were re-dissolved in 1 ml 6 M HCl and passed over an anion exchange column (BioRad) loaded with pre-cleaned Dowex AG 1 × 8 anion resin (100–200 mesh, pre-conditioned with 6 M HCl). Another 5 ml of HCl 6 N were added and the 6 N HCl eluates were collected and dried down on a hot plate at 125 °C. For the anion chromatographic column step, the samples were re-dissolved in 20 ml 0.1 N HCl, which were doped with 0.5 ml freshly mixed 1 M ammonium persulfate ((NH₄)₂S₂O₈) solution as an oxidizing agent. To ensure full oxidation of Cr⁺³ to Cr^{+IV}, the sample solutions were placed on a hot plate at 125 °C for 1 h. The cooled samples were then passed over anion exchange columns (BioRad) loaded with pre-cleaned Dowex AG 1 × 8 anion resin (100–200 mesh, pre-conditioned with 0.1 M HCl). To wash-out the matrix, first 10 ml of 0.2 N HCl, then 2 ml of 2 N HCl and finally 5 ml of pure H₂O (MQ) were passed over the columns before Cr was collected through reduction with 6 ml 2 N HNO₃ doped with a few drops of 5% H₂O₂. The collected Cr bearing eluates were then dried down at 125 °C overnight. For the cation chromatographic column step the Cr-bearing samples produced during the anion exchange chromatographic procedure were re-dissolved in 2.4 ml 0.5 M HCl. This solution was passed over cation columns loaded with 2 ml of pre-cleaned Dowex AG50W-X8 cation resin (200–400 mesh, pre-conditioned with 0.5 M HCl). The Cr was released with 8 ml of 0.5 M HCl and Cr bearing solutions were dried down on a hot plate at 125 °C, before they could be loaded for Cr isotopic analysis on the thermal ionization mass spectrometer. The Cr isotope measurements were carried out at the University of Copenhagen on an IsotopX/GV IsoProbeT TIMS equipped with eight Faraday collectors. These were used for the simultaneous collection of the four chromium beams (⁵⁰Cr⁺, ⁵²Cr⁺, ⁵³Cr⁺, ⁵⁴Cr⁺) as well as the ⁴⁹Ti⁺, ⁵¹V⁺ and ⁵⁶Fe⁺ masses as monitors for the interferences on respective Cr masses. Chromium separates were loaded onto outgassed Re-filaments using a mix of 1 µl of 0.5N H₃PO₄, 2.5 µl silicic acid and 0.5 µl of 0.5N H₃BO₃ as a loading solution. Filament temperatures varied between 1050–1250 °C and the ⁵²Cr beam

intensities were kept at either 0.5 or 1 V. Two runs consisting of 120 cycles were run for every sample. The $\delta^{53}\text{Cr}$ isotopic compositions of the samples were determined as the average of the repeated analysis and are reported in per mil (‰) $\pm$ double standard deviation (2σ) relative to the international standard reference material NIST SRM 979, reported as $\delta^{53}\text{Cr} (\text{‰}) = ((^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}_{\text{sample}})/(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}_{\text{NIST SRM 979}}) - 1) \times 1000$. In cases where the 2σ errors were below the external 2σ reproducibility of double spiked NIST SRM 979 of 0.09‰, we employed and assigned that external reproducibility error to the respective analyses as (Xu et al., 2019).

RESULTS

Analyses of REE+Y, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{53}\text{Cr}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for the Serra Olho d'Água and Santana dos Garrotes formations are listed in Table 1. The REE + Y values for carbonates have been normalized against Post-Archean Australian Shale (PAAS) (Taylor and McLennan, 1985; McLennan, 1989).

Rare Earth Elements and redox sensitive trace-metals

The REE+Y distribution between light REE (LREE, La-Sm) and heavy REE (HREE, Gd-Lu) was quantified calculating the Pr/Yb ratio. The medium REE (MREE, Gd-Lu) distribution was measured by $\text{MREE} = \text{Tb}/[(\text{Nd} + \text{Tm}/2)]$ or $(\text{Sm}/\text{Yb}_{\text{SN}})$ ratios. The Ce, Gd, Pr, La and Eu anomalies were calculated according to Bau and Dulski (1996) and Bolhar et al. (2004) as follows: Ce/Ce^* ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}/(2\text{Pr} - \text{Nd})$), Gd/Gd^* ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = \text{Gd}/(0.33\text{Sm} + 0.67\text{Tb})$), Pr/Pr^* ($\text{Pr}/\text{Pr}^* = \text{Pr}/(0.5\text{Ce} + 0.5\text{Nd})$), $\text{La} = \text{La}/(3\text{Pr} - 2\text{Nd})$ and Eu/Eu^* ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}/(0.67\text{Sm} + 0.33\text{Tb})$).

The REE+Y patterns for Serra Olho d'Água Formation carbonates are slightly LREE depleted, and Ce, Eu or Y anomalies (Fig. 5). PAAS-normalized REE+Y show average $(\text{Pr}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ ratios around 0.75 and Y/Ho values between 26 and 30. These carbonates have predominantly positive La, Gd and Pr anomalies and Ce anomaly ($\text{Ce}/\text{Ce}^*) \approx 1.1$. Some carbonate samples as Brr-3, -4, -5 and Brr-7 have positive Gd, La and Eu (Eu/Eu^*) anomalies, reaching values up to 1.27. The Santana dos Garrotes carbonates exhibit more fractionated PAAS-normalized REE+Y patterns (Fig. 5) begin more depleted in LREE with values Pr/Yb ratios from 0.38 to 0.71.

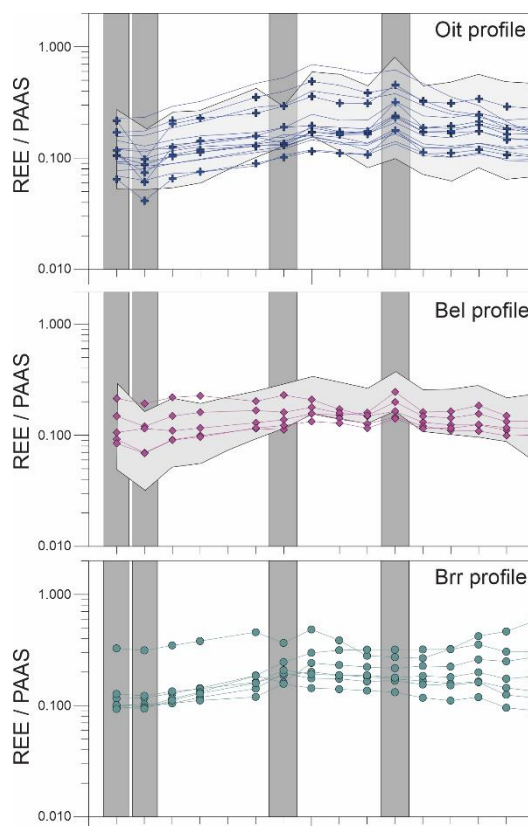


Figure 5. Patterns of Rare Earth Elements (REE) + Yttrium (Y), normalized against Post-Archean Australian Shale (PAAS - Taylor and McLennan, 1985; McLennan, 1989). Brr- Barreira, Bel- Pedreira, Oit-Oití carbonate profiles.

These carbonates have moderate correlation between the $\sum\text{REE}+\text{Y}$ concentrations and detrital proxy elements as Al, Ti, and Zr with $R^2 = 0.57$; 0.58 ; 0.58 , respectively. On the other hand, there is a strong correlation between $\sum\text{REE}+\text{Y}$ and Hf and Th proxies with $R^2 = 0.95$ and 0.75 respectively, increasing the correlation with decreasing ionic radius. The Santana dos Garrotes carbonates with negative Ce anomaly reaching values <0.54 (e.g., Oit-1, -2, -4, -D, Bel-2, -3, -5) correspond mainly to samples more depleted in LREE, besides higher Y/Ho ratios between 33.3 and 43.11. Other carbonate samples as Oit-C, -12; Bel-1, -4 with positive Ce reach values of Ce/Ce^* up to 1.08 (Fig. 6) have lower Y/Ho ratios between 33 and 38. Some carbonate samples as Oit-A, -D, -2, -4, Bel-1 have positive Eu anomalies with Eu/Eu^* values up to 1.19. Trace elements have been used to consider the paleoredox conditions only under hydrogenous signal as it is generally the case if seawater-derived fraction exceeds inputs from other sources (e.g., detrital or hydrothermal; Tribovillard et al., 2006). Due to variable proportion of mineral phases that constitute the sediments and sedimentary rocks, commonly the aluminum content is used to normalize trace-element concentrations (Tribovillard et al.,

2006).

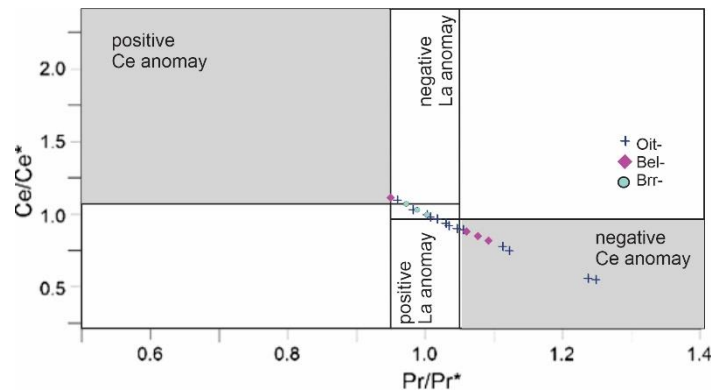


Figure 6. Cross-plot of Post-Archean Australian Shale (PAAS)-normalized Ce/Ce^* versus Pr/Pr^* for Barreira (Brr), Pedreira (Bel) and Oití (Oit) carbonate profiles. Post-Archean Australian Standard (PAAS)-normalized Ce/Ce^* ($Ce/Ce^* = Ce/(2Pr-Nd)$), Gd/Gd^* ($Gd/Gd^* = Gd/(0.33Sm+0.67 Tb)$), Pr/Pr^* ($Pr/Pr^* = Pr/(0.5Ce + 0.5Nd)$) and Eu/Eu^* ($Eu/Eu^* = Eu/(0.67Sm+0.33 Tb)$) anomalies. Anomalies calculated following Bau and Dulski (1996) and Bolhar et al. (2004), see text).

To use trace-metal as paleoredox proxies is necessary to quantify the enrichment or depletion of elements with respect to the relative detrital fraction, which can interfere diluting the abundance of authigenic (hydrogenous) source elements during the carbonate precipitation. For marine sediments with a detrital fraction lower than 3–5% and a relative excess of Al compared to other detrital element proxies such as Ti, the use of Al is avoided (Kryc et al., 2003). Thus, in the present study, Ti was selected for normalizing trace elements and calculating the enrichment factor (EF) (Tribovillard et al., 2006).

$$X_{EF} = (X/Ti)_{sample}/(X/Ti)_{PAAS}$$

Whereby X is either Cr, Th or U and using average PAAS values from Taylor and McLennan (1985), where X_{EF} represents the level of enrichment of trace element X; X represents a trace element; Ti sample represents the Ti concentration of a sample; and Ti average shale represents the Ti concentration of “average shale” proposed by (Taylor and McLennan, 1985).

The Serra Olho d’Água Formation carbonate samples, the enrichment factor (EF) of trace elements as Cr, V are enrichment below to tens magnitude ranges from 7.7 to 24 ppm (average = 14) and ranges from 4.5 to 8.4 (average = 5.5), respectively. Whilst, U, Mo, Co elements have EF values reaching up to hundreds of magnitude ranges from

110 to 306 (average = 180); from 97 to 488 (average = 331); and from 89 to 222 (average = 108) respectively. Others EF of trace elements associated with OM fractionate such as Cu, Zn and Ni, has magnitudes ranges from 28 to 185 (average = 62); from 110 to 620 (average = 200), from 610 to 1,071 (average = 781) respectively. The carbonate samples from the Santana dos Garrotes Formation are less enriched in trace elements as Cr, U with EF values range from 1.3 to 27 (average = 8); U ranges from 0.78 to 360 (average = 97) respectively. Whilst Mo and Co EF are the exception with ranges from 16 to 2,903 (average = 492) respectively. The trace elements such as Cu, Zn and Ni show higher enrichment with EF values ranging from 14 to 806 (average = 237); from 16 to 8,189 (average = 1,032); from 107 to 7,429 (average = 2,182), respectively.

Carbon, Oxygen and Strontium isotopic systems

The carbonates from the Serra Olho d'Água Formation are slightly dolomitic and fine-grained (micritic). These carbonate samples have C and O isotopic values negatively fractionated with $\delta^{13}\text{C}$ values between -2.83‰ and -1.07‰ and $\delta^{18}\text{O}$ between -15.84‰ and -13.28‰ . The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios display values between 0.707974 and 0.708627 with Rb/Sr ratio values that do not exceed 0.01464, appearing to be the least radiogenic values studied herein. This carbonate section has [Sr] relatively high with values between 705 ppm and 1,711 ppm and low [Rb] between 0.22 ppm and 0.39 ppm. The immobile elements concentration of Al and Ti are below of 176 ppm and 2 ppm, respectively with high correlation ($R^2 = 0.96$). The Brr-1 sample is an exception showing a significant detrital fraction with higher [Al] = 3,125 ppm and [Ti] = 131.76 ppm. These carbonate samples have relatively elevated [P] and [K] reaching values of 591.21 ppm and 341.12 ppm respectively. The abundance of the major elements as Fe and Mn varies from 3,992 ppm to 7,044 ppm (average 4,875 ppm) and between 568 ppm and 144 ppm (average 216 ppm) respectively.

The calcitic limestone carbonates from the Santana dos Garrotes Formation both Oiti (Oit-) and Pedreira (Bel-) sections, record positive isotopic fractionation of $\delta^{13}\text{C}$ with values between $+3.1\text{‰}$ and $+5.5\text{‰}$ and negative fractionated values of $\delta^{18}\text{O}$ between -15.4‰ and -9.1‰ previously presented in Usma et al. (2021). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios are more radiogenic ranging from 0.707995 to 0.712266, with low concentration of both Sr and Rb with average values of 177.39 ppm and 0.23 ppm, respectively, as well Rb/Sr ratio below 0.02869. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values have moderate correlation with

the Rb/Sr ratio. These carbonate samples have moderate concentrations in the detrital diagnostic elements Al, Ti, Mg with values of 100.5 ppm, 0.95 ppm, 1,189.88 ppm respectively, positively correlated. Two exceptions, Oit-1 and Oit-12 samples with higher [Al] of 889.8 ppm and 593.6 ppm and [Ti] with 7.94 ppm and 16.97 ppm. The Fe and Mn major element abundances are lower in the Santana dos Garrotes Formation carbonate samples between 4,417 ppm and 2,125 ppm (average 3,072 ppm), and 990 ppm and 89 ppm (average 405 ppm), respectively. The Mn/Sr ratio of the Santana dos Garrotes Formation carbonate samples are between 1.51 and 3.11 with exception of Oit-5 and Bel-5 samples which have ratio values of 10.9 and 0.82, respectively. Carbonates with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios > 0.7100 , move away from the regression line (Fig. 7).

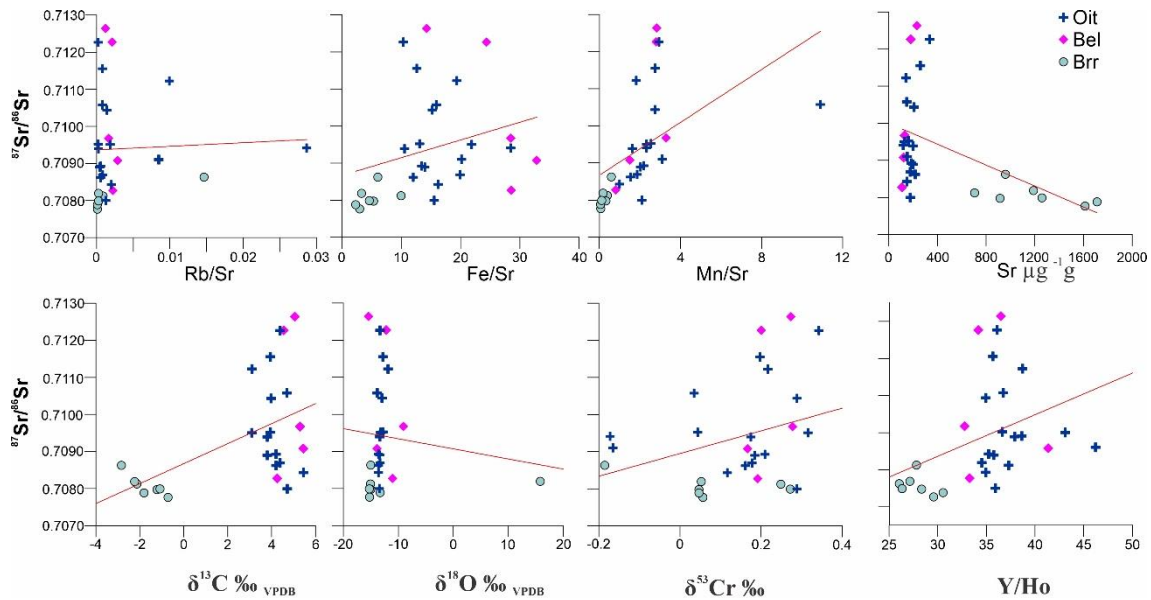


Figure 7. Cross-plots for evaluation of post-depositional alteration using measured isotopic and elemental ratios. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$.

Cr signature assessment

Chromium isotope compositions ($\delta^{53}\text{Cr}$ values, in ‰) were normalized against the isotopically certified chromium standard NIST SRM-979. From measured Cr concentrations ([Cr]), Cr isotope compositions ($\delta^{53}\text{Cr}_{\text{measured}}$), authigenic Cr concentration ([Cr_{auth}]) and authigenic isotopic composition ($\delta^{53}\text{Cr}_{\text{auth}}$) were calculated following (Fang et al., 2021; Gilleaudeau et al., 2016; Reinhard et al., 2014; Rodler et al., 2016; Wei et al., 2018, Frei et al., 2017) and listed in Table 2.

To consider the Chromium (Cr) isotope composition captured in marine

sediments as monitor redox proxy of the pristine seawater of marine basins, is necessary to identify Cr isotope values associated with authigenic (precipitated, redox drive) Cr phases versus unfractionated Cr fraction which is potentially carried by detrital clay minerals. In addition, a correct understanding of the transport mechanisms of authigenic Cr component from water column to the marine sediments is necessary (e.g., Schoenberg et al., 2008, Wu et al., 2017; Sun et al., 2019, Gilleaudeau et al., 2016, Frank et al., 2020). The authigenic Cr concentration ($[Cr_{auth}]$) and authigenic isotopic composition ($\delta^{53}Cr_{auth}$) weathering-induced into the bulk Cr proportion, was used the immobile element Ti of the Post Archean Australian Shale (PAAS) as detrital proxy in Cr concentration. The authigenic correction of the Cr isotope compositions ($\delta^{53}Cr_{auth}$), was calculated using the Igneous Silicate Earth Reservoir (ISER) $\delta^{53}Cr$ composition of $-0.124\% \pm 0.101$ (Schoenberg et al., 2008) which represent the isotopic composition of unfractionated Cr^{+3} held within terrestrial rocks.

$$[Cr]_{auth} = [Cr] - [Ti] \times ([Cr]_{det}/[Ti]_{det})$$

$$f_{auth} = [Cr]_{auth} / [Cr]$$

$$\delta^{53}Cr_{auth} = \delta^{53}Cr - (1 - f_{auth}) * \delta^{53}Cr_{det} / f_{auth}$$

The mass balance to quantify the authigenic Cr of Cr bulk inventory threw that, the authigenic fraction ($f_{auth [Cr]}$) values of the Cachoeirinha Group carbonates are mainly between 0.75 and 0.96 (~75%), that could guarantee an isotopic fractionation controlled almost entirely imparted by redox transformations. The mass balance of Cr isotope authigenic composition showed a distinct upswing positive fractionated of $\delta^{53}Cr_{auth}$ since $0.06 \pm 0.076\text{‰}$ (2SD) to $0.48 \pm 0.087\text{‰}$ (2SD) average values (Fig. 8), reaching mean values even being able to be compared with an average value of the open Atlantic seawater of $0.53 \pm 0.18\text{‰}$ (2SD) of Bonnand et al. (2013). Other carbonate samples with authigenic fraction values $f_{auth [Cr]} < 45\%$ as Oit-4, -6, Bel-1 and Bel-2 are characterized by a positively fractionated changed to more positive values e.g., 0.117‰ to $0.84 \pm 0.098\text{‰}$ of 0.289‰ to $0.56 \pm 0.087\text{‰}$ of 0.201‰ to $0.43 \pm 0.083\text{‰}$ and of 0.167‰ to $0.50 \pm 0.078\text{‰}$ respectively, would represent overestimated values. Some carbonate samples with authigenic fraction values $f_{auth [Cr]}$ ranger between 0.24 to 0.57 (~57%) could represent underrated and unreliable $\delta^{53}Cr_{auth}$ values. The carbonate samples Oit-

12, -13 and Brr-1 are characterized but a shift to lighter fractionated values e.g., from -0.172‰ to $-0.22 \pm 0.076\text{‰}$ (2SD), from -0.165‰ to $0.20 \pm 0.072\text{‰}$ (2SD) and of -0.185‰ to $-0.86 \pm 0.06\text{‰}$ (2SD) respectively. Thus, superimposition unfractionated detrital phases reaching values relative to the ISER -0.124‰ (Schoenberg et al., 2008) and subsequent underestimation of the values which does not guarantee the reliability of the values.

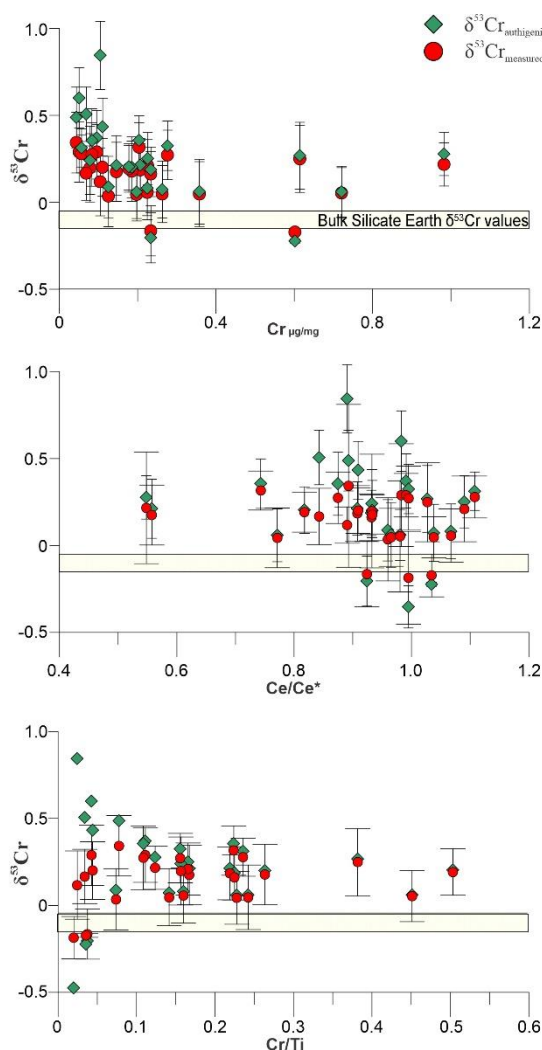


Figure 8. Isotope fractionation of Cr measured (med) and authigenic (aut) calculated using the following formulas according to (McLennan, 2001; Taylor; McLennan, 1985)

DISCUSSIONS

Source, contamination, and post-depositional alteration

Hydrogenous sediments (e.g., carbonate deposits) have the potential to record or retain rare earth element (REE) signatures as potential proxies to trace the geochemistry

of the water from which they precipitate, in addition to associating the physicochemical environments and different input sources like terrestrial and hydrothermal (e.g., Bau and Dulski, 1996; Webb and Kamber, 2000; Kamber and Webb, 2001). Modern seawater and most detritus-free ancient chemical sediments (such as BIF and carbonates) generally show heavy REE enrichment relative to light REE due to a decrease in ionic radii going from light to heavy REE (e.g., Bolhar et al., 2004). As particles are deposited in a water column, the light and medium REE are preferentially adsorbed, leaving the heavier REE in solution (Sholkovitz et al., 1994; Bolhar et al., 2004). This is reflected in a decrease in available REE for surface adsorption from La to Lu (Lee and Byrne, 1993). Additionally, modern seawater has a deficiency of Ce relative to neighboring REE, which is understood in terms of the oxidation of trivalent Ce to less soluble, tetravalent Ce, and subsequent removal through scavenging by suspended particles that settle through the water column. This is reflected by decreasing dissolved Ce abundances with depth, in contrast to the nutrient-like behaviors of the remaining REE (Bolhar et al., 2004). Besides, REE distributions influenced by reduction and/or acidification from hydrothermal fluids typically could show a positive Eu anomaly along with a slight enrichment of the middle REEs (Bau and Dulski, 1999; Michard and Albarède, 1986; Wheat et al., 2002).

The REE (rare earth element) shale-normalized patterns of the carbonate profiles of the Serra Olho d'Água and Santana dos Garrotes formations indicate a significant depletion of the light rare earth elements (LREE) with Sm/Yb ratio values as low as 0.60 and 0.70, respectively. These patterns are like those found in seawater and are generally thought to be indicative of a marine depositional environment. In addition, carbonate of the Serra Olho d'Água Formation has Y/Ho ratio values less than 30, which suggests that it was precipitated from seawater in a near-shore or restricted basin environment according to the findings of Bolhar et al. (2004). Some carbonate samples from this formation, such as Brr-3, -4, and -5, show values in the calculated anomalies Ce/Ce* and Eu/Eu* that are greater than 1, which may indicate sub-oxic anoxic conditions like to acidification likely caused by hydrothermal fluids in the water column during the carbonate precipitation. The higher fractionation of the heavy rare earth elements (HREE) in the carbonate samples from the Santana dos Garrotes Formation have values as low as 0.38 suggesting a preferential HREE complexation with carbonate ions. The HREE complexation is consistent with the high Y/Ho ratio values recorded in the Santana dos Garrotes

Formation carbonates (up to 43.11), which is like seawater values according to Bolhar et al. (2004). In addition, the pronounced negative Ce anomaly with values below 0.6 may indicate a transition from sub-oxygenated to oxygenated conditions once seawater conditions were established.

The carbonates of the Serra Olho d'Água Formation show slightly less radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (ranging 0.70798 to 0.70863) with relatively high Sr concentrations up to 1710.83 ppm. The Rb concentrations in these samples are also low (ranging from 0.44 to 1.39 ppm), leading to a strong negative correlation between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio and Rb concentration ($R^2 = 0.874$). This suggests that the ^{87}Sr in these carbonates would derive from a more radiogenic source, such as volcanic material, rather than terrigenous sources. The C and O isotopic values in the carbonates from Serra Olho d'Água Formation are negatively fractionated, with $\delta^{13}\text{C}$ values ranging from -2.83‰ to -1.0‰ and $\delta^{18}\text{O}$ values ranging from -15.84‰ to -13.28‰ with a weak negative correlation ($R^2 = -0.32$) suggesting not significant altered by meteoric fluid input during diagenesis. The low Mn concentrations (average 217 ppm) could support a minimum meteoric fluid in pore water and a subsequent Mn diagenetic enrichment that was observed in other cases worldwide (e.g., Hohl et al., 2015; Derry, 2010; Knauth and Kennedy, 2009).

The carbonate sections of the Santana dos Garrotes Formation at the Oiti (Oit-) and Pedreira (Bel-) outcrops differ slightly from each other. Both formations' carbonate samples have higher radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (between 0.707995 to 0.712266) with low [Sr] (average value = 177 ppm) and high [Rb] (average value of 0.2261 ppm), except for Oit-1, -12, and -13 samples which fall outside of these range of values. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios have no correlation with Rb concentration ($R^2 = 0.004$) and a moderate correlation with Sr concentration ($R^2 = 0.54$). The average values of Mn/Sr and Rb/Sr ratios are 2.33 and 0.0012, respectively, and they fall within the threshold values considered as primary seawater Sr-isotope signal. These data, together with the absence of correlation between Mn/Sr and $\delta^{18}\text{O}$ ($R^2 = -0.1$) as well as between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{18}\text{O}$, indicate minimal diagenetic fluid overprinting, minimal detrital fraction, and minimal isotopic modification.

$\delta^{13}\text{C}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio: climatic conditions, age and evolution of the carbonate depositional paleoenvironment of the Cachoeirinha Group

The marine carbonate reservoir records an average $\delta^{13}\text{C}$ value of $\sim 0\text{‰}$ (carbonate carbon isotopes; $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$). During the Neoproterozoic Era, the records show multiple large negative $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ excursions, reaching values as low as -6‰ , which cannot be solely explained by the classical photosynthesis-dominated carbon cycle (Halverson et al., 2005). These negative excursions suggest that other factors, such as volcanic activity or changes in ocean chemistry, may have played a role in the carbon cycle during this period. Therefore, the analysis of the $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ values in the marine carbonate reservoir can provide insights into the past carbon cycle and the interactions between different geochemical processes. The negative $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ values are too speculated to have resulted from the intermittent oxidation of oceanic dissolved organic carbon (DOC) with extremely low $\delta^{13}\text{C}$ values (Fike et al., 2006; McFadden et al., 2008). Therefore, the decoupled relationship between $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ in early Neoproterozoic sedimentary strata may indicate the buffering effect of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ induced by a large DOC pool, starting at ~ 720 Ma ago in the Cryogenian Period (Swanson-Hysell et al., 2010) and ending at ~ 550 Ma ago in the late Ediacaran Period (Fike et al., 2006; McFadden et al., 2008; Gao Y P et al., 2022). Nevertheless, $\delta^{13}\text{C}$ compositions were very high ($\geq 5\text{‰}$) throughout most of the Neoproterozoic Era but declined sharply at least five times. Three of these declines associated with negative $\delta^{13}\text{C}$ anomalies correspond temporally to glacial epochs (Hoffman et al., 1998; Halverson et al., 2005). During the Neoproterozoic Era, the oldest negative $\delta^{13}\text{C}$ inflection has been registered around 800 Ma in the strata as the Bitter Springs Stage (Hill et al., 2000; Halverson et al., 2005; 2006). This event has been driven by low remineralization from dissolved organic carbon (DOC) perhaps associated with low oxygen and imbalanced sulfate levels, as well as inputs of dissolved inorganic carbon (DIC) (e.g., Swanson-Hysell et al., 2010). Likewise, the compilation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ records showed a subtle (0.00025) but sharp rise that slightly exceeded the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values around 0.7055 recorded during the same period (Hoffman et al., 1998; Hoffman and Schrag, 2002). The Cryogenian Period, which occurred between 720 and 635 Ma ago, is characterized by two major episodes of low-latitude glaciation, also known as "Snowball Earth" phases. According to research by Kirschvink, J. (1992), these episodes are associated with negative $\delta^{13}\text{C}$ excursions of approximately -5‰ . The first episode, referred to as the Sturtian, began around 716 Ma ago and may have lasted until around 665 Ma ago. During this time, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ compositions reached values of approximately 0.7064 (Halverson et al., 2007). The second episode, known as the Marinoan, lasted from around 645 Ma ago until the base of the Ediacaran

period at around 635 Ma ago (Shields-Zhou et al., 2016 Condon et al., 2005). This episode promoted an abrupt increase in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio, ranging from 0.7072 to 0.7080 ().

The Serra Olho d'Água and Santana dos Garrotes formations, belonging to the Cachoeirinha Group, have been found to have maximum U-Pb ages in zircons of 880 ± 8 Ma (detrital) and 630–610 Ma (volcanic). These formations have been found to have distinct characteristics in their $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{13}\text{C}$ isotopic system, which are commonly correlated with Cryogenian–Ediacaran carbonate deposits associated with the "Snowball Earth" phases during the West Gondwana assembly (e.g., Usma et al., 2021). These formations have been reported in different areas such as the Saldania, Gariep, Damara and West Congo belts in southwest and central Africa, as well as the Sete Lagoas Formation Cap carbonates from the São Francisco Basin, Brazil (Frimmel, 2009, Halverson et al., 2007, Caxito et al., 2018) and from other early Ediacaran cap carbonate sequences around the world such as the Otavi Group in Namibia, the Doushantuo Formation in China, among others.

The carbonates of the Serra Olho d'Água Formation, which are associated with conglomerates and overlaid with siliciclastic materials and stromatolite structures, have Y/Ho ratios between 26 and 30. According to Bau et al. (1996), these ratios indicate that the carbonates were formed in a near-shore environment of a restricted basin through precipitation from seawater. The Serra Olho d'Água Formation carbonates are characterized by negative $\delta^{13}\text{C}$ values between -2.83‰ and -0.71‰ , and low $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios ranging from 0.70776 to 0.70862. The Serra Olho d'Água Formation carbonates have "pristine" isotopic signatures, as indicated by their negative $\delta^{13}\text{C}$ values between -2.83‰ and -0.71‰ and low $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios from 0.70776 to 0.70862 (Fig. 9). These isotopic values can be compared to the long-term increase in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio, as documented in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between 0.07070 and 0.7085 observed in the Serra Olho d'Água Formation carbonates are consistent with the well know pre- and post-Mari-noan Glaciation, as well as the negative $\delta^{13}\text{C}$ excursion recorded during the Cryogenian-Ediacaran transition (Halverson et al., 2007, Chen et al., 2022). The carbonates from the Santana dos Garrotes Formation, which are associated with Banded Iron Formations (BIF), may indicate the evolution of the restricted Cachoeirinha Basin to well-established marine conditions, as suggested by their high Y/Ho ratios (>45), according to Bolhar et al. (2004). The carbonates from the Santana dos Garrotes Formation have positive $\delta^{13}\text{C}$ values between $+3.1\text{‰}$ and $+5.5\text{‰}$ and more radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios ranging from

0.707995 to 0.712266 (Fig. 9). These values are consistent with those only recorded during the early Ediacaran period, as according to Halverson et al. (2007); Condon et al. (2005); Sawaki et al. (2010). The emerging fractionation in the isotopic systems of the Santana dos Garrotes Formation carbonates has been explained by the long-lived ocean stratification following the Marinoan glaciation, together with a subsequent isotopically stratified seawater column that was influenced by radiogenic run-on from continents during the transient ultra-greenhouse climate (Shields, 2005; Hoffman et al., 2017; Hoffman et al., 1999; Hoffman and Schrag 2002; Halverson et al., 2007, Hurtgen et al., 2006).

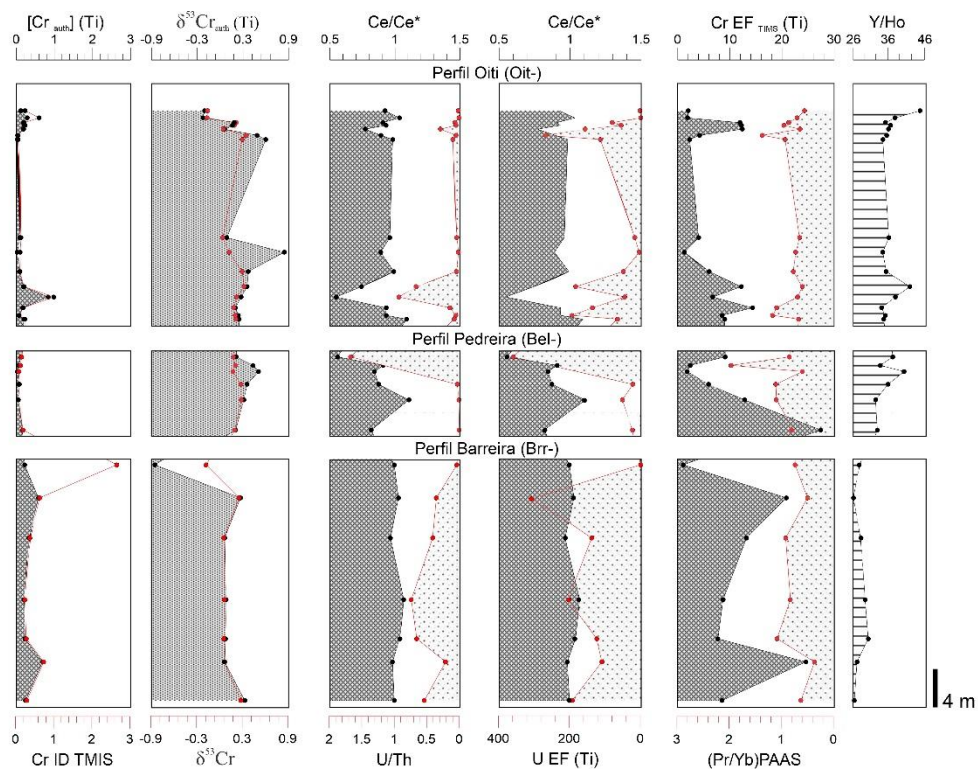


Figure 9. Stratigraphic profile of geochemical data from carbonates of the Barreira outcrop of the Serra Olho d'Água Formation, and from the Pedreira and Oiti outcrops of the Santana dos Garrotes Formation.

According to Usma et al. (2021), the pristine seawater signatures such as positively fractionated $\delta^{13}\text{C}$ (+3.1 and + 5.5‰) and radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios values (0.70792 and 0.70927) recorded by the carbonates of the Santana dos Garrotes Formation suggest that they were deposited under the warm interglacial conditions of the early Ediacaran. These isotopic signatures allow for a chemostratigraphic correlation of the Santana dos Garrotes Formation with carbonate sections recognized worldwide.

Redox conditions of the Cachoeirinha Basin

The ironstone and iron formation data have provided important insights into the redox conditions of the basin during the Archaean and Neoproterozoic periods in several areas worldwide. These data have helped to constrain the timing of "whiffs" of oxygen and the subsequent Great Oxidation Event (GOE) as well as new clues about the Neoproterozoic Oxidation Event (NOE) (e.g., Gilleaudeau et al., 2016; Cole et al., 2016; Lyons et al., 2014; Planavsky et al., 2014; Crowe et al., 2013; Frei et al., 2009). The studies focused on the iron-rich sedimentary rocks as an archive for ancient seawater $\delta^{53}\text{Cr}$ values, since in presence of Fe(II), seawater Cr(VI) is reduced to Cr(III) and can be co-precipitated with Fe-(oxyhydr)oxides and the Cr-reduction favors the light ^{52}Cr isotope (Frei et al., 2009). As a result, pulses of terrestrial Cr-oxidation were recorded prior to the Great Oxidation Event (GOE) at around 2400 Ma, where $p\text{O}_2$ was sustained above 10^{-5} PAL for the first time in Earth history. This was immediately followed by a lack of Cr-isotope fractionation, which is interpreted as a post-GOE decline in atmospheric $p\text{O}_2$ (Frei et al., 2009). During a subsequent Neoproterozoic Oxidation Event (NOE) at around 635–550 Ma, $p\text{O}_2$ began to rise to near-modern levels, capable of producing oxidative terrestrial weathering. This is associated with a broad range of proxies that suggest increasing biospheric oxygen in the Neoproterozoic (Gilleaudeau et al., 2016, Planavsky et al., 2014).

According to Wei et al. (2018), slightly positive $\delta^{53}\text{Cr}$ values (0.18–0.43‰) and slightly negative Ce-anomaly record in Post-Marinoan carbonates have been associated with oxidizing conditions in the atmosphere and in shallow seawaters in both Ediacaran Doushantuo and Dengying formations in the Yangtze Gorges area, South China, (with $p\text{O}_2$ over 1% PAL). In addition, oscillations in eustatic sea-level variations, micro-fossil diversity changes, and redox fluctuations have been associated with positively fractionated $\delta^{53}\text{Cr}$ values in Late Ediacaran carbonates from Arroyo del Soldado Group, with $\delta^{53}\text{Cr}$ values up to $\sim +0.29\text{‰}$ (e.g., Frei et al., 2011; Gaucher et al., 2004; Gaucher et al., 2009; Velasquez, 2010) revealing the relationship between late Neoproterozoic climatic oscillations, extinction and radiation events, ocean chemistry, and changes in atmospheric oxygenation (e.g. Canfield et al., 2008; Frei et al., 2009, 2011; Johnston et al., 2010). Likewise, Usma et al. (2021) reported positive $\delta^{53}\text{Cr}$ fractionation between +0.15 and +1.04‰ (from HCl leaching) in the Banded Iron Formations (BIF) and one carbonate sample of the Santana dos Garrotes Formation, indicating oxidative weathering. A second

approach to determine authigenic $\delta^{53}\text{Cr}$ values is to leach sediment samples with HNO_3 conc., as reported by Reinhard et al. (2014), to separate authigenic from detrital Cr, and this method also record positive $\delta^{53}\text{Cr}$ fractionation to Serra Olho d'Água and Santana dos Garrotes Formations. The authigenic fractionated-chromium ($\delta^{53}\text{Cr}_{\text{auth}}$) measured in the Cryogenian–Ediacaran carbonates of the Serra Olho d'Água and Santana dos Garrotes Formations vary between 0.0605 and 0.3248‰ and between 0.058 and 0.487‰ respectively, providing preponderant $\delta^{53}\text{Cr}_{\text{auth}}$ signatures as well as stronger evidence of the presence of mobilized Cr (VI), indicating that chromium underwent a process of redox-cycling on land during oxidative weathering (Fig. 10). The $\delta^{53}\text{Cr}_{\text{auth}}$ of the carbonates from the Serra Olho d'Água Formation, which are associated with near-shore/restricted basin water precipitates, could represent the $\delta^{53}\text{Cr}$ of Ediacaran composition. These values also represent low $\delta^{53}\text{Cr}$ fraction values, ranging from -0.59 to 0.24 ‰, associated with estuarine mix zone characteristics (Goring-Harford, et al., 2020). The heavy authigenic Cr composition $\delta^{53}\text{Cr}_{\text{auth}}$ 0.48 ± 0.087 ‰ of the Santana dos Garrotes Formation carbonates associated with clearly marine conditions, could be indicative of a positively fractionated seawater pool, in which Cr is effectively reduced from oxygenated surface waters, by elevated oxidative terrestrial weathering, as well as the presence of a redox-cline separating oxygenated surface layer waters, reaching $\delta^{53}\text{Cr}_{\text{auth}}$ fractionate values close to the average of open Atlantic seawater of 0.53 ± 0.18 ‰ (2SD) (Bonnand et al., 2013). Therefore, positively fractionated chromium values ($\delta^{53}\text{Cr}$ up to $+5.0$ ‰) have notably been observed during the Neoproterozoic associated with the Neoproterozoic Oxidation Event (NOE). The close temporal relationship between positive $\delta^{53}\text{Cr}$ excursions recorded in BIFs and carbonates during warm periods following major Precambrian glaciation events make it likely that these isotope signals monitor climatic changes in local and/or regional "Snowball Earth" scenarios (Frei et al., 2009).

The non-Ce anomaly expressed by $\text{Ce}/\text{Ce}^* \sim 1$ value present in most carbonate samples from the Cachoeirinha Basin, and mainly the Serra Olho d'Água Formation carbonates, could be associated with carbonates that precipitated into bottom waters ruled by low oxygenation conditions (anoxic) remaining the Ce in its unreduced form (Bau and Dulski 1999, Wu et al., 2019; Tostevin et al., 2016). In addition, positive Eu/Eu^* anomalies present in this carbonate section, would be interpreted as reflecting a feature of reduced Eu (Eu^{2+}) prevailing in an euxinic to anoxic bottom water depositional environment. The true negative Ce anomalies of the carbonates from the Santana dos Garrotes

Formation can be explained by the oxidation of Ce^{+3} to Ce^{+4} , which is indicative of the presence of a redoxcline separating oxygenated surface layer waters and low oxygen deeper waters given well established seawater conditions (e.g., Tostevin, et al., 2016; Wu et al., 2019; Gómez-Peral et al., 2019). Additionally, high concentrations of transition elements such as Ni, Cu, Zn and Cd could be associated with organic matter (OM), reaching enrichment factor (EF) values in the order of hundreds or even thousands. This is coupled with redox transformations.

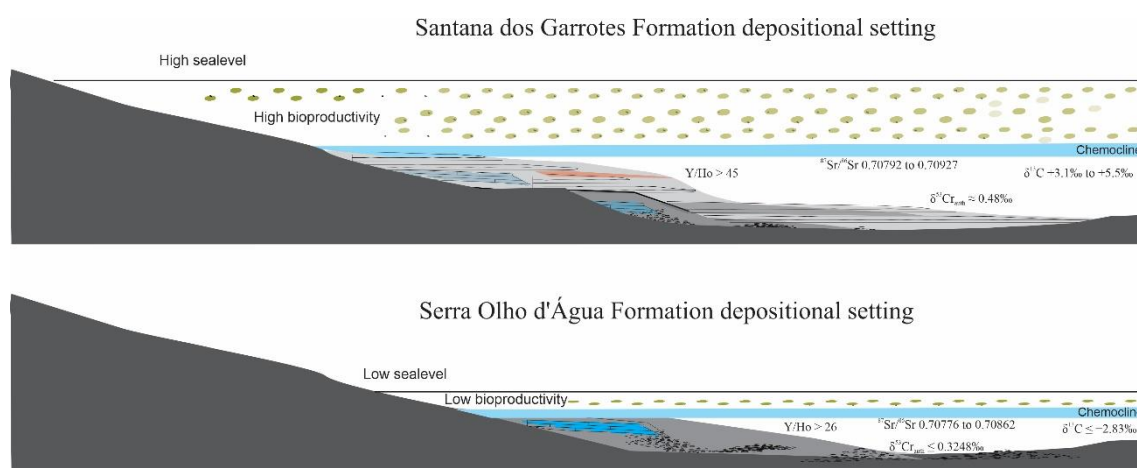


Figure 10. Depositional models during the Santana dos Garrotes and Serra Olho d'Água Formations deposition.

CONCLUSIONS

Carbonate deposits of the Serra Olho d'Água and Santana dos Garrotes Formations, interspersed with marine turbidite rocks, volcanic and volcanoclastic rocks of the Cachoeirinha Group, display evidence of hydrosphere evolution through the Cryogenian–early-Ediacaran period during West Gondwana conformation. Stratigraphic interpretation from the behavior of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and REE+Y systems, when coupled, allow to represent chemistry depositional signatures currently associated with the Cryogenian-Ediacaran period through the Marinoan glaciation around 635 Ma.

The REEs distribution measured in the carbonates of the Cachoeirinha Group contrasted with ancient chemical sediments labeled as pristine seawater signatures, that guarantee aqueous carbonate complexation by water depth, salinity, and seawater redox state functions. From Ce, Eu, La, Gd and Pr, Ce anomalies with the REE+Y abundance distribution and Y/Ho ratio values, contrasted weathering terrestrial material and fluvial transport from surface to minor influence deep seawater. The Y/Ho ratio ~26 values associated with upper continental crust measured in the carbonates of the Serra Olho d'Água Formation reflect a depositional system of near-shore/restricted basin. The increase in the Y/Ho ratio to 44 values associated with open marine basin measures in the carbonates of the Santana dos Garrotes Formation, witness the hydrosphere evolution from restricted water to well established seawater conditions, and elucidate a transgressive system track as regional after a glacial period as paleoceanographic processes.

The variation of pristine carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$) measured across Serra Olho d'Água and Santana dos Garrotes carbonate sections represent the global perturbation of the carbon cycle. The isotopically negative Serra Olho d'Água carbonates ($\delta^{13}\text{C} \sim -3$) associated with conglomerates and carbonates superimposed bearing siliciclastic material and stromatolite structures, presumably record undirected glaciomarine deposits associated with near-shore/restricted basin conditions, with less radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios from 0.70776 to 0.70862 currently identified with the Marinoan glaciation period. The isotopically positive Santana dos Garrotes Formation carbonates ($\delta^{13}\text{C} \sim 5$) with more radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios from 0.707995 to 0.712266, have been associated with a warm interglacial period. The well-established seawater conditions are given by glacio-eustatic sea-level compensation and subsequently shift of the carbon isotopic composition in function of the ocean/atmosphere reservoir. Therefore, Cachoeirinha carbonates seem to correlate shifts in the carbon and strontium isotopic fractionation in

function of the dissolved inorganic carbon (DIC) with respect to organic matter (OM) pool inventory, hydrostatic basin evolution, as well as changes in the weathering rate imposed on near-shore/restricted basin over well-established seawater conditions, ensuring long-term fluctuations in the chemical conditions.

The $\delta^{53}\text{Cr}_{\text{auth}}$ and Ce-anomaly in the Santana dos Garrotes Formation suggest that the atmosphere and shallow seawater of the early Ediacaran Cachoeirinha Basin were, at least, mildly, locally oxygenated throughout the deposition of this succession. Therefore, we can assume that the Cr isotopic measurements in the carbonates of the Santana dos Garrotes section ($\delta^{53}\text{Cr}_{\text{auth}} 0.48 \pm 0.087\text{‰}$) provide constraints for the Cr isotopic compositions that prevailed in the oxic seawater surface layer in the Cachoeirinha Basin present since the early Ediacaran.

REFERENCES

- Aftabi, A., Atapour, H., Mohseni, S., 2022. The Ediacaran record of glaciogenic dropstones, diamictites and cap carbonates associated with non-metamorphosed banded iron formations (BIFs) in Iran. *Precambrian Res* 378, 106740. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2022.106740>
- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., de Brito Neves, B.B., Fuck, R.A., 1981. Brazilian structural provinces: An introduction. *Earth Sci Rev* 17, 1–29. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(81\)90003-9](https://doi.org/10.1016/0012-8252(81)90003-9)
- Barbosa, O., 1970. Geologia Econômica de parte da região do médio São Francisco, Nordeste do Brasil. *DNPM/DFPM* 140, 97.
- Bau, M., Dulski, P., 1999. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of proterozoic seawater. *Chem Geol* 155, 77–90. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00142-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00142-9)
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Res* 79, 37–55. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(95\)00087-9](https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)00087-9)
- Bittar, S.M.B., 1999. Faixa Piancó-Alto Brígida: Terrenos tectono-estratigráficos sob regimes metamórficos e deformacionais contrastantes (Tese de Doutorado). usp. <https://doi.org/10.11606/T.44.1999.tde-18112015-101917>
- Blamey, N.J.F., Brand, U., Parnell, J., Spear, N., Lécuyer, C., Benison, K., Meng, F., Ni, P., 2016. Paradigm shift in determining Neoproterozoic atmospheric oxygen. *Geology* 44, 651–654. <https://doi.org/10.1130/G37937.1>

- Bolhar, R., Kamber, B.S., Moorbath, S., Fedo, C.M., Whitehouse, M.J., 2004. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth Planet Sci Lett* 222, 43–60. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.016>
- Bonnand, P., James, R.H., Parkinson, I.J., Connelly, D.P., Fairchild, I.J., 2013. The chromium isotopic composition of seawater and marine carbonates. *Earth Planet Sci Lett* 382, 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.09.001>
- Brito Neves, B.B., 1983. O mapa geológico do Nordeste oriental do Brasil , escala 1/1.000.000. Tese Livre Docência, USP.
- Brito Neves, B.B., Santos, E.J., van Schmus, W.R., 2000. Tectonic history of the Borborema province, in: Cordani, U.G., Milani, E.J., Thomaz Filho, A., Campos, D.A. (Eds.), *Tectonic Evolution of South America*. 31 International Geological Congress, Rio de Janeiro, pp. 151–182.
- Brito Neves, B.B., van Schmus, W.R., Costa Campos Neto, M., 2018. Piancó-alto brígida branching system of orogens (PE-PB-CE), Tectonic regionalization and geochronology. *Geologia USP - Serie Cientifica* 18, 149–171. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v18-142182>
- Brito Neves, B.B. de, Fuck, R.A., 2014. The basement of the South American platform: Half Laurentian (N-NW)+half Gondwanan (E-SE) domains. *Precambrian Res* 244, 75–86. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2013.09.020>
- Campos Neto, M. da C., Bittar, S.M.B., de Brito Neves, B.B., 1994. Domínio tectônico Rio Pajeú-Província Borborema: orogêneses superpostas no ciclo brasileiro\pan-africano. *SBG, Cong. Bras. Geol.* 38, Anais, 221–222.
- Canfield, D.E., Poulton, S.W., Narbonne, G.M., 2007. Late-Neoproterozoic deep-ocean oxygenation and the rise of animal life. *Science* (1979) 315, 92–95. <https://doi.org/10.1126/science.1135013>
- Caxito, F.A., Basto, C.F., Santos, L.C.M. de L., Dantas, E.L., Medeiros, V.C. de, Dias, T.G., Barrote, V., Hagemann, S., Alkmim, A.R., Lana, C., 2021. Neoproterozoic magmatic arc volcanism in the Borborema Province, NE Brazil: possible flare-ups and lulls and implications for western Gondwana assembly. *Gondwana Research* 92, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2020.11.015>
- Caxito, F.A., de Lira Santos, L.C.M., Ganade, C.E., Bendaoud, A., Fettous, E.H., Bouyo, M.H., 2020. Toward an integrated model of geological evolution for NE Brazil-NW Africa: The Borborema Province and its connections to the Trans-Saharan (Benino-Nigerian and Tuareg shields) and Central African orogens. *Brazilian Journal of Geology* 50. <https://doi.org/10.1590/2317-4889202020190122>
- Caxito, F.A., Frei, R., Uhlein, G.J., Gonçalves Dias, T., Ártig, T.B., Uhlein, A., 2018. Multiproxy geochemical and isotope stratigraphy records of a Neoproterozoic Oxygenation Event in the Ediacaran Sete Lagoas cap carbonate, Bambuí Group, Brazil. *Chem Geol* 481, 119–132. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.02.007>
- Chen, X., Zhou, Y., Shields, G.A., 2022. Progress towards an improved Precambrian seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve. *Earth Sci Rev* 224, 103869. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103869>
- Cole, D.B., Reinhard, C.T., Wang, X., Gueguen, B., Halverson, G.P., Gibson, T., Hodgskiss, M.S.W., Ryan McKenzie, N., Lyons, T.W., Planavsky, N.J., 2016. A shale-hosted Cr isotope record of low

- atmospheric oxygen during the Proterozoic. *Geology* 44, 555–558.
<https://doi.org/10.1130/G37787.1>
- CPRM, 2001. GEOLOGIA E RECURSOS MINERAIS DO ESTADO DE PERNAMBUCO. Recife, PE.
- de Brito Neves, B.B., 1975. Regionalização geotectônica do Pré-cambriano Nordeste.
- de Brito Neves, B.B., da Costa Campos Neto, M., 2016. A faixa de dobramentos do Rio Salgado, norte-noroeste da Zona Transversal-Província Borborema (PB-CE). *Geologia USP - Serie Cientifica* 16, 3–17. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v16i3p3-17>
- Derry, L.A., 2010. A burial diagenesis origin for the Ediacaran Shuram-Wonoka carbon isotope anomaly. *Earth Planet Sci Lett* 294, 152–162. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.03.022>
- Fang, Z., He, X., Zhang, G., Zhang, X., Shen, Y., Qin, L., 2021. Ocean redox changes from the latest Permian to Early Triassic recorded by chromium isotopes. *Earth Planet Sci Lett* 570, 117050. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117050>
- Ferreira, V.P., Sial, a. N., Jardim De Sá, E.F., 1998. Geochemical and isotopic signatures of Proterozoic granitoids in terranes of the Borborema structural province, northeastern Brazil. *J South Am Earth Sci* 11, 439–455. [https://doi.org/10.1016/S0895-9811\(98\)00027-3](https://doi.org/10.1016/S0895-9811(98)00027-3)
- Ferreira, V.P., Sial, A.N., Pimentel, M.M., 2004. Intermediate to acidic magmatism and crustal evolution in the transversal zone, northeastern Brazil, in: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R., de Brito Neves, B.B. (Eds.), *Geologia Do Continente Sul-Americano: Evolução Da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Beca (1), p. 190 201.
- Fike, D.A., Grotzinger, J.P., Pratt, L.M., Summons, R.E., 2006. Oxidation of the Ediacaran ocean. *Nature* 444, 744–747. <https://doi.org/10.1038/nature05345>
- Frank, A.B., Klæbe, R.M., Löhr, S., Xu, L., Frei, R., 2020. Chromium isotope composition of organic-rich marine sediments and their mineral phases and implications for using black shales as a paleoredox archive. *Geochim Cosmochim Acta* 270, 338–359. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.11.035>
- Frei, R., Døssing, L.N., Gaucher, C., Boggiani, P.C., Frei, K.M., Bech Ártig, T., Crowe, S.A., Freitas, B.T., 2017. Extensive oxidative weathering in the aftermath of a late Neoproterozoic glaciation – Evidence from trace element and chromium isotope records in the Urucum district (Jacadigo Group) and Puga iron formations (Mato Grosso do Sul, Brazil). *Gondwana Research* 49, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2017.05.003>
- Frei, R., Gaucher, C., Døssing, L.N., Sial, A.N., 2011. Chromium isotopes in carbonates - A tracer for climate change and for reconstructing the redox state of ancient seawater. *Earth Planet Sci Lett* 312, 114–125. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.009>
- Frei, R., Gaucher, C., Poulton, S.W., Canfield, D.E., 2009. Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes. *Nature* 461, 250–253. <https://doi.org/10.1038/nature08266>
- Frei, R., Gaucher, C., Stolper, D., Canfield, D.E., 2013. Fluctuations in late Neoproterozoic atmospheric oxidation - Cr isotope chemostratigraphy and iron speciation of the late Ediacaran lower Arroyo del Soldado Group (Uruguay). *Gondwana Research* 23, 797–811. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2012.06.004>

- Frimmel, H.E., 2009. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. *Chem Geol* 258, 338–353. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.10.033>
- Gao, Y., Gong, Y., Chen, X., 2022. Constraining the Ediacaran oceanic dissolved organic carbon reservoir: Insights from carbon isotopic records from a drill core from South China. *Journal of University of Science and Technology of China* 52. <https://doi.org/10.52396/JUSTC-2021-0226>
- Gaucher, C., Nóbrega Sial, A., Blanco, G., Sprechmann, P., 2004. Chemostratigraphy of the lower Arroyo del soldado group (Vendian, Uruguay) and palaeoclimatic implications. *Gondwana Research* 7, 715–730. [https://doi.org/10.1016/S1342-937X\(05\)71058-3](https://doi.org/10.1016/S1342-937X(05)71058-3)
- Gaucher, C., Sial, A.N., Poiré, D., Gómez Peral, L., Ferreira, V.P., Pimentel, M.M., 2009. Chapter 4.4 Chemostratigraphy. *Developments in Precambrian Geology* 16, 115–122. [https://doi.org/10.1016/S0166-2635\(09\)01607-7](https://doi.org/10.1016/S0166-2635(09)01607-7)
- Gilleaudeau, G.J., Frei, R., Kaufman, A.J., Kah, L.C., Azmy, K., Bartley, J.K., Chernyavskiy, P., Knoll, A.H., 2016. Oxygenation of the mid-Proterozoic atmosphere: clues from chromium isotopes in carbonates. *Geochem Perspect Lett* 178–187. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.1618>
- Gomes, H.A., 1998. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Serra Talhada, Folha SB.24-Z-C. Escala 1:250.000. Brasília.
- Goring-Harford, H.J., Klar, J.K., Donald, H.K., Pearce, C.R., Connelly, D.P., James, R.H., 2020. Behaviour of chromium and chromium isotopes during estuarine mixing in the Beaulieu Estuary, UK. *Earth Planet Sci Lett* 536, 116166. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116166>
- Guimarães, I.P., da Silva Filho, A.F., Almeida, C.N., van Schmus, W.R., Araújo, J.M.M., Melo, S.C., Melo, E.B., 2004. Brasileiro (Pan-African) granitic magmatism in the Pajeú- Paraíba belt, Northeast Brazil: An isotopic and geochronological approach. *Precambrian Res* 135, 23–53. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2004.07.004>
- Halverson, G.P., Dudás, F.Ö., Maloof, A.C., Bowring, S.A., 2007. Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of Neoproterozoic seawater. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 256, 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.02.028>
- Halverson, G.P., Hoffman, P.F., Schrag, D.P., Maloof, A.C., Rice, A.H.N., 2005. Toward a Neoproterozoic composite carbon-isotope record. *Bulletin of the Geological Society of America* 117, 1181–1207. <https://doi.org/10.1130/B25630.1>
- Halverson, G.P., Wade, B.P., Hurtgen, M.T., Barovich, K.M., 2010. Neoproterozoic chemostratigraphy. *Precambrian Res* 182, 337–350. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.04.007>
- Halverson, P., Hoffman, P., Schrag, D., Kaufman, A., 2002. A major perturbation of the carbon cycle before the Ghaun glaciation in Namibia: prelude to snowball Earth. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*.
- Hoffman, P.F., Abbot, D.S., Ashkenazy, Y., Benn, D.I., Brocks, J.J., Cohen, P.A., Cox, G.M., Creveling, J.R., Donnadieu, Y., Erwin, D.H., Fairchild, I.J., Ferreira, D., Goodman, J.C., Halverson, G.P., Jansen, M.F., le Hir, G., Love, G.D., Macdonald, F.A., Maloof, A.C., Partin, C.A., Ramstein, G., Rose, B.E.J., Rose, C. v., Sadler, P.M., Tziperman, E., Voigt, A., Warren, S.G., 2017. Snowball Earth climate dynamics and Cryogenian geology-geobiology. *Sci Adv* 3. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600983>

- Hoffman, P.F., Kaufman, A.J., Halverson, G.P., 1998. GSA TODAY A Publication of the Geological Society of America. GSA Today 8, 2–6. <https://doi.org/10.1016/j.anbehav.2013.10.032>
- Hoffman, P.F., Schrag, D.P., 2002. The snowball Earth hypothesis: testing the limits of global change. *Terra Nova* 14, 129–155. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.2002.00408.x>
- Hoffman, P.F., Schrag, D.P., 2000. Snowball Earth Ice entombed our planet hundreds of millions of years ago, and complex animals evolved in the greenhouse heat wave that followed. *Sci Am* 1–10.
- Hohl, S. v., Becker, H., Gamper, A., Jiang, S.Y., Wiechert, U., Yang, J.H., Wei, H.Z., 2015. Secular changes of water chemistry in shallow-water Ediacaran ocean: evidence from carbonates at Xiaofenghe, Three Gorges area, Yangtze Platform, South China. *Precambrian Res* 270, 50–79. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2015.09.006>
- Hohl, S. v., Rodler, A.S., Viehmann, S., Huang, X., Xu, J., Gaucher, C., Germs, G.J.B., Hegenberger, W., Goderis, S., Wei, H., Frei, R., 2022. C, Sr, Nd isotope chemostratigraphy and zircon provenance of the Witvlei Group (Namibia): Neoproterozoic glaciations and seawater evolution. *Precambrian Res* 372, 106600. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2022.106600>
- Kamber, B.S., Webb, G.E., 2001. The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: Implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochim Cosmochim Acta* 65, 2509–2525. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00613-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00613-5)
- Kennedy, M.J., Christie-Blick, N., 2011. Condensation origin for Neoproterozoic cap carbonates during deglaciation. *Geology* 39, 319–322. <https://doi.org/10.1130/G31348.1>
- Kirschvink, J.L., 1992. Late Proterozoic low-latitude global glaciation: the snowball Earth. *The Proterozoic Biosphere* 52, 51–52.
- Knauth, L.P., Kennedy, M.J., 2009. The late Precambrian greening of the Earth. *Nature* 460, 728–732. <https://doi.org/10.1038/nature08213>
- Kozuch, M., 2003. Isotopic and trace element geochemistry of Early Neoproterozoic gneissic and metavolcanic rocks in the Cariris Velhos Orogen of the Borborema Province, Brazil, and their bearing to tectonic setting.
- Krabbenhöft, A., Eisenhauer, A., Böhm, F., Vollstaedt, H., Fietzke, J., Liebetrau, V., Augustin, N., Peucker-Ehrenbrink, B., Müller, M.N., Horn, C., Hansen, B.T., Nolte, N., Wallmann, K., 2010. Constraining the marine strontium budget with natural strontium isotope fractionations ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$, $\delta^{88}/^{86}\text{Sr}$) of carbonates, hydrothermal solutions and river waters. *Geochim Cosmochim Acta* 74, 4097–4109. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.009>
- Lan, Z., Huyskens, M.H., le Hir, G., Mitchell, R.N., Yin, Q.Z., Zhang, G., Li, X.H., 2022. Massive Volcanism May Have Foreshortened the Marinoan Snowball Earth. *Geophys Res Lett* 49. <https://doi.org/10.1029/2021GL097156>
- Li, Y., Huang, Y., Li, Z., Tang, X., Liu, X., Hughes, S.S., 2022. Mechanisms of chromium isotope fractionation and the applications in the environment. *Ecotoxicol Environ Saf* 242, 113948. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113948>
- Lyons, T.W., Reinhard, C.T., Planavsky, N.J., 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature* 506, 307–315. <https://doi.org/10.1038/nature13068>

- Marulanda, C.O., 2013. ESTUDO DE PROVENIÊNCIA EM SEQUÊNCIAS SUPRACRUSTAIS NEOPROTEROZOICAS DA ZONA TRANSVERSAL, PROVINCIA BORBOREMA (DTSSERTAÇÃO DE MESTRADO). SÃO PAULO.
- McArthur, J.M., Howarth, R.J., Shields, G.A., Zhou, Y., 2020. Strontium Isotope Stratigraphy. *Geologic Time Scale* 2020 211–238. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00007-3>
- Mcfadden, K.A., Huang, J., Chu, X., Jiang, G., Kaufman, A.J., Zhou, C., Yuan, X., Xiao, S., Designed, S.X., Performed, S.X., Contributed, S.X., 2008. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation, PNAS March.
- Mckirdy, D.M., Burgess, J.M., Lemon, N.M., Yu, X., Cooper, A.M., Gostin, V.A., Jenkins, R.J.F., Both, R.A., Au, (D M, Mckirdy,), 2001. A chemostratigraphic overview of the late Cryogenian interglacial sequence in the Adelaide Fold-Thrust Belt, South Australia, *Precambrian Research*.
- McLennan, S.M., 2001. Continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 2.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes, in: Lipin, B.R., McKay, G.A. (Eds.), *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. BookCrafters, San Francisco, California, pp. 169–200.
- Medeiros, Jardim de Sà, Emanuel Ferraz, 2010. O Grupo Cachoeirinha (Zona Transversal , NE do Brasil) redefinição e proposta de formalização. *Revista de Geologia* 22, 124–136.
- Medeiros, V.C., 2004. Evolução geodinâmica e condicionamento estrutural dos terrenos Piancó-Alto Brígida e Alto Pajeú, domínioda Zona Transversal, NE do Brasil.
- Medeiros, V.C., Jardim de Sà, E.F., 2009. O Grupo Cachoeirinha (Zona Transversal, NE do Brasil): redefinição e proposta de formalização. *Revista brasileira de Geociências* 22, 124–136.
- Melezhik, V.A., Gorokhov, I.M., Kuznetsov, A.B., Fallick, A.E., 2001. Chemostratigraphy of Neoproterozoic carbonates: Implications for “blind dating.” *Terra Nova* 13, 1–11. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.2001.00318.x>
- Michard, A., Albarède, F., 1986. The REE content of some hydrothermal fluids. *Chem Geol* 55, 51–60. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(86\)90127-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(86)90127-0)
- Neves, B.B.B., Passarelli, C.R., 2020. Terrenos tectonoestratigráficos dispersos do embasamento pré-Brasiliano (São José do Caiana, Açude Coremas e Icaçara) na porção centro-oeste da Zona Transversal (Paraíba, Ceará e Pernambuco). *Geologia USP. Série Científica* 20, 81–105. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v20-159425>
- Planavsky, N.J., Reinhard, C.T., Wang, X., Thomson, D., McGoldrick, P., Rainbird, R.H., Johnson, T., Fischer, W.W., Lyons, T.W., 2014. Low mid-proterozoic atmospheric oxygen levels and the delayed rise of animals. *Science* (1979) 346, 635–638. <https://doi.org/10.1126/science.1258410>
- Raub, T., Kirschvink, J., 2008. A pan-Precambrian link between deglaciation and environmental oxidation, in: Cooper, A. K., P.J., Barrett, H.S., B. Storey, E.S., Wise, W., the 10th ISAES editorial Team (Eds.), *Antarctica: A Keystone in a Changing World*. Natl Acad Press, Washington, DC, p. 83–90. <https://doi.org/doi:10.3133/of2007-1047.kp08>
- Reinhard, C.T., Planavsky, N.J., Wang, X., Fischer, W.W., Johnson, T.M., Lyons, T.W., 2014. The isotopic composition of authigenic chromium in anoxic marine sediments: A case study from the Cariaco Basin. *Earth Planet Sci Lett* 407, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.09.024>

- Rodler, A.S., Frei, R., Gaucher, C., Germs, G.J.B., 2016a. Chromium isotope, REE and redox-sensitive trace element chemostratigraphy across the late Neoproterozoic Ghaub glaciation, Otavi Group, Namibia. *Precambrian Res* 286, 234–249. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.10.007>
- Rodler, A.S., Hohl, S. v., Guo, Q., Frei, R., 2016b. Chromium isotope stratigraphy of Ediacaran cap dolostones, Doushantuo Formation, South China. *Chem Geol* 436, 24–34. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.05.001>
- Sá, E.F.J.D., Macedo, M.H.F., Fuck, R.A., Kawashita, K., 1992. Terrenos proterozóicos na Província Borborema e a margem norte do cráton São Francisco. *Revista brasileira de Geociências* 22, 472–480. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.1991472480>
- Santos, E.J., 1996. Ensaio preliminar sobre terrenos e tectônica acrescionária na Província Borborema, in: *Geologia, A. academia brasileira de (Ed.), Congresso Brasileiro de Geologia*. SBG, Salvador, pp. 47–50.
- Santos, E.J., Brito Neves, B.B., van Schmus, W.R., Oliveira, R.G., Medeiros, V.C., 2000. An overall view on the displaced terrane arrangement of the Borborema Province, NE Brazil, in: *International Geological Congress, 31th, Rio de Janeiro, Brazil, General Symposia, Tectonic Evolution of South American Platform*. RIO DE JANEIRO, pp. 5–9.
- Santos, E.J., Medeiros, V.C., 1999. Constraints from granitic plutonism on Proterozoic crustal growth of the transverse Zone, Borborema Province, Ne Brazil. *Revista brasileira de Geociências* 39, 73–84.
- Sawaki, Y., Ohno, T., Tahata, M., Komiya, T., Hirata, T., Maruyama, S., Windley, B.F., Han, J., Shu, D., Li, Y., 2010. The Ediacaran radiogenic Sr isotope excursion in the Doushantuo Formation in the Three Gorges area, South China. *Precambrian Res* 176, 46–64. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2009.10.006>
- Schoenberg, R., Zink, S., Staubwasser, M., von Blanckenburg, F., 2008. The stable Cr isotope inventory of solid Earth reservoirs determined by double spike MC-ICP-MS. *Chem Geol* 249, 294–306. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.01.009>
- Shields, G.A., 2005. Neoproterozoic cap carbonates: A critical appraisal of existing models and the plumeworld hypothesis. *Terra Nova* 17, 299–310. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2005.00638.x>
- Shields-Zhou, G.A., Porter, S., Halverson, G.P., 2016. A new rock-based definition for the Cryogenian Period (circa 720 - 635 Ma). *Episodes* 39, 3–8. <https://doi.org/10.18814/epiiugs/2016/v39i1/89231>
- Sholkovitz, E.R., Landing, W.M., Lewis, B.L., 1994. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim Cosmochim Acta* 58, 1567–1579. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90559-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90559-2)
- Sial, A.N., 1984. Litogeoquímica de Elementos Terras Raras na Caracterização de Granitoides do Espaço Cachoeirinha NE Brasil. *ANAIS DO XXXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*.
- Sial, A.N., Campos, M.S., Gaucher, C., Frei, R., Ferreira, V.P., Nascimento, R.C., Pimentel, M.M., Pereira, N.S., Rodler, A., 2015. Algoma-type neoproterozoic BIFs and related marbles in the

- seridó belt (NE Brazil): REE, C, O, Cr and Sr isotope evidence. *J South Am Earth Sci* 61, 33–52. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.04.001>
- Sial, A.N., Gaucher, C., M.A., S.F., Ferreira, V.P., Pimentel, M.M., Lacerda, L.D., E.V., S.F., Cezario, W.S., 2010. C-, Sr-isotope and Hg chemostratigraphy of Neoproterozoic cap carbonates of the Sergipano Belt, Northeastern Brazil, in: J., K., Sial A.N., V.P., F. (Eds.), *Precambrian Isotope Stratigraphy. special issue, Precambrian Research*, pp. 351–372. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.05.008>
- Sial, A.N., Gaucher, C., Misi, A., Boggiani, P.C., de Alvarenga, C.J.S., Ferreira, V.P., Pimentel, M.M., Pedreira, J.A., Warren, L.V., Fernández-Ramírez, R., Geraldés, M., Pereira, N.S., Chiglino, L., dos Santos Cezario, W., 2016. Correlations of some Neoproterozoic carbonate-dominated successions in South America based on high-resolution chemostratigraphy, *Brazilian Journal of Geology*. <https://doi.org/10.1590/2317-4889201620160079>
- Sun, Z., Wang, X., Planavsky, N., 2019. Cr isotope systematics in the connecticut river estuary. *Chem Geol* 506, 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.12.034>
- Swanson-hysell, N.L., Rose, C. v, Calmet, C.C., Halverson, G.P., Hurtgen, M.T., Maloof, A.C., 2010. Cryogenian Glaciation and the Onset of Carbon-Isotope Decoupling. *Science* (1979) 328, 608. <https://doi.org/DOI: 10.1126/science.1184508>
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1981. The rare earth element evidence in Precambrian sedimentary rocks: implication for crustal evolution, in: KRONER, A. (Ed.), *Developments in Precambrian Geology* 4. Amsterdam - Oxford - New York, pp. 527–548.
- Tostevin, R., Shields, G.A., Tarbuck, G.M., He, T., Clarkson, M.O., Wood, R.A., 2016. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chem Geol* 438, 146–162. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.027>
- Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chem Geol* 232, 12–32. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>
- Usma, C.D., Sial, A.N., Ferreira, V.P., Gaucher, C., Frei, R., 2021. Ediacaran banded iron formations and carbonates of the Cachoeirinha Group of NE Brazil: Paleoenvironment and paleoredox conditions. *J South Am Earth Sci* 109, 103282. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103282>
- van Schmus, W.R., Kozuch, M., de Brito Neves, B.B., 2011. Precambrian history of the Zona Transversal of the Borborema Province, NE Brazil: Insights from Sm-Nd and U-Pb geochronology. *J South Am Earth Sci* 31, 227–252. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2011.02.010>
- Webb, G.E., Kamber, B.S., 2000. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy. *Geochim Cosmochim Acta* 64. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00400-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00400-7)
- Wei, W., Frei, R., Kläbe, R., Li, D., Wei, G.Y., Ling, H.F., 2018. Redox condition in the Nanhua Basin during the waning of the Sturtian glaciation: A chromium-isotope perspective. *Precambrian Res* 319, 198–210. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2018.02.009>

- Wheat, C.G., Mottl, M.J., Rudnicki, M., 2002. Trace element and REE composition of a low-temperature ridge-flank hydrothermal spring. *Geochim Cosmochim Acta* 66, 3693–3705. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00894-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00894-3)
- Wu, H.P., Jiang, S.Y., Palmer, M.R., Wei, H.Z., Yang, J.H., 2019. Positive cerium anomaly in the Doushantuo cap carbonates from the Yangtze platform, South China: Implications for intermediate water column manganous conditions in the aftermath of the Marinoan glaciation. *Pre-cambrian Res* 320, 93–110. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2018.10.019>
- Wu, W., Wang, X., Reinhard, C.T., Planavsky, N.J., 2017. Chromium isotope systematics in the Connecticut river. *Chem Geol* 456, 98–111. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.03.009>
- Zhang, X., Cui, L., 2016. Oxygen requirements for the Cambrian explosion. *Journal of Earth Science* 27, 187–195. <https://doi.org/10.1007/s12583-016-0690-8>
- .

Table 1 shows the concentration of major and trace elements, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopes, and $\delta^{53}\text{Cr}$ values corrected against the NBS-987 and NIST SRM-987 standards, respectively. For $\delta^{53}\text{Cr}$, n represents the number of readings, and $\pm 2s$ represents the error limit.

ID	Mg	Al	P	K	Ca	[Cd]aut	U/Th	Rb/Sr	Fe/Sr	Mn/Sr	Cr _{TIMS}	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{53}\text{Cr}$	+/- 2s	n
Serra Olho d'Água Formation															
Brr1	2519	3125	591	2341	121288	0.0411	0.05	0.0146	6.0418	0.5920	2.637	0.70863	-0.185	0.061	4
Brr2	12061	176	590	342	266442	0.0255	0.36	0.0009	9.9931	0.3923	0.614	0.70812	0.249	0.096	4
Brr3	5948	89	302	280	363778	0.0229	0.42	0.0003	5.3379	0.3304	0.358	0.70797	0.047	0.093	2
Brr4	3413	36	297	270	368086	0.0203	0.75	0.0001	3.0153	0.0707	0.225	0.70777	0.057	0.079	3
Brr5	4460	34	263	324	354421	0.0372	0.66	0.0001	2.3332	0.0622	0.263	0.70789	0.047	0.082	3
Brr6	2963	168	449	325	251241	0.0309	0.22	0.0003	3.3255	0.1822	0.721	0.70819	0.053	0.073	3
Brr7	7492	75	236	355	318046	0.0387	0.55	0.0003	4.6370	0.1145	0.277	0.70799	0.272	0.071	3
Santana dos Garrotes Formation															
Bel-5	2750	52	88	141	365159	0.0603	0.01	0.0022	28.541	0.8146	0.178	0.70827	0.192	0.067	4
Bel-4	6408	84	158	80	351615	0.0653	0.02	0.0017	28.499	3.3010	0.057	0.70967	0.278	0.055	4
Bel-3	2760	61	87	115	376731	0.0735	0.04	0.0012	14.309	2.8353	0.084	0.71263	0.274	0.091	3
Bel-2	2930	95	215	380	418143	0.0851	----	0.0029	32.858	1.5063	0.069	0.70908	0.167	0.078	2
Bel-1	2595	100	179	351	414124	0.0673	----	0.0021	24.415	2.8127	0.111	0.71220	0.201	0.083	3
Oit 13	2112	291	91	342	386143	0.0403	0.02	0.0084	20.202	3.1080	0.234	0.70910	-0.165	0.072	3
Oit 12	2660	890	67	797	407074	0.0294	0.01	0.0286	28.499	2.3348	0.602	0.70941	-0.172	0.006	3
Oit 11	3024	123	157	98	380191	0.0987	0.08	0.0004	14.007	2.0311	0.207	0.70889	0.185	0.076	3
Oit 9	2760	101	148	127	368282	0.0633	0.06	0.0005	12.064	1.5492	0.234	0.70862	0.162	0.065	4
Oit 8	3056	76	99	121	430889	0.0666	0.30	0.0002	13.116	2.5558	0.198	0.70952	0.044	0.076	4

Table 1 continued

ID	Mg	Al	P	K	Ca	[Cd]_{aut}	U/Th	Rb/Sr	Fe/Sr	Mn/Sr	Cr_{TIMS}	⁸⁷Sr/⁸⁶Sr	δ⁵³Cr	+/-2s	n
Oit 7	2275	36	56	155	408035	0.1050	0.06	0.0002	10.407	2.9488	0.044	0.71226	0.343	0.087	2
Oit 6	2750	176	175	224	368944	1.5978	0.11	0.0014	15.269	2.7508	0.051	0.71043	0.289	0.087	2
Oit 5	3641	205	232	147	359761	0.1380	0.05	0.0008	15.927	10.901	0.126	0.71057	0.035	0.088	4
Oit 4	1613	153	118	182	378043	0.1907	0.02	0.0020	16.266	1.0022	0.105	0.70843	0.117	0.098	3
Oit 3	1801	89	130	134	355026	0.0842	0.05	0.0012	15.571	2.1050	0.096	0.70799	0.289	0.078	3
Oit 2	1637	86	108	167	370769	0.0752	0.67	0.0018	21.895	2.3338	0.204	0.70950	0.316	0.071	3
Oit 1	7713	594	198	491	338763	0.1200	0.94	0.0099	19.407	1.8174	0.982	0.71122	0.217	0.062	4
Oit-D	2456	33	54	92	348374	0.0692	1.68	0.0002	10.588	1.6346	0.146	0.70939	0.175	0.085	3
Oit-C	2935	159	201	106	366605	0.0619	0.09	0.0005	13.480	2.1945	0.226	0.70892	0.210	0.075	3
Oit-B	2563	66	81	171	353100	0.1432	0.06	0.0008	12.637	2.7558	0.079	0.71155	0.198	0.098	2
Oit-A	2979	129	91	124	379772	1.1940	0.15	0.0008	19.954	1.8751	0.185	0.70869	0.178	0.087	3

Table 2 Shows the concentration of rare earth elements and yttrium ($\Sigma\text{ETR}+\text{Y}$) in the carbonate samples from the Serra Olho d'Água (Brr) and Santana dos Garrotes (Oit-, Bel-) formations, normalized to the Post-Archean Australian Shale (PAAS) according to (MCLENNAN, 1989; TAYLOR; MCLENNAN, 1985)

ID	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	$\Sigma\text{REE}+\text{Y}$	Y/Ho	Eu/Eu*	Ce/Ce*											
Serra Olho d'Água Formation															
Brr1	0.33	0.31	0.35	0.38	0.46	0.37	0.48	0.39	0.28	0.27	0.27	0.32	0.42	0.46	0.57
	62.47	27.82	0.84	1.00											
Brr2	0.12	0.12	0.13	0.14	0.19	0.16	0.24	0.23	0.22	0.22	0.23	0.22	0.26	0.25	0.27
	24.84	26.06	0.80	1.03											
Brr3	0.13	0.12	0.13	0.14	0.16	0.19	0.20	0.19	0.18	0.17	0.17	0.16	0.16	0.14	0.13
	24.53	28.35	1.10	0.97											
Brr4	0.09	0.10	0.10	0.12	0.14	0.19	0.18	0.17	0.16	0.17	0.15	0.15	0.16	0.12	0.12
	19.92	29.58	1.28	1.07											
Brr5	0.10	0.10	0.10	0.11	0.12	0.16	0.14	0.14	0.14	0.13	0.12	0.11	0.12	0.10	0.09
	19.51	30.56	1.24	1.04											
Brr6	0.10	0.10	0.12	0.13	0.19	0.25	0.30	0.31	0.32	0.32	0.32	0.32	0.35	0.30	0.31
	23.62	27.15	1.08	0.98											
Brr7	0.09	0.09	0.11	0.13	0.16	0.21	0.19	0.19	0.19	0.18	0.18	0.18	0.20	0.17	0.18
	20.53	26.34	1.23	1.00											
Santana dos Garrotes Formation															
Bel-5	0.08	0.07	0.09	0.10	0.12	0.12	0.13	0.13	0.12	0.14	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12

	15.52	33.28	1.02	0.82											
Bel-4	0.11	0.11	0.11	0.12	0.13	0.14	0.16	0.14	0.13	0.15	0.12	0.11	0.11	0.10	0.10
	21.00	32.76	1.03	1.11											
Bel-3	0.15	0.12	0.15	0.16	0.17	0.16	0.18	0.16	0.15	0.20	0.15	0.14	0.16	0.13	0.13
	25.51	36.51	0.98	0.87											
Bel-2	0.09	0.07	0.09	0.10	0.11	0.11	0.16	0.15	0.16	0.25	0.16	0.16	0.18	0.15	---
	16.53	41.38	0.88	0.84											
Bel-1	0.21	0.19	0.22	0.23	0.20	0.23	0.21	0.17	0.15	0.16	0.13	0.12	0.12	0.11	---
	36.77	34.18	1.19	0.91											
Oit 13	0.10	0.09	0.10	0.11	0.13	0.13	0.17	0.17	0.18	0.32	0.19	0.19	0.21	0.18	0.20
	19.55	46.22	0.92	0.92											
Oit 12	0.09	0.08	0.09	0.10	0.11	0.12	0.15	0.13	0.13	0.18	0.12	0.12	0.14	0.13	0.13
	17.17	38.65	1.01	1.03											
Oit 11	0.12	0.11	0.13	0.14	0.16	0.15	0.19	0.17	0.17	0.21	0.16	0.15	0.17	0.15	0.14
	23.22	35.78	0.96	0.91											
Oit 9	0.10	0.10	0.12	0.13	0.13	0.14	0.16	0.15	0.14	0.18	0.13	0.13	0.14	0.12	0.13
	20.26	37.29	1.03	0.93											

Table 2 continued

ID	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
REE+Y Y/Ho Eu/Eu*Ce/Ce*															
Oit 8	0.11	0.07	0.11	0.12	0.13	0.14	0.17	0.16	0.16	0.23	0.17	0.18	0.20	0.16	0.17
	18.54	36.66	0.97	0.77											
Oit 7	0.23	0.23	0.29	0.32	0.47	0.53	0.69	0.64	0.57	0.62	0.47	0.35	0.30	0.21	0.16

4.3. GEOQUIMICA DE FERROS BANDADOS DA FORMAÇÃO SANTANA DOS GARROTES LOCALIDADE SALGUEIRO

A partir da caracterização dos diferentes depósitos de ferro da Formação Santana dos Garrotes, entre as cidades de São Jose de Belmonte e Salgueiro constituirão um manuscrito. As assinaturas dos isótopos de Cr, distribuição de ETR e elementos traços sensíveis as variações de oxido-redução e suas relações com precursores paleoecológicos serão abordadas. Os depósitos de ferro reportados nos municípios de São José do Belmonte e Salgueiro (Serrita), Pernambuco, foram descritos por Santos (1967) como depósitos com paragênese de hematita-magnetita e quartzo, e por vezes martita e limonita que ocorrem de forma lenticular e estratiformes encaixados nos metassedimentos pertencentes ao Grupo Cachoeirinha – Salgueiro. Os depósitos de ferro da cidade de Serrita de menor importância econômica dados os baixos teores, são estudados neste capítulo. As concentrações de alguns elementos maiores, menores, traço, carbono e enxofre total obtidos das rochas enriquecidas em ferro estão listados na tabela 3.

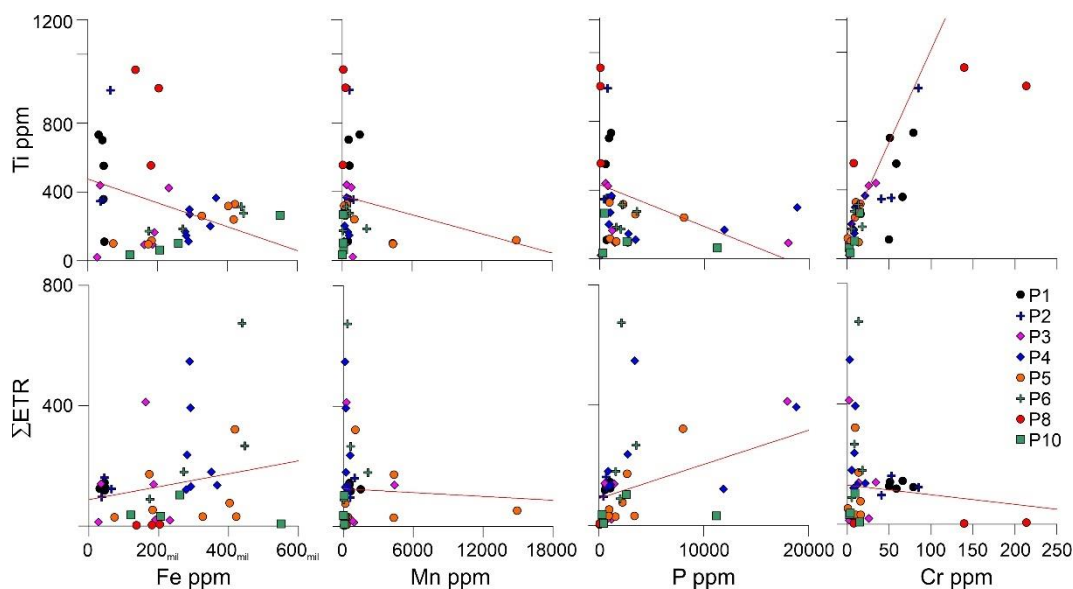
Os perfis estratigráficos P1, P2 e P3 levantados cerca à cidade de Serrita, são essencialmente compostos por moscovita xisto com níveis enriquecidos em ferro e, lentes de quartzitos e rochas carbonáticas-silicáticas. As concentrações de Fe_2O_3 (% wt) e Fe (ppm) para estes três perfis varia entre 3,91 % wt (27,338 ppm) e 33,15 % wt (231.873 ppm). As concentrações dos elementos de indicação detrítica como Al, Ti, Th tem concentrações que atingem 8 %wt (44,071 ppm), 3,4 %wt (991 ppm) e, 11 ppm respectivamente. As concentrações de elementos associados à deposição de origem químico como Fe, Mn, P apresentam mínima correlação negativa de -0,26 em relação às concentrações de Ti, elemento selecionado para representar a porção dos componentes detríticos. Este mesmo grupo de amostras, tem forte correlação positiva ($r^2 = 0,81$) entre [Cr] e [Ti] (Figura 4).

As amostras de formação de ferro bandado (BIF) de Salgueiro P4, P5, P6 e P10, apresentam maiores concentrações de ferro (Fe_2O_3 % wt; Fe ppm) entre 10,46 %wt (73.161 ppm) e 63,81 %wt (446.336 ppm), 70 % wt (550.068 ppm) e 17 % wt (120.279 ppm) e entre 17 % wt (120.279 ppm) e 78,64 % wt (550.068 ppm), respectivamente. Estes BIF mantem baixas concentrações de Mn e Cr, com valores entre 72 ppm até 14.924 ppm (media = 382 ppm); entre 1 ppm e 22 ppm (media = 10 ppm) respectivamente, contrastando com valores maiores na concentração de P entre 8.024 ppm e 18.829 ppm (media = 12.198 ppm). A correlação entre os valores de [P] e [Mn] em relação às [Ti], mantém valores baixos e negativos $r^2 = -0,23$ e $r^2 = -0,47$, respectivamente, enquanto a correlação de [Cr] e [Fe] em

relação a [Ti] são de média-alta com valores $r^2 = 0,61$ e $r^2 = 0,78$ respectivamente. Três amostras de um mesmo perfil (P5B1, P5B3 e P5D0) apresentam destaque, com as mais altas concentrações de [Mn] entre 101 ppm e 314 ppm, mantendo baixa [Ti] entre 555 ppm e 1.004 ppm (Figura 4).

O perfil P8 difere texturalmente das outras amostras, o ferro massivo (hematita – limolita) na base representado pelas amostras P8A, P8B, P8C, e na parte superior do perfil ferro oolítico (sem análises químico). As concentrações de ferro entre 19 % wt (136.408 ppm) e 29 % wt (203.117ppm) (media = 25 % wt, 180.874 ppm) são pouco contrastantes referente às outras amostras estudadas de BIF. Não entanto, os altos valores de [Cr] < 203 ppm, [Ti] < 1.004 ppm ($r^2 = 0,85$) assim como Ni, Co, V, Ga sim apresentam uma particularidade entre as amostras estudadas aqui, além de ter valores mínimos nas concentrações [Mn] e [P].

Figura 4 - Distribuição das concentrações de Ti e $\sum ETR+Y$ normalizado com o PAAS de Taylor and McLennan (1985) dos amostras dos níveis metassedimentares enriquecidos em ferro (P1, P2, P3), amostras de formações de ferro bandado (BIF, P4, P5, P6, P10) e os amostras de ferro massivo (P8,) Formação Santana dos Garrotes (localidades de Serrita), frente as concentrações de elementos associados à deposição de origem químico.



Fonte: O autor 2023

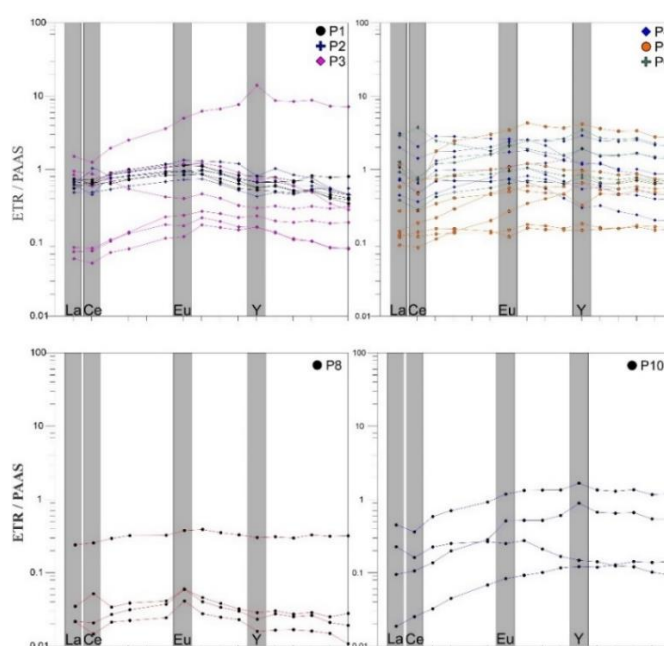
A distribuição na concentração de ETR+Y normalizadas frente ao PAAS de Taylor e McLennan (1985) dos níveis metassedimentares enriquecidos em ferro P1, P2 e P3, apresenta um padrão subparalelo. O enriquecimento na distribuição de Elementos de Terras Raras pesadas (ETRP) apresenta valores na razão $(Pr/Yb)_{PAAS}$ desde 1,26 e 5,26 (media =

1,69) com exceção de cinco amostras P1C, P2C, P3B, P3C e P3F as quais estão empobrecidas em Elementos de Terras Raras Leves (ETRL) com valores de 0,82 e 0,97 (media = 0,82) (Figura 5).

As anomalias negativas de Ce/Ce* para este grupo de amostras são restritas para três amostras (P2B, P3A e P3B), duas amostras com anomalia positiva de Ce/Ce* (P2A e P1C) e uma amostra (P3F) com anomalia positiva de La. O restante das amostras não apresenta anomalia de Ce ou de La (Figura 5). As anomalias de Eu/Eu* são principalmente positivas, com exceção das amostras P3-B, P3D e P3E. As concentrações de Y/Ho para este grupo de amostras varia entre 21,6 e 44,2 (media = 26,8).

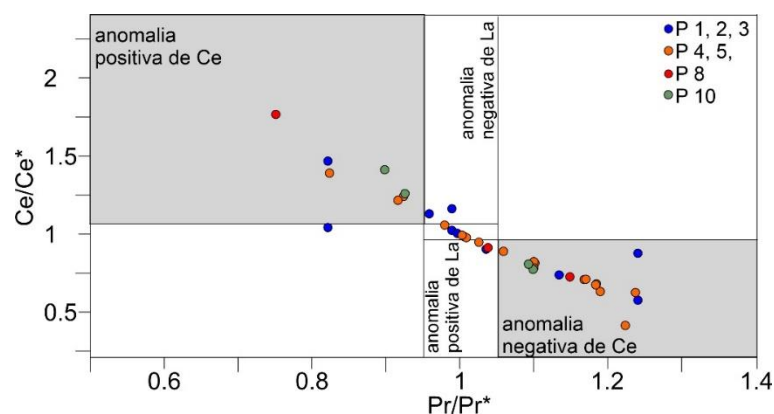
As concentrações de ETR+Y dos BIF de Salgueiro apresentam concentrações totais amplias normalizadas com o PAAS. Este grupo de amostras, (P4, P5, P6 e P10) é maioritariamente empobrecido em ETRL. A maioria das anomalias de Ce são negativas (P4A, P4B P4C, P4D, P4E, P4E, P5C, P5D1, P6B, P6E P10B e P10D) exceptuando as amostras P5B2, P5D0, P6D, P10A e P10C com valores positivos e, as amostras P4F, P5D2 e P5D3 sem anomalia de Ce ou La (Figura 6). As concentrações na razão Y/Ho variam entre 25,4 e 33,8 (media = 29) para as amostras com anomalia negativa de Ce, entre 34,8 e 39,7 (media = 34,8) para as amostras com anomalia positiva de Ce.

Figura5 Distribuição de $\sum$ ETR+Y amostras dos níveis metassedimentares enriquecidos em ferro (P1, P2, P3), amostras de formações de ferro bandado (BIF, P4, P5, P6, P10) e os amostras de ferro massivo (P8,) Formação Santana dos Garrotes (localidade de Serrita) e PAAS de Taylor and McLennan (1985).



Fonte: O autor 2023

Figura 6 Anomalia de Ce dos amostras dos níveis metassedimentares enriquecidos em ferro (P1, P2, P3), amostras de formações de ferro bandado (BIF, P4, P5, P6, P10) e os amostras de ferro massivo (P8,) Formação Santana dos Garrotes (localidades de Serrita), calculada segundo (BAU; DULSKI, 1996) e (BOLHAR et al., 2004) Ce/Ce^* ($Ce/Ce^* = Ce/(2Pr-Nd)$), versus Pr/Pr^* ($Pr/Pr^* = Pr/(0.5Ce + 0.5Nd)$).



Fonte: O autor 2023

Tabela 1 – Concentração em ppm de elementos maiores e alguns elementos de transição das amostras dos níveis metassedimentares enriquecidos em ferro (P1, P2, P3), amostras de formações de ferro bandado (BIF), P4, P5, P6, P10 e os amostras de ferro massivo (P8,) da Formação Santana dos Garrotes (localidade de Serrita).

Amostra	Fe	Mn	Ti	Mg	Al	P	K	Ca	Cr	Co	Ni	Cu	V
P1A	45.447	631	552	18.916	29.426	562	6.132	1.199	59	24,41	66,53	1,31	57
P1B	45.089	516	359	21.163	32.471	1.031	4.999	1.890	66	22,03	71,87	3,11	59
P1C	30.698	1495	733	11.376	20.551	1.077	6.810	2.271	79	21,28	52,14	20,06	62
P1D	41.909	547	703	19.074	29.327	875	6.169	1.742	51	19,73	63,77	33,56	48
P1E	47.050	474	111	19.082	30.438	650	1.876	1.688	50	20,18	76,13	49,85	47
P2A	44.462	980	353	15.331	34.155	693	8.064	1.470	53	27,46	83,69	35,28	49
P2B	65.226	621	991	28.197	44.071	764	8.675	1.679	85	27,12	94,02	1,35	77
P2C	36.927	603	346	14.846	23.461	447	3.450	1.267	41	17,23	53,22	32,15	46
P3A	35.258	404	439	14.013	26.125	576	5.232	1.422	34	17,29	50,74	36,62	38
P3B	27.338	914	20	524	1.997	114	193	130	3	22,36	70,53	72,43	7
P3C	190.973	512	165	461	2.833	1.193	367	209	8	29,95	71,03	71,33	21
P3D	231.873	783	424	361	2.611	779	139	321	26	18,74	58,63	58,93	64
P3E	185.454	4.406	94	518	8.699	1.464	943	1.006	14	70,51	185	192	37
P3F	162.563	274	92	53	3.519	17.977	249	24.760	2	23,73	40,36	0,97	18
P4A	281.943	603	146	680	5.393	2.740	585	1.437	9	19,13	38,01	70,87	27
P4B	367.314	372	365	72	2.927	1.146	577	153	22	18,39	19,91	47,32	81
P4C	292.033	187	269	113	2.322	1.006	638	267	12	18,43	16,89	3,27	42
P4D	288.687	163	112	51	4.483	3.414	518	435	3	17,79	117,77	9,80	30

Amostra	Fe	Mn	Ti	Mg	Al	P	K	Ca	Cr	Co	Ni	Cu	V
P4E	290.979	230	298	80	2.802	18.829	576	28.654	10	15,93	8,27	1,80	42
P4F	279.152	450	169	125	2.793	11.895	352	16.304	8	37,13	62,59	2,93	37
P4G	350.878	232	200	87	1.700	893	286	335	5	16,63	11,09	1,08	50
P5B2	182.491	14.924	118	305	12.325	961	779	734	1	185	537,44	110	19
P5B3	73.161	4.326	101	106	5.370	1.568	362	835	4	8,33	30,03	54,80	33
P5C	421.885	392	328	50	1.583	930	69	118	10	14,92	5,44	3,07	84
P5D0	173.292	4.349	96	170	3.030	2.674	291	2.330	14	47,77	70,86	12,22	42
P5D2	326.244	254	260	51	1.642	3.384	104	205	16	11,30	3,49	1,30	75
P5D3	402.754	172	318	75	2.268	2.240	267	786	16	16,18	3,64	1,69	128
P6B	272.024	2.109	184	1.118	12.247	1.594	2.822	750	18	77,98	162,69	47,72	98
P6C	446.336	643	275	212	2.561	3.556	104	4.231	9	15,87	17,17	3,09	72
P6D	439.209	370	314	85	2.277	2.157	206	129	14	7,21	25,53	22,74	101
P6E	175.223	72	172	524	3.966	2.024	1.885	569	5	7,91	26,44	18,47	36
P8A	136.408	86	1.111	14.842	13.695	68	99	257	139	31,42	66,32	70,51	1.491
P8B	180.874	54	555	68	1.207	86	15	32	8	26,11	25,83	6,72	1.598
P8C	203.117	276	1.004	22.036	19.139	58	218	168	213	72,58	148,60	81,76	2.164
P10A	206.263	121	62	34	307	11.218	-1	17.130	3	3,22	1,13	0,97	28
P10B	259.904	99	101	34	794	2.606	115	3.173	9	4,71	11,43	1,23	43
P10C	550.068	105	265	n.d.	314	438	10	n.d.	15	8,18	3,78	0,27	96

Amostra	Fe	Mn	Ti	Mg	Al	P	K	Ca	Cr	Co	Ni	Cu	V
AF2A	171.504	152	104	128	942	219	150	195	3	0,79	2,11	0,89	11
AF3	140.293	21	29	15	403	165	134	n.d.	2	0,95	0,87	0,74	9
AF5	216.660	170	307	3.273	6.997	1.112	1.046	1.863	4	1,21	3,64	6,66	19
AF11	117.927	133	283	3.867	12.824	2.962	402	3.468	10	4,96	33,46	15,91	11
SP-1	128.349	380	49	116	672	1.240	164	1.977	1	0,23	1,71	0,76	9
Occ Fe 4	57.658	306	49	7.092	11.151	4.429	188	7.804	3	1,80	1,43	1,27	4
14.8.9	309.380	165	89	81	1.309	3.258	190	280	19	19,93	9,94	1,35	50

Fonte: O autor 2023

Tabela 2 – Concentração de Σ ETR+Y amostras dos níveis metassedimentares enriquecidos em ferro (P1, P2, P3), amostras de formações de ferro bandado (BIF, P4, P5, P6, P10) e as amostras de ferro massivo (P8,) Formação Santana dos Garrotes (localidade de Serrita) e PAAS de Taylor and McLennan (1985).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ EE+Y
P1A	0,62	0,60	0,68	0,73	0,8312	0,8440	0,8629	0,745	0,6391	0,5664	0,6042	0,5187	0,5137	0,4045	0,3429	118,27
P1B	0,73	0,72	0,85	0,91	1,0680	1,1367	1,1051	0,961	0,8321	0,8089	0,7797	0,6974	0,6844	0,5252	0,4564	144,17
P1C	0,55	0,67	0,64	0,72	0,8830	0,9533	0,9842	0,863	0,7303	0,6720	0,6906	0,6710	0,8228	0,7791	0,8019	123,95
P1D	0,74	0,63	0,89	1,00	1,1782	1,1641	1,1351	0,912	0,7034	0,5651	0,5931	0,5089	0,5305	0,4490	0,4087	140,10
P1E	0,68	0,63	0,76	0,82	0,9423	0,9521	0,8596	0,670	0,5488	0,5244	0,5030	0,4773	0,5007	0,4179	0,3884	126,76
P2A	0,68	1,03	0,76	0,83	0,9170	0,9099	0,9543	0,860	0,7522	0,6672	0,6723	0,5987	0,5975	0,4846	0,4455	160,69
P2B	0,62	0,45	0,85	0,93	1,1526	1,3413	1,2984	1,263	1,1921	0,8144	1,0288	0,8431	0,7663	0,5552	0,4541	123,03
P2C	0,49	0,48	0,53	0,59	0,6817	0,7219	0,7401	0,634	0,5192	0,4267	0,4900	0,4528	0,5463	0,5496	0,5508	95,99
P3A	0,85	0,58	0,87	0,96	1,0797	1,1892	1,2093	1,108	0,9050	0,7308	0,7716	0,5885	0,4891	0,3426	0,2820	139,50
P3B	0,06	0,05	0,07	0,08	0,1146	0,1208	0,1747	0,161	0,1499	0,1638	0,1360	0,1136	0,1042	0,0849	0,0827	13,01
P3C	0,08	0,07	0,14	0,13	0,2255	0,2379	0,2683	0,256	0,2210	0,2320	0,1975	0,1903	0,2005	0,1845	0,1898	19,92
P3D	0,09	0,08	0,11	0,13	0,1759	0,1696	0,2195	0,194	0,1646	0,1618	0,1398	0,1092	0,1052	0,0865	0,0839	19,14
P3E	0,95	0,86	0,72	0,54	0,4239	0,4020	0,4632	0,407	0,3232	0,2976	0,3160	0,2894	0,3142	0,2934	0,3129	138,14
P3F	1,53	1,26	1,96	2,51	3,5955	5,0034	6,2469	6,737	7,6972	14,042	8,6564	8,4481	8,7889	7,3206	7,1834	411,88
P4A	1,33	0,88	1,62	1,82	2,0069	2,1397	2,2446	1,919	1,6318	1,5116	1,4537	1,2539	1,2447	1,0746	1,0689	236,29
P4B	0,88	0,59	0,85	0,85	0,8387	0,9200	1,0062	0,901	0,7878	0,8155	0,7514	0,6665	0,6603	0,5626	0,5596	135,59
P4C	0,91	0,56	0,89	0,86	0,8477	0,8956	0,8270	0,672	0,4985	0,3684	0,3952	0,3269	0,2961	0,2485	0,2471	130,63
P4D	3,83	2,53	3,53	3,50	3,2666	3,2242	3,1309	2,629	1,9070	1,4364	1,5166	1,1813	1,0881	0,8890	0,8161	546,98

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	PAAS
P4F	0,54	0,44	0,58	0,70	0,95	1,35	1,46	1,50	1,67	2,38	1,86	1,91	2,07	1,76	1,74	120
P4G	1,12	0,79	1,19	1,22	1,21	1,30	1,29	1,04	0,84	0,66	0,70	0,57	0,54	0,48	0,47	179
P5B2	0,17	0,22	0,26	0,35	0,57	0,68	0,62	0,59	0,56	0,39	0,57	0,55	0,63	0,59	0,61	53
P5B3	0,15	0,14	0,16	0,16	0,16	0,18	0,21	0,20	0,19	0,22	0,19	0,19	0,20	0,18	0,18	29
P5C	0,14	0,17	0,19	0,19	0,17	0,14	0,19	0,18	0,18	0,18	0,18	0,19	0,20	0,20	0,20	31
P5D0	0,71	0,92	0,90	1,04	1,24	1,32	1,48	1,36	1,21	1,20	1,14	1,03	1,06	0,91	0,89	171
P5D2	0,11	0,10	0,13	0,17	0,24	0,32	0,42	0,49	0,56	0,80	0,65	0,66	0,71	0,66	0,69	321
P5D3	0,33	0,33	0,41	0,50	0,55	0,61	0,73	0,70	0,72	1,18	0,81	0,81	0,91	0,79	0,82	31
P6B	1,13	0,87	1,02	0,99	1,06	1,17	1,28	1,13	1,01	1,02	0,93	0,88	0,95	0,83	0,87	76
P6C	1,56	0,94	1,46	1,52	1,97	2,58	3,03	3,16	3,25	4,29	3,34	3,17	3,31	2,78	2,75	179
P6D	3,59	4,63	3,04	2,75	2,21	2,67	2,34	2,10	1,93	2,34	1,93	1,94	2,04	1,83	1,86	265
P6E	0,46	0,34	0,52	0,60	0,68	0,80	0,86	0,83	0,80	0,94	0,79	0,79	0,86	0,77	0,81	673
P8B	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	88
P8C	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	2,56
P10A	0,09	0,15	0,13	0,19	0,28	0,50	0,51	0,51	0,60	0,88	0,66	0,64	0,65	0,53	0,54	3,37
P10B	0,44	0,36	0,58	0,69	0,91	1,17	1,32	1,33	1,34	1,66	1,34	1,28	1,35	1,16	1,18	5,89
P10C	0,02	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,09	0,09	0,11	0,12	0,11	0,12	0,14	0,13	0,14	31
P10D	0,22	0,16	0,22	0,24	0,26	0,24	0,27	0,20	0,16	0,14	0,14	0,12	0,11	0,10	0,09	102

Fonte : O autor 2023

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os depósitos de carbonato das Formações Serra Olho d'Água e Santana dos Garrotes, intercalados com rochas turbidíticas marinhas, rochas vulcânicas e vulcanoclásticas do Grupo Cachoeirinha, apresentam evidências da evolução da hidrosfera durante o período criogênico-inicial do Ediacarano durante a conformação do Gondwana Ocidental. As interpretações estratigráficas dos sistemas $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, δCr^{53} , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e REE+Y permitem representar as assinaturas químicas deposicionais associadas atualmente com o período Criogênico-Ediacarano através da glaciação Marinoana por volta de 635 Ma.

A distribuição de elementos terras raras (REEs) medida nos carbonatos do Grupo Cachoeirinha contrasta com as assinaturas de sedimentos químicos antigos rotulados como assinaturas de água do mar primitiva, que garantem a complexação de carbonato aquoso pela profundidade da água, salinidade e funções de estado redox da água do mar. A partir das anomalias de Ce, Eu, La, Gd e Pr, de Ce e a distribuição e concentração de REE+Y e valores de razão Y/Ho, contrastam material terrestre intemperizado e transporte fluvial da superfície para influência menor da água do mar profunda. Os valores de razão Y/Ho ~ 26 associados à crosta continental superior medidos nos carbonatos da Formação Serra Olho d'Água refletem um sistema deposicional de bacia próxima/restrita. O aumento na razão Y/Ho para valores de 44 associados a uma bacia marinha aberta medidos nos carbonatos da Formação Santana dos Garrotes testemunha a evolução da hidrosfera de água restrita para condições de água do mar bem estabelecidas e elucida uma trilha de sistema transgressiva como processo paleoceanográfico após um período glacial.

Os resultados das análises metodológicas tecnicamente diferentes, de elementos traços e isótopos de Cr, foram consistentes tanto na lixiviação via HCl como em HF-HNO₃. Ambas as análises sugerem assinaturas de água do mar pristina nos carbonatos, dentro do contexto dos dados geocronológicos existentes, permitindo correlacioná-los quimioestratigraficamente com seções de carbonato do final do Criogeniano-início do Ediacarano reconhecidas em todo o mundo. Assim, a variação da composição isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) nos carbonatos das seções Serra Olho d'Água e Santana dos Garrotes representa a perturbação global do ciclo do carbono.

Os carbonatos isotopicamente negativos de Serra Olho d'Água ($\delta^{13}\text{C} \sim -3$) associados a conglomerados e carbonatos sobrepostos com material siliciclástico e estruturas de estromatólitos, registraram presumivelmente depósitos glaciomarinheiros não direcionados associados a condições de bacia restrita/próximas à costa, com razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ menos

radiogênicas de 0,70776 a 0,70862 atualmente identificadas com o período de glaciação Marinoan.

Os carbonatos isotopicamente positivos da Formação Santana dos Garrotes ($\delta^{13}\text{C} \sim 5$) com razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais radiogênicas de 0,707995 a 0,712266, foram associados com período interglacial quente. As condições estabelecidas da água do mar são dadas pela compensação glacio-eustática do nível do mar e subsequentemente deslocamento da composição isotópica do carbono em função do reservatório oceano/atmosfera.

Os carbonatos de Cachoeirinha parecem correlacionar deslocamentos no fracionamento isotópico do carbono e estrôncio em função do Carbono Inorgânico Dissolvido (DIC) em relação ao inventário do pool de Matéria Orgânica (OM), evolução da bacia hidroestática, bem como mudanças na taxa de intemperismo impostas nas condições de bacia restrita/próxima à costa sobre as condições estabelecidas da água do mar, garantindo flutuações de longo prazo nas condições químicas.

REFERENCIAS

- ALMEIDA, F. F. M. et al. Brazilian structural provinces: An introduction. **Earth-Science Reviews**, v. 17, n. 1–2, p. 1–29, 1981.
- BARBOSA, O. Geologia Econômica de parte da região do médio São Francisco, Nordeste do Brasil. **DNPM/DFPM**, v. 140, p. 97, 1970.
- BAU, M.; DULSKI, P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. **Precambrian Research**, v. 79, n. 1–2, p. 37–55, 1996.
- BAU, M.; DULSKI, P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of proterozoic seawater. **Chemical Geology**, v. 155, n. 1–2, p. 77–90, 1999.
- BITTAR, S. M. B. **Faixa Piancó-Alto Brígida: Terrenos tectono-estratigráficos sob regimes metamórficos e deformacionais contrastantes**. [s.l.] usp, 1999.
- BOLHAR, R. et al. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 222, n. 1, p. 43–60, 2004.
- BOLHAR, R.; VAN KRANENDONK, M. J. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. **Precambrian Research**, v. 155, n. 3–4, p. 229–250, 2007.
- BRITO NEVES, B. B. **O mapa geológico do Nordeste oriental do Brasil, escala 1/1.000.000**. [s.l.] Tese Livre Docência, USP, 1983.
- BRITO NEVES, B. B.; SANTOS, E. J.; VAN SCHMUS, W. R. **Tectonic history of the Borborema province**. (U. . Cordani et al., Eds.)Tectonic Evolution of South America. **Anais...**Rio de Janeiro: 31 International Geological Congress, 2000.
- BRITO NEVES, B. B.; VAN SCHMUS, W. R.; COSTA CAMPOS NETO, M. Piancó-alto brígida branching system of orogens (PE-PB-CE), Tectonic regionalization and geochronology. **Geologia USP - Serie Científica**, v. 18, n. 4, p. 149–171, 2018.
- BRITO NEVES, B. DE et al. O evento Cariris Velhos na Província Borborema: integração de dados, implicações e perspectivas. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 25, n. 4, p. 279–296, 1995.
- BRITO NEVES, B. B. DE; FUCK, R. A. The basement of the South American platform: Half Laurentian (N-NW)+half Gondwanan (E-SE) domains. **Precambrian Research**, v. 244, n. 1, p. 75–86, 2014.
- CAMPBELL, I. H.; SQUIRE, R. J. The mountains that triggered the Late Neoproterozoic increase in oxygen: The Second Great Oxidation Event. **Geochimica et Cosmochimica Acta**,

v. 74, n. 15, p. 4187–4206, 2010.

CAMPOS NETO, M. DA C.; BITTAR, S. M. B.; DE BRITO NEVES, B. B. Domínio tectônico Rio Pajeú-Província Borborema: orogêneses superpostas no ciclo brasileiro\pan-africano. **SBG, Cong. Bras. Geol.**, v. 38, Anais, p. 221–222, 1994.

CANFIELD, D. E.; POULTON, S. W.; NARBONNE, G. M. Late-Neoproterozoic deep-ocean oxygenation and the rise of animal life. **Science**, v. 315, n. 5808, p. 92–95, 2007.

CAXITO, F. A. et al. Toward an integrated model of geological evolution for NE Brazil-NW Africa: The Borborema Province and its connections to the Trans-Saharan (Benino-Nigerian and Tuareg shields) and Central African orogens. **Brazilian Journal of Geology**, v. 50, n. 2, 2020.

CAXITO, F. A. et al. Neoproterozoic magmatic arc volcanism in the Borborema Province, NE Brazil: possible flare-ups and lulls and implications for western Gondwana assembly. **Gondwana Research**, v. 92, p. 1–25, 2021.

CAXITO, F. DE A. et al. Isotope stratigraphy of Precambrian sedimentary rocks from Brazil: Keys to unlock Earth's hydrosphere, biosphere, tectonic, and climate evolution. In: MONTENARI, M. (Ed.). . **Stratigraphy & Timescales**. [s.l.] Academic P, 2019. v. 4p. 73–132.

CLOUD, P. Banded iron-formation — a gradualist's dilemma. In: **Developments in Precambrian Geology**. [s.l.: s.n.]. v. 6p. 401–416.

CPRM. **Geologia e recursos minerais do Estado De Pernambuco**. Recife, PE: [s.n.].

DE BRITO NEVES, B. B. et al. A preserved early Ediacaran magmatic arc at the northernmost portion of the Transversal Zone central subprovince of the Borborema Province, Northeastern South America. **Brazilian Journal of Geology**, v. 46, n. 4, p. 491–508, 2016.

DE BRITO NEVES, B. B.; DA COSTA CAMPOS NETO, M. A faixa de dobramentos do Rio Salgado, norte-noroeste da Zona Transversal-Província Borborema (PB-CE). **Geologia USP - Serie Cientifica**, v. 16, n. 3, p. 3–17, 2016.

DOS SANTOS, E. J. Ensaio preliminar sobre terrenos e tectônica acrescionária na Província Borborema. In: GEOLOGIA, A. ACADEMIA BRASILEIRA DE (Ed.). . **congresso brasileiro de geologia**. Salvador: SBG, 1996. p. 47–50.

DOS SANTOS, E. J.; DE BRITO NEVES, B. B. Província Borborema. In: ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y. (Eds.). . **O Pré-Cambriano do Brasil**. São Pablo: Edgard Blu, 1984. p. 123–186.

FERREIRA, V. P.; SIAL, A. N.; JARDIM DE SÁ, E. F. Geochemical and isotopic signatures of Proterozoic granitoids in terranes of the Borborema structural province, northeastern Brazil.

Journal of South American Earth Sciences, v. 11, n. 5, p. 439–455, 1998.

FERREIRA, V. P.; SIAL, A. N.; PIMENTEL, M. M. Intermediate to acidic magmatism and crustal evolution in the transversal zone, northeastern Brazil. In: MANTESSO-NETO, V. et al. (Eds.). **Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. [s.l.] Beca (1), 2004. p. 190–201.

FREI, R. et al. Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes. **Nature**, v. 461, n. 7261, p. 250–253, 2009.

FREI, R. et al. Chromium isotopes in carbonates - A tracer for climate change and for reconstructing the redox state of ancient seawater. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 312, n. 1–2, p. 114–125, 2011.

FREI, R.; POLAT, A. Chromium isotope fractionation during oxidative weathering — Implications from the study of a Paleoproterozoic (ca . 1 . 9 Ga) paleosol , Schreiber Beach, Ontario, Canada. **Precambrian Research**, v. 224, p. 434–453, 2013.

FRIMMEL, H. E. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. **Chemical Geology**, v. 258, n. 3–4, p. 338–353, 2009.

GOMES, H.A. **Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Serra Talhada, Folha SB.24-Z-C. Escala 1:250.000**. Brasília: [s.n.].

GUIMARÃES, I. P. et al. Brasileiro (Pan-African) granitic magmatism in the Pajeú- Paraíba belt, Northeast Brazil: An isotopic and geochronological approach. **Precambrian Research**, v. 135, n. 1–2, p. 23–53, 2004.

HALVERSON, G. P. et al. Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of Neoproterozoic seawater. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 256, n. 3–4, p. 103–129, 2007.

KALSBECK, F.; FREI, R. The Mesoproterozoic Midsommersø, dolerites and associated high-silica intrusions, North Greenland: Crustal melting, contamination and hydrothermal alteration. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 152, n. 1, p. 89–110, 2006.

KOZUCH, M. **Isotopic and trace element geochemistry of Early Neoproterozoic gneissic and metavolcanic rocks in the Cariris Velhos Orogen of the Borborema Province, Brazil, and their bearing to tectonic setting**. [s.l.] University of Kansas, 2003.

KUMP, L. R.; ARTHUR, M. A. Interpreting carbon-isotope excursions: Carbonates and organic matter. **Chemical Geology**, v. 161, n. 1, p. 181–198, 1999.

MARULANDA, C. O. **Estudo de proveniência em sequências supracrustais neoproterozoicas da zona transversal, província borborema**. [s.l.] SÃO PAULO, 2013.

MCLENNAN, S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and

- sedimentary processes. In: LIPIN, B. R.; MCKAY, G. A. (Eds.). . **Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements**. 21. ed. San Francisco, California,: BookCrafters, 1989. v. 21p. 169–200.
- MCCLENNAN, S. M. Continental crust. **Geochemistry Geophysics Geosystems**, v. 2, 2001.
- MEDEIROS, V. C. DE; MEDEIROS, W. E. DE; JARDIM DE SÁ, E. F. Utilização de imagens aerogamaespectrométricas, Landsat 7 ETM+ e aeromagnéticas no estudo do arcabouço crustal da porção central do domínio da zona transversal, província borborema, NE do Brasil. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 29, n. 1, p. 83–97, 2011.
- MEDEIROS, V. C. **Evolução geodinâmica e condicionamento estrutural dos terrenos Piancó-Alto Brígida e Alto Pajeú, domínioda Zona Transversal, NE do Brasil**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2004.
- MEDEIROS, V. C.; JARDIM DE SÁ, E. F. O Grupo Cachoeirinha (Zona Transversal, NE do Brasil): redefinição e proposta de formalização. **Revista brasileira de Geociências**, v. 22, p. 124–136, 2009.
- MICHARD, A.; ALBARÈDE, F. The REE content of some hydrothermal fluids. **Chemical Geology**, v. 55, n. 1–2, p. 51–60, 1986.
- NOTHDURFT, L. D.; WEBB, G. E.; KAMBER, B. S. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 2, p. 263–283, 2004.
- PLANAVSKY, N. et al. Rare Earth Element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: New perspectives on the significance and mechanisms of deposition. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 22, p. 6387–6405, 2010.
- RAUB, T.; KIRSCHVINK, J. A pan-Precambrian link between deglaciation and environmental oxidation. In: COOPER, A. K., P. J. et al. (Eds.). . **Antarctica: A Keystone in a Changing World**. Washington, DC: Natl Acad Press, 2008. p. 83–90.
- SÁ, E. F. J. D. et al. Terrenos proterozóicos na Província Borborema e a margem norte do cráton São Francisco. **Revista brasileira de Geociências**, v. 22, n. 4, p. 472–480, 1992.
- SANTOS, E. J. et al. An overall view on the displaced terrane arrangement of the Borborema Province, NE Brazil. In: **International Geological Congress, 31th, Rio de Janeiro, Brazil, General Symposia, Tectonic Evolution of South American Platform**. RIO DE JANEIRO: [s.n.]. p. 5–9.
- SANTOS, E. J.; MEDEIROS, V. C. Constraints from granitic plutonism on Proterozoic crustal

- growth of the transverse Zone , Borborema Province , Ne Brazil. **Revista brasileira de Geociências**, v. 39, n. 6, p. 73–84, 1999.
- SANTOS, J. P. SANTOS, J. P. dos Geologia da região ferrífera de São José do Belmonte - PE. (**Série Geologia Econômica**), v. 5, p. 45, 1967.
- SCHOENBERG, R. et al. The stable Cr isotope inventory of solid Earth reservoirs determined by double spike MC-ICP-MS. **Chemical Geology**, v. 249, n. 3–4, p. 294–306, 2008.
- SHIELDS-ZHOU, G.; OCH, L. The case for a neoproterozoic oxygenation event: Geochemical evidence and biological consequences. **GSA Today**, v. 21, n. 3, p. 4–11, 2011.
- SHIELDS, G. A.; WEBB, G. E. Has the REE composition of seawater changed over geological time? **Chemical Geology**, v. 204, n. 1–2, p. 103–107, 2004.
- SIAL, A. N. Litogeoquímica de Elementos Terras Raras na Caracterização de Granitoides do Espaço Cachoeirinha NE Brasil. **ANAIS DO XXXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA**, 1984.
- SIAL, A. N.; FERREIRA, V. P. Magma associations in Ediacaran granitoids of the Cachoeirinha-Salgueiro and Alto Pajeú terranes, northeastern Brazil: Forty years of studies. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 21, n. 1, 2015.
- SIAL, A. N.; KARHU, J. A.; FERREIRA, V. P. Insights from isotope stratigraphy. **Precambrian Research**, v. 182, n. 4, 2010.
- TAYLOR, S. R.; MCLENNAN, S. M. **The Continental Crust: Its Composition and Evolution**. Blackwell, Oxford: [s.n.].
- TRIBOVILLARD, N. et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. **Chemical Geology**, v. 232, n. 1–2, p. 12–32, 2006.
- USMA, C. D. et al. Ediacaran banded iron formations and carbonates of the Cachoeirinha Group of NE Brazil: Paleoenvironment and paleoredox conditions. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 109, n. September 2019, p. 103282, 2021.
- VAN SCHMUS, W. R.; KOZUCH, M.; DE BRITO NEVES, B. B. Precambrian history of the Zona Transversal of the Borborema Province, NE Brazil: Insights from Sm-Nd and U-Pb geochronology. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 31, n. 2–3, p. 227–252, 2011.
- WHEAT, C. G.; MOTTIL, M. J.; RUDNICKI, M. Trace element and REE composition of a low-temperature ridge-flank hydrothermal spring. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, n. 21, p. 3693–3705, 2002.
- WIEDERHOLD, J. G. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 5, p. 2606–2624, 2015.
- ZINK, S.; SCHOENBERG, R.; STAUBWASSER, M. Isotopic fractionation and reaction

kinetics between Cr(III) and Cr(VI) in aqueous media. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 20, p. 5729–5745, 2010.

**APENDICÊ A - ARTIGO PUBLICADO NA *JOURNAL OF SOUTH AMERICAN
EARTH SCIENCES***