

---

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**POTENCIALIDADES E LIMITAÇÕES DA UTILIZAÇÃO DE  
ELEMENTOS TERRAS RARAS COMO TRAÇADORES  
PALEOAMBIENTAIS EM CALCÁRIOS DA UNIDADE NOVA  
AMÉRICA, FORMAÇÃO SALITRE (NEOPROTEROZOICO),  
SUB-BACIA DE IRECÊ, BA**

**HENRIQUE VENÂNCIO REDIVO**

**ORIENTADORAS – Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki (UFRGS)  
Profa. Dra. Ana Virgínia Alves de Santana (UFBA)**

**Porto Alegre, 2021**

---

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**POTENCIALIDADES E LIMITAÇÕES DA UTILIZAÇÃO DE  
ELEMENTOS TERRAS RARAS COMO TRAÇADORES  
PALEOAMBIENTAIS EM CALCÁRIOS DA UNIDADE NOVA  
AMÉRICA, FORMAÇÃO SALITRE (NEOPROTEROZOICO),  
SUB-BACIA DE IRECÊ, BA**

HENRIQUE VENÂNCIO REDIVO

ORIENTADORAS – Prof. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki (UFRGS)  
Prof. Dra. Ana Virgínia Alves de Santana (UFBA)

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Giovani Cioccarì – UFPEL

Prof. Dr. Antônio Sílvio Jornada Krebs – CPRM

Prof. Dr. Felipe Guadagnin – UNIPAMPA

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para a obtenção do Título  
de Mestre em Ciências.

Porto Alegre, 2021

### CIP - Catalogação na Publicação

Redivo, Henrique  
POTENCIALIDADES E LIMITAÇÕES DA UTILIZAÇÃO DE  
ELEMENTOS TERRAS RARAS COMO TRAÇADORES PALEOAMBIENTAIS  
EM CALCÁRIOS DA UNIDADE NOVA AMÉRICA, FORMAÇÃO SALITRE  
(NEOPROTEROZOICO), SUB-BACIA DE IRECÊ, BA / Henrique  
Redivo. -- 2021.  
93 f.  
Orientador: Ana Maria Pimentel Mizusaki.

Coorientador: Ana Virgínia Alves de Santana.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa  
de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,  
2021.

1. Elementos Terras Raras. 2. Carbonatos. 3.  
Ambiente deposicional. I. Maria Pimentel Mizusaki,  
Ana, orient. II. Virgínia Alves de Santana, Ana,  
coorient. III. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço:

- Aos meus pais por apoiarem e incentivarem psicologicamente e financeiramente a minha educação.
- Às minhas orientadoras Ana Maria Pimentel Mizusaki e Ana Virgínia Alves de Santana pelo suporte quanto ao embasamento científico e psicológico.
- Ao Projeto Irecê (GEO/PETROBRAS 0050.0089635.14.9) por financiar minha bolsa de pesquisa e trabalhos de campo.
- À UFRGS pela disponibilização de microscópios, pelo espaço de trabalho e custeio das análises químicas. Em especial ao e ao professor Prof. Dr. Rommulo Conceição e a Ms. Aline Celuppi Wegner que possibilitaram a realização e custeio das principais análises deste trabalho.
- À minha banca pelo aceite e participação na defesa.

## RESUMO

Elementos maiores, traços e terras raras (ETR) dos calcários e dolomitos neoproterozoicos da Unidade Nova América (Formação Salitre), Sul da sub-bacia de Irecê, foram estudados objetivando definir *proxies* ambientais e ocorrência de processos pré, sin e pós-deposicionais atuantes. Os elementos maiores e menores foram determinados através da técnica de fluorescência de raios-X e os elementos terras raras com espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Previamente às análises dos elementos terras raras aplicou-se uma dissolução de cerca de 80% do total de carbonato com ácido acético 5% v/v a fim de evitar a presença de fases não carbonáticas nas análises. Os calcários e dolomitos são caracterizadas como laminitos com cimento espático, mudstones neomorfizados, brechas silicificadas e estromatólitos estratiformes. Os calcários são amplamente recristalizados, apresentam estilólitos e são localmente dolomitizados e silicificados. As razões  $Nd/Yb_{PAAS}$  ( $0.64 \pm 0.31$ ) indicam comportamentos distintos no que se refere à distância de precipitação dos calcários em relação a linha de costa. As anomalias de Ce ( $1.10 \pm 0.16$ ) e Gd ( $0.54 \pm 0.28$ ) indicam origem anóxica predominante de precipitação, com alguns momentos de oxigenação relacionados com a origem microbial e variação na profundidade de precipitação. As anomalias de  $Eu/Eu^*_{PAAS}$  positivas ( $4.19 \pm 6.78$ ) indicam a atuação de processos hidrotermais e estão relacionados com a recristalização dos calcários e dolomitos. As anomalias de Eu evidenciaram correlações positivas com a presença de recristalização e correlações negativas com os teores de  $SiO_2$  e  $MgO$ , apontando uma origem diagenética para a silicificação e dolomitização e hidrotermal para a recristalização. As razões  $Y/Ho$  ( $23.9 \pm 6.84$ ) e o enriquecimento em ETR médios indicam ambiente marinho raso com influência de água doce durante a precipitação para todas as amostras. As variações no  $\Sigma REE$  (5.68 ppb a 696.18 ppb),  $Nd/Yb_{PAAS}$  e  $Ce/Ce^*_{PAAS}$  mostram tendência de raseamento no sentido das brechas silicificadas.

## ABSTRACT

Major elements, trace elements and rare earths elements (REE) of neoproterozoic limestones and dolomites from Nova América Unit (Salitre Formation), South of Irecê Basin, were studied in order to define proxies of depositional environment and pre, sin and post depositional processes. Petrographic and geochemical analyzes were performed. Major and minor elements were determined using X-Ray Fluorescence technique and rare earth elements with mass spectrometer with inductively coupled plasma (ICP-MS). Prior to the analysis of rare earth elements, a dissolution of about 80% of whole carbonate was applied with 5% v / v acetic acid in order to avoid non-carbonate phases. Limestones and dolomites are characterized as laminates with spastic cement, neomorphized mudstones, rudstones and stratiform stromatolites. Limestones are largely recrystallized, show styloliths and are locally dolomitised and silicified. Nd / Yb<sub>PAAS</sub> ratios ( $0.64 \pm 0.31$ ) indicate different behaviors with regard to precipitation distance of limestones in relation to coastline. Anomalies of Ce ( $1.10 \pm 0.16$ ) and Gd ( $0.54 \pm 0.28$ ) indicate a predominant anoxic origin of precipitation, with some moments of oxygenation related to microbial origin or variation in depth of precipitation. Anomalies of positive Eu / Eu\*<sub>PAAS</sub> ( $4.19 \pm 6.78$ ) indicate performance of hydrothermal processes and are related to recrystallization of limestones and dolomites. Eu anomalies show positive correlation with recrystallization and negative correlation with SiO<sub>2</sub> and MgO contents, pointing to a diagenetic origin for silicification and dolomitization and hydrothermal origin for recrystallization. Y / Ho ratios ( $23.9 \pm 6.84$ ) and average ETR enrichment indicate a shallow marine environment with freshwater influence during precipitation for all samples. Variations in  $\Sigma$ REE (5.68 ppb to 696.18 ppb), Nd / Yb<sub>PAAS</sub> and Ce / Ce\*<sub>PAAS</sub> show a tendency to shallowing towards direction of rudstones sometimes silicified.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1: Mapas de situação (A e B) e mapa de localização (C) da Fazenda Lapa Doce, onde situam-se os perfis colunares estudados. A tabela no canto inferior esquerdo indica as coordenadas UTM no *datum* SIRGAS 2000, zona 24S de cada perfil. .... 11
- Figura 2 Posição estratigráfica dos calcários e dolomitos da Unidade Nova América. Unidades informais propostas para a Formação Salitre correlacionadas aos seus subambientes (Bonfim *et al.*, 1985; Figueiredo *et al.*, 2009; Misi & Souto, 1975; Santana, 2016; Souza *et al.*, 1993) ..... 13
- Figura 3: A) Mapa de situação indicando as estruturas que ocorrem na sub-bacia de Irecê; B) Mapa geológico da área com a localização dos perfis colunares analisados (triângulo vermelho) sobre a Unidade Nova América – Formação Salitre (Dalton de Souza *et al.*, 2003)..... 14
- Figura 4: Mapa estrutural da Sub-Bacia de Irecê e bloco diagramas indicando o contexto tectono estrutural de sua formação da sub-bacia.. Figura adaptada de Kuchenbecker *et al.*,(2013); Silva, (2019) ..... 18
- Figura 5 : Padrão dos ETR de águas marinhas sinalizados pela cor preta como carbonatos puros e padrão de ETR de águas marinhas misturadas com águas doces representadas pela cor vermelha. ....22
- Figura 6: Gráfico do padrão de ETR normalizado no PAAS (McLennan, 1989) analisados em rocha total visando identificação das condições de precipitação carbonática e alterações pós-deposicionais (Redivo *et al.*, 2019). O gráfico é caracterizado por anomalias fortemente positivas de La, ausência de anomalias de Ce, e variadas anomalias de Gd e Y indicando condições rasas de

precipitação com mistura de águas salgada e doce sob estado anóxico com presença de material detrítico continental. ....	23
Figura 7: Fluxograma indicando os métodos aplicados para obtenção dos resultados. ....	33
Figura 8: Fotografias de campo dos afloramentos estudados; A) Perfil LDO_2A indicado pela linha branca (216716,66 mE/ 8635265,22 mN, Créditos -Henrique Venâncio Redivo); B) perfil LDO_2 indicado pela linha branca(216770,36 mE/8635129,57 mN, Créditos -Ana Virgínia Alves de Santana, 03/05/2019) ....	35
Figura 9: Localização de onde foram coletadas as amostras (estrela vermelha) consideradas chave para o estudo geoquímico da silicificação; A) Amostra LDO_2_S e perfil LDO_2 (216770,36 mE/8635129,57 mN, créditos- Henrique Venâncio Redivo, 03/05/2019); B) Amostra LDO_1_S e perfil LDO_1; (216741,97 mE/ 8635227,07 mN, Créditos- Henrique Venâncio Redivo, 03/05/2019) ;C) Amostra LDO_2A_14 perfil LDO_2A; 216716,66 mE/ 8635265,22 mN, créditos - Ana Virgínia Alves de Santana) D) Amostra LDO_4_S, perfil LDO_4; (216416,68 mE/ 8635881,29 mN, créditos - Henrique Venâncio Redivo, 03/05/2019). ....	36
Figura 10: Registro fotográfico macroscópico das amostras. ....	37
Figura 11: Fotografias do processo de descrição petrográfica; A) <i>Rock Collor Chart</i> (Goddard & America, 1951) utilizado para identificação de cores em descrições macroscópicas; B) Microscópio petrográfico modelo Axio Imager 2 (Zeiss) com aproximação máxima de 50 vezes utilizado nas descrições petrográficas; C) e D) Lâmiinas onde foram aplicadas Alizarin Red-S, em HCl a 2% para identificação de dolomita. ....	38

Figura 12: Equipamentos empregados na trituração e pulverização das amostras; A) Equipamento onde os moinhos são rotacionados; B) moinhos com 12 bolas de ágatas; C) Britador utilizado na fragmentação preliminar. ....	40
Figura 13: Fotografia do ICP-MS Sector Field Thermo Finnigan Element2® utilizado. (LGI/UFRGS, 2021) .....	42
Figure 14: Geological map of the study area showing analyzed stratigraphic profiles (red star) located in Nova América Unit - Salitre Formation (Dalton de Souza <i>et al.</i> , 2003) .....	54
Figure 15: Stratigraphic context of limestones and dolostones from Nova América Unit. Informal units proposed for Salitre Formation correlated to their sub-environments (Bonfim, 1985; Misi & Souto, 1975; Souza <i>et al.</i> , 1993). Red circle indicate Where the samples were collected, .....	58
Figure 17: Boxplots graph indicating variation of major (A) and minor (B) element contents in 20 samples. Greater variations are observed in MgO, SiO <sub>2</sub> and CaO, Mn, Sr and Zr elements and small variations in Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and TiO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Pb and Zn levels.....	65
Figure 18: PCA-type graph indicating inter-elemental correlations between CaO and major and minor elements analyzed. The circles indicate the groups of correlated elements .(A) In general, the higher the CaO concentrations, the lower the SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO and K <sub>2</sub> O contents. Positive correlation between SiO <sub>2</sub> and TIO <sub>2</sub> and Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> concentrations, indicating the same origin for these elements (B) presence of negative correlations between Sr and Mn, Pb, Zn and Zr is verified, indicating different origins for these elements. ....	65
Figure 19 REE Pattern normalized in PAAS only for carbonate fraction. General pattern of the graph shows enrichment in average REE over light and heavy REE. Anomalies are defined by positive anomalies of $1.93 \pm 0.77$ La, slightly	

positive Ce anomalies of  $1.10 \pm 0.16$ , strongly positive Eu anomalies of  $4.19 \pm 6.78$ , slightly positive Gd anomalies and low Y / Ho ratios of  $24.40 \pm 6.84$  and Nd / Yb<sub>PAAS</sub> of  $0.64 \pm 0.31$ . ..... 68

Figure 20: PCA analysis showing negative correlation between CaO (%), SiO<sub>2</sub> (%) and MgO (%) concentrations, Eu / Eu\*<sub>PAAS</sub> anomalies. Low correlation with MgO (%) and Eu anomalies indicate that hydrothermal activity is not entirely related to enrichment in these elements, and may have a diagenetic origin. Low correlation with CaO, on the other hand, proves that Eu is not interconnected with processes responsible for chemical precipitation. .... 72

Figure 21: Association of Facies according Santana (2016) and correlation by proximal / distal environments according to Nd / Yb, Ce / Ce\* and total REE ratios. .... 75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação de atividades desenvolvidas e <i>softwares</i> utilizados. ....	39
Table 2 Macroscopic photographs, micrograph, description and interpretation of each facies identified according Santana (2016).(Fügel, 2010; Muniz and Bosence, 2016; Riding and Awramik, 2000) .....	62
Table 3: Major elements concentrations (FRX) in (%) and traces (ppm) of 20 Neoproterozoic limestones from Nova América Unit, Salitre Formation. Trace elements such as Nb, Rb, Cr, As, Ni, Co and Cu were mostly below the detection limit and were excluded from the analysis. (—) = below the detection limit. MUD = mudstone, MIE = stratiform microbialite, LMC = microbial laminite and BRE= breccia .....	64
Table 4: Concentrations of ETR, Rb, Zr, Pb, Th, U, Ni, Ba, Nb in parts per billion (ppb) of 12 Neoproterozoic limestones.....	67
Table 5: Ratio comparison for normalized anomalies in PAAS of different types REE pattern of limestone according to parameters defined by Lawrence <i>et al.</i> , (2006). .....	68

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>6</b>
1.1	OBJETIVOS.....	8
1.2	JUSTIFICATIVA .....	9
1.3	LOCALIZAÇÃO DA ÁREA.....	10
<b>2</b>	<b>CONTEXTO GEOLÓGICO .....</b>	<b>12</b>
2.1	CONFIGURAÇÃO TECTÔNICA.....	15
2.2	GRUPO UNA.....	19
2.3	FORMAÇÃO SALITRE .....	19
<b>3</b>	<b>ELEMENTOS TERRAS RARAS EM CARBONATOS.....</b>	<b>21</b>
3.1	ANOMALIAS DE LANTÂNIO (LA) .....	23
3.2	ANOMALIAS DE CÉRIO (CE).....	24
3.3	ANOMALIAS DE GADOLÍNO (GD).....	25
3.4	EURÓPIO (EU) .....	26
3.5	RAZÃO ÍTRIO (Y) E HÓLMIO (HO).....	27
3.6	RAZÃO <i>ETR</i> leves <i>ETR</i> pesados.....	28
3.7	DIAGÊNESE .....	29
3.8	CONTAMINAÇÃO COM TERRÍGENOS .....	30
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>32</b>
1.1	TRABALHO DE CAMPO .....	34
1.2	REGISTRO FOTOGRÁFICO DAS AMOSTRAS EM LABORATÓRIO .....	37
1.3	PETROGRAFIA .....	37
1.4	<i>SOFTWARES</i> UTILIZADOS .....	38
4.1	BRITAGEM E PULVERIZAÇÃO.....	39
4.2	GEOQUÍMICA ELEMENTAR.....	40
4.2.1	<i>Elementos Maiores e Menores</i> .....	40
4.2.1.1	Fluorescência de Raios X.....	40
4.2.2	<i>Elementos Terras Raras (ETR)</i> .....	41
4.2.2.1	Processo de dissolução prévia.....	41
4.2.2.2	ICP-MS .....	42
4.2.2.3	Tratamento dos dados.....	43
<b>5</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>44</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>50</b>
6.1	ARTIGO SUBMETIDO .....	50
6.1.1	<i>Abstract</i> .....	50
6.1.2	<i>Introduction</i> .....	51
6.1.3	<i>Geological Context</i> .....	53

6.1.3.1	Tectonical Setting.....	55
6.1.3.2	Stratigraphic context.....	55
6.1.3.2.1	Una Group.....	55
6.1.3.2.2	Salitre Formation.....	56
6.1.4	<i>Methodology</i> .....	59
6.1.4.1	Sampling and field work.....	59
6.1.4.2	Petrographic analysis.....	59
6.1.4.3	Major and trace elements analysis.....	59
6.1.4.4	Rare earth elements analysis.....	59
6.1.5	<i>Results</i> .....	60
6.1.5.1.1	Petrographic analysis.....	60
6.1.5.2	Major and trace elements.....	63
6.1.5.3	Rare earth elements and trace elements of carbonate fraction.....	66
6.1.6	<i>Discussion</i> .....	69
6.1.6.1	Redox state, microbial origin and fresh water influence.....	69
6.1.6.2	Silicification, hydrothermalism and dolomitization at Nova América Unit.....	70
6.1.6.3	Proximity to the coastline.....	72
6.1.6.3.1	Y / Ho and Ce / Ce * <sub>PAAS</sub> .....	73
6.1.6.3.2	Nd / Yb <sub>PASS</sub> .....	73
6.1.6.3.3	Source of ΣREE.....	74
6.1.6.3.4	Contamination absence of REE.....	75
6.1.7	<i>Conclusions</i> .....	76
6.1.8	<i>Acknowledgments</i> .....	77
6.1.9	<i>Referecens</i> .....	77

## ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está estruturada conforme a norma 118 do programa de pós graduação em geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Consta de 1 artigo submetido em periódico classificado no estrato Qualis - CAPES (A1) e a sua organização compreende as seguintes partes principais:

- **TEXTO INTEGRADOR**

Texto composto pelos capítulos: a) introdução com a formulação do problema; objetivos e justificativa da pesquisa e localização da área b) contexto geológico da área e objeto de estudo e c) materiais e métodos utilizados.

- **ARTIGO**

O corpo principal da dissertação consiste em um artigo submetido na revista *Chemical Geology* (Qualis Capes A1) intitulado "*Rare Earth Elements with stepwise dissolution in limestones: exemple of Salitre Formation (Neoproterozoic), Irecê Sub-Basin, São Francisco Craton*". A carta de aceite da submissão também faz parte deste item.

## 1 INTRODUÇÃO

Elementos Terras Raras (ETR) são encontrados na natureza em diversos tipos de minerais e usualmente são reconhecidos pelas suas importantes reservas com alto valor agregado aplicadas no setor tecnológico (Martins & Isolani, 2005). No que se refere a pesquisas na área de geologia, este grupo de elementos é usualmente aplicado na definição de fontes magmáticas e proveniência sedimentológica. Uma outra aplicação, que vem sendo utilizado nas últimas décadas, está relacionada com a identificação da ocorrência de processos pré, sin e pós-deposicionais, em calcários e dolomitos (Frimmel, 2010). Quando relacionados às rochas carbonáticas, o registro geoquímico ocorre nas partículas aloquímicas durante os processos de precipitação química e bioquímica em águas lacustres e oceânicas (Press *et al.*, 2006).

Ferramentas clássicas e amplamente utilizadas na interpretação de ambientes deposicionais como petrografia, análises de fácies, biofácies, isótopos, entre outras, podem apresentar restrições em rochas em que estas informações não estão disponíveis ou foram alterados ao longo do tempo geológico. Nestes casos, um método alternativo, baseado em dados geoquímicos, é vantajoso pois pode simplificar, reproduzir e refinar a interpretação do ambiente deposicional carbonático (Eltom *et al.*, 2017).

A utilização de concentrações de ETR associadas a concentrações de elementos maiores e traços é promissora à medida que fornece importantes informações para a interpretação de ambientes deposicionais em rochas carbonáticas de diferentes idades (Frimmel, 2009; Nothdurft *et al.*, 2004). As concentrações de ETR podem ser constantes lateralmente por distâncias significativas e podem ser muito úteis na diferenciação de carbonatos precipitados em mar restrito/mar aberto e ambiente proximal/ ambiente distal (Eltom *et al.*, 2017). Isso, porque os ETR são praticamente insolúveis e não possuem grandes variações ao longo do tempo geológico o que faz sua distribuição, redistribuição e abundância relativa bons indicadores de processos paleoambientais (Bolhar & Van Kranendonk, 2007).

Em razão de seu baixo tempo de residência na água do mar (em torno de  $10^2$  a  $10^3$  anos segundo Frimmel, 2010), esses elementos são capazes de registrar

variações locais em curtos intervalos de tempo como alterações no estado de oxidação e evolução geoquímica da água do mar (Alibo & Nozaki, 1999). São úteis também como indicativos de contribuição de água doce durante a precipitação, presença de hidrotermalismo e definição da proximidade com a linha de costa (Eltom *et al.*, 2017; Lawrence *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2015).

Em contrapartida, é necessário cuidado na utilização dos ETR em carbonatos. Processos diagenéticos como a transformação de aragonita em calcita baixo magnésio, a reprecipitação de fases secundárias de carbonato e a atuação de processos hidrotermais podem modificar o sinal original de ETR. Outro fator impactante, é a contaminação por material detrítico continental, que, se não excluído da análise elementar, pode alterar o padrão original dos ETR (Frimmel, 2010).

Um exemplo de sucessão carbonática neoproterozoica é a Unidade Nova América – Formação Salitre, inserida no Grupo Una, Supergrupo São Francisco, Sub-bacia de Irecê. Essa unidade consiste em rochas carbonáticas calcíticas e dolomíticas depositadas em um contexto de rampa carbonática (Santana, 2017; Leão, 1992). O presente estudo analisou 20 amostras de 4 perfis colunares descritos e interpretados por Santana (2016). Essas amostras foram verificadas à luz de descrições petrográficas com ênfase na caracterização de feições diagenéticas, análises químicas de rocha total e análises de ETR somente da fração carbonática.

Revido *et al.* (2019) avaliou a confiabilidade nas razões isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  na Formação Salitre através das concentrações de elementos maiores, menores e ETR (sem um processo de dissolução prévio) e análises petrográficas e de difração de raios – X incluindo a fração  $<4\ \mu\text{m}$ . Os resultados mostraram um padrão de ETR indicativo de mistura de águas oceânicas e águas doces em condições anóxicas durante a precipitação em porções proximais da linha de costa. As razões de Mn/Sr resultaram menores que 2 e as de Fe/Sr menores que 50 (Frimmel, 2010), evidenciando a ausência de significativas alterações geoquímicas diagenéticas ou metamórficas.

Contudo, verificou-se altas concentrações de Zr e  $\text{SiO}_2$  nas amostras, indicando possíveis contaminações nas concentrações de ETR. Em virtude disso, a realização de um processo de dissolução prévio capaz de retirar os minerais não carbonáticos da análise, evidencia um padrão de ETR mais original de precipitação (Zhang *et al.*, 2015).

Os resultados do presente estudo permitiram distinguir diferentes ambientes deposicionais – sejam proximais ou mais distais. Os calcários e dolomitos do presente estudo foram classificados como laminitos com cimento espático, mudstones neomorfizados, brechas silicificadas e estromatólitos estratiformes. Os principais norteadores na definição da proximidade com a linha de costa foram as razões  $Ce/Ce^*_{PAAS}$  ( $1.10 \pm 0.16$ ),  $Nd/Yb_{PAAS}$  ( $0,64 \pm 0,31$ ) e  $\Sigma REE$  (5.68 ppb a 696.18 ppb) indicando condições mais proximais de precipitação para as brechas silicificadas. A correlação negativa entre as razões  $Eu/Eu^*_{PAAS}$  e as concentrações de  $SiO_2$  e  $MgO$  evidenciam uma provável influência diagenética para a silicificação e dolomitização. Com relação à oxigenação das águas das quais os carbonatos precipitaram, as anomalias de  $Ce/Ce^*_{PAAS}$  ( $1.10 \pm 0.16$ ) e  $Gd/Gd^*_{PAAS}$  ( $0.54 \pm 0.28$ ) indicam que a precipitação ocorreu em um ambiente predominantemente anóxico, com alguns intervalos de tempo oxigenados provavelmente relacionados com a origem microbial. O padrão geral do comportamento dos ETR evidenciam enriquecimento em ETR médios indicando ambiente marinho raso com influência de água doce durante a precipitação dos calcários e dolomitos.

As potencialidades da utilização dos elementos terras raras na identificação da *proxies ambientais* em calcários e dolomitos incluem a definição da (i) proximidade de precipitação em relação à linha de costa, (ii) ocorrência de processos pós-deposicionais, como o hidrotermalismo, (iii) condições de oxigenação durante a precipitação, (iii) e (v) presença de influência de água doce no decorrer da precipitação. Contudo, ressalta-se a importância da aplicação de um processo de dissolução prévia às análises. A dissolução prévia remove minerais não carbonáticos e proporciona uma assinatura geoquímica original de precipitação.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação é testar a hipótese de que o padrão dos ETR correlacionados aos elementos maiores e traços são traçadores confiáveis de *proxies ambientais* nos calcários e dolomitos neoproterozoicos da Formação Salitre (Sub-bacia do Irecê). Para atingir o objetivo principal do trabalho foram também definidos os seguintes objetivos secundários:

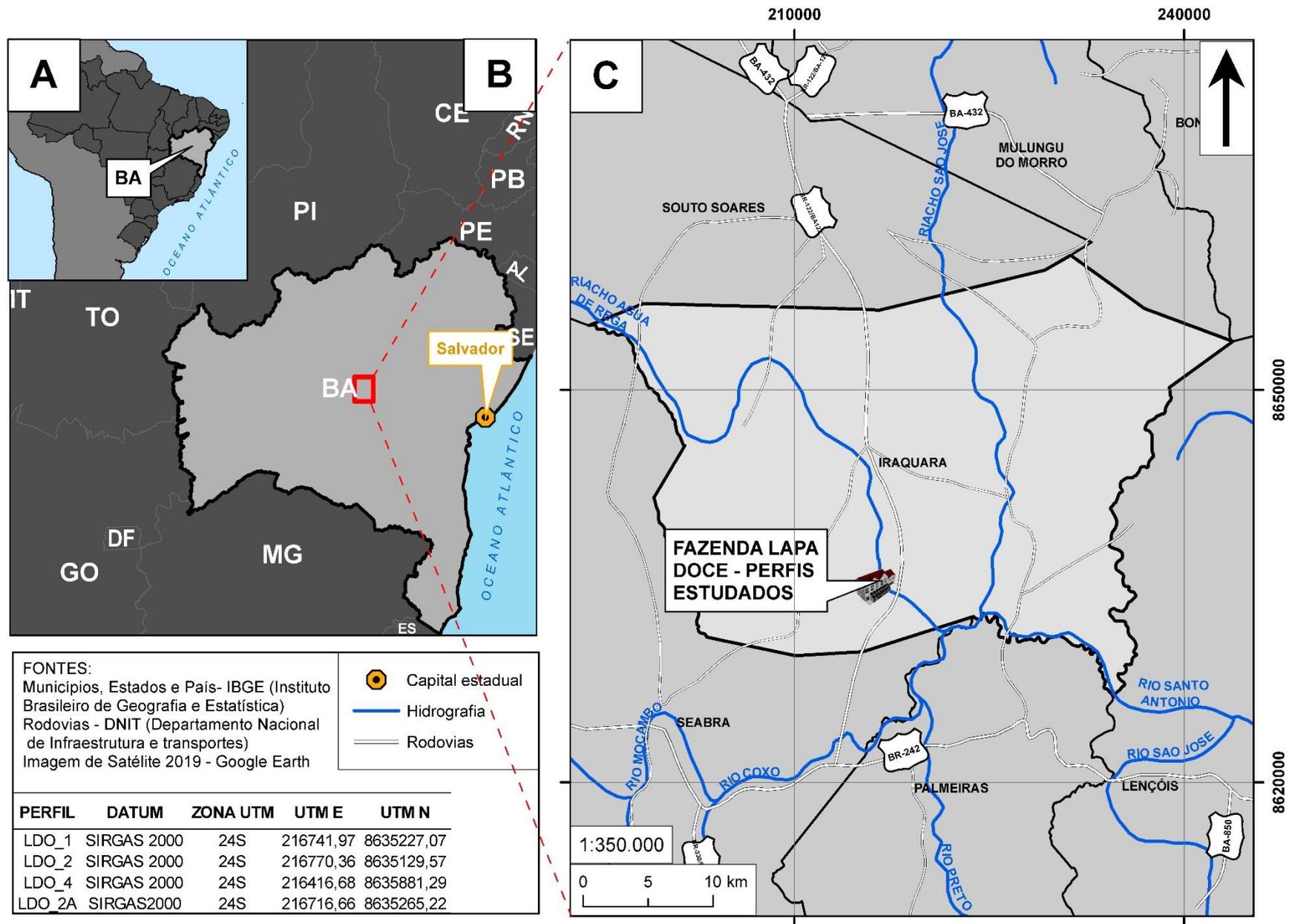
- Aplicar uma (i) dissolução inicial de 30 a 40%, seguida por (ii) uma outra dissolução da amostra de 30 a 40% do total de carbonato com ácido acético 5% v/v (Zhang *et al.*, 2015) afim de obter uma assinatura geoquímica original de precipitação dos calcários e dolomitos.
- Avaliar o padrão dos ETR quanto às condições redox, precipitação unicamente marinha ou com contribuição de água doce, proximidade com a linha de costa e presença de hidrotermalismo.
- Identificar a presença ou não de fases carbonáticas secundárias, evidências hidrotermais e excluir a contaminação detrítica capazes de alterar o padrão original de ETR, através de técnicas petrográficas e geoquímicas.
- Definir a origem hidrotermal ou diagenética da silicificação que ocorre na Unidade Nova América através de correlações petrográficas, concentrações de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Eu}/\text{Eu}_{\text{PAAS}}$

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Justifica-se o trabalho pela necessidade de análise das potencialidades e das limitações da utilização dos ETR como traçadores de paleoambientais em registros carbonáticos do Neoproterozoico. Além disso, possibilita um melhor entendimento da evolução diagenética atuante na Sub-bacia de Irecê sobretudo aquela relacionada à silicificação verificada em importantes níveis estratigráficos. E por fim, enriquece o acervo de dados geoquímicos da Formação Salitre com correlações inéditas de análises de elementos maiores, traços e ETR (determinados após preparação com nova metodologia englobando várias etapas de pré-dissolução) e o ambiente deposicional. Uma melhor compreensão do ambiente deposicional e processos pós-deposicionais também fomentará a discussão sobre as condições ideais para a criação de feições premo-porosas – e isto poderá auxiliar na compreensão da formação do sistema cárstico da região, na prospecção de recursos hídricos subterrâneos e também em estudos de análogos para reservatórios de óleo e gás, em bacias de diferentes idades.

### 1.3 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA

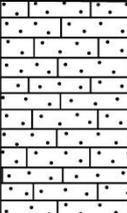
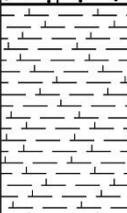
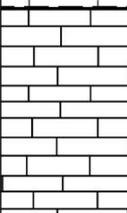
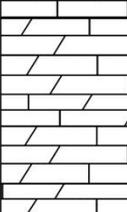
A área de estudo está localizada na Fazenda Lapa Doce, município de Iraquara, porção central do estado da Bahia. O acesso até a Fazenda Lapa Doce ocorre inicialmente através de transporte aeroviário até Salvador (BA), e rodoviário pelas BRs 324, 116, 242 e 122. Após a chegada na Fazenda Lapa Doce, é possível acessar através de trilhas os quatro perfis colunares estudados (Figura 1).



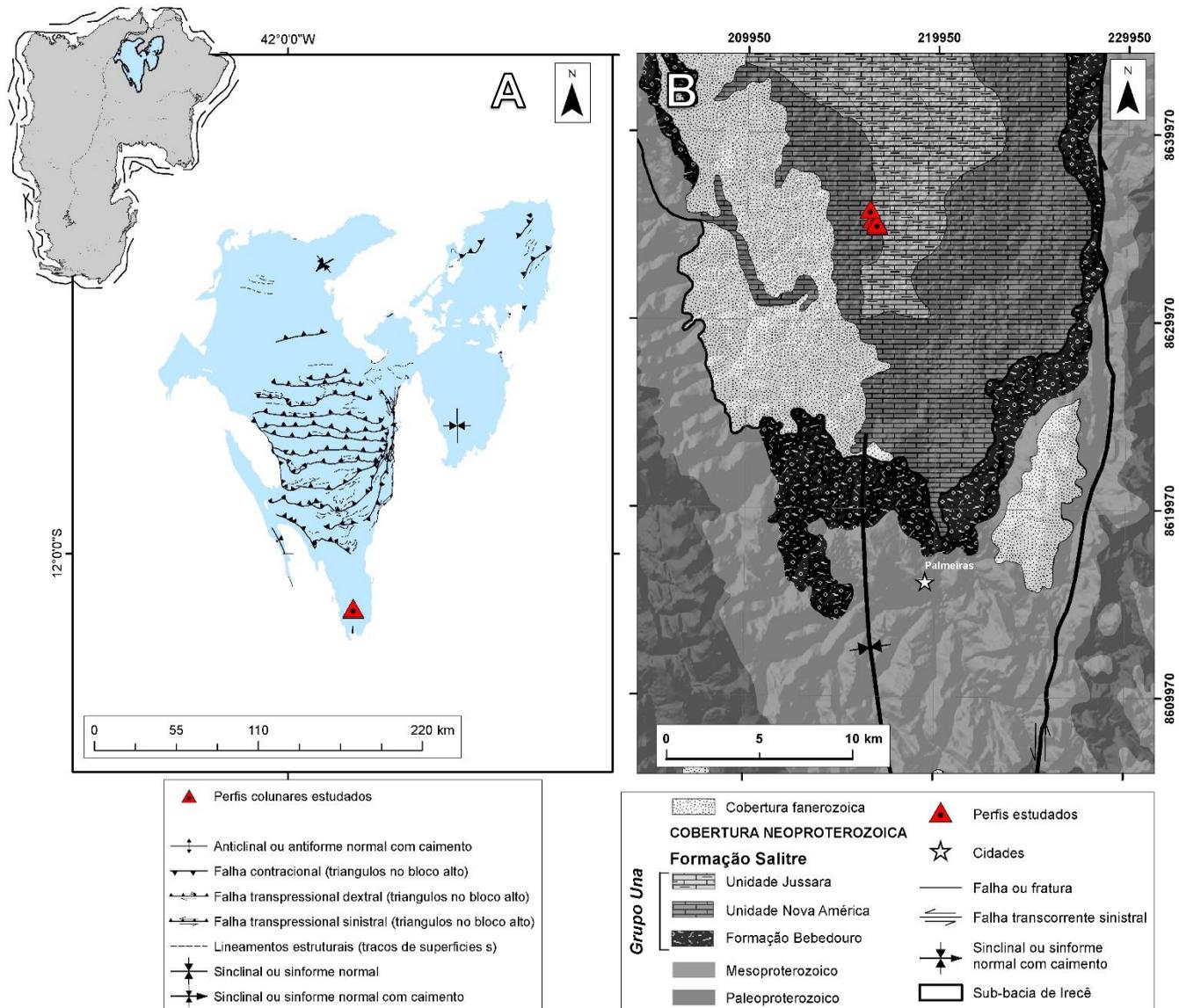
**Figura 1:** Mapas de situação (A e B) e mapa de localização (C) da Fazenda Lapa Doce, onde situam-se os perfis colunares estudados. A tabela no canto inferior esquerdo indica as coordenadas UTM no *datum* SIRGAS 2000, zona 24S de cada perfil.

## 2 CONTEXTO GEOLÓGICO

Os afloramentos estudados situam-se na sub-bacia de Irecê (Neoproterozoico). Trata de uma sub-bacia, isolada e localizada na porção centro-norte do Cráton São Francisco (Figura 2). É composta pelo Grupo Una - parte integrante do Supergrupo São Francisco (Figura 3). As rochas ali contidas são sedimentos siliciclásticos – associadas à Formação Bebedouro, base do Grupo Una – e, principalmente, rochas carbonáticas calcíticas e dolomíticas que constituem a Formação Salitre, porção superior do referido grupo (Misi, 1993; Santana, 2016).

GEOCRONOLOGIA				ESTRATIGRAFIA						
Éon	Era	Período	Idade	Supergrupo	Grupo	Formação	Litologia	Unidades Souza <i>et al.</i> , (1985)	Unidades Misi & Souto (1975)	Ambiente Depositional (Bonfim <i>et al.</i> , 1987)
Proterozóico	Neoproterozoico	Ediacarano	669 Ma (U/Pb) (Santana, 2016)  ca. 874 Ma (U/Pb) (Figueredo, 2009)	São Francisco	Una	Salitre		Jussara - Quartzo calcarenitos. calcarenitos com concreções esferoidais. calcarenitos oolíticos e oncolíticos. calcissiltitos. calcilitos e arenitos arcósianos.	A1- Calcário preto oolítico com estratificação cruzada	Inframaré
								Irecê - Arenitos imaturos. siltitos. margas. calcarenitos laminados e calcilitos.	A - Margas e pelitos	Talude proximal e distal
							Nova America Superior - bancos de dolarenitos e doloruditos	B1 - Dolomitos intraclásticos e silicosos com tepee	Supramaré a intermaré	
							Nova America Inferior - laminitos com exposição subaérea..	B - Calcário dolomítico laminado e pelitos	Inter a supramaré	
								C - Argilito vermelho e dolomitos		
		Toniano			Bebedouro		Formação Bebedouro	Formação Bebedouro		

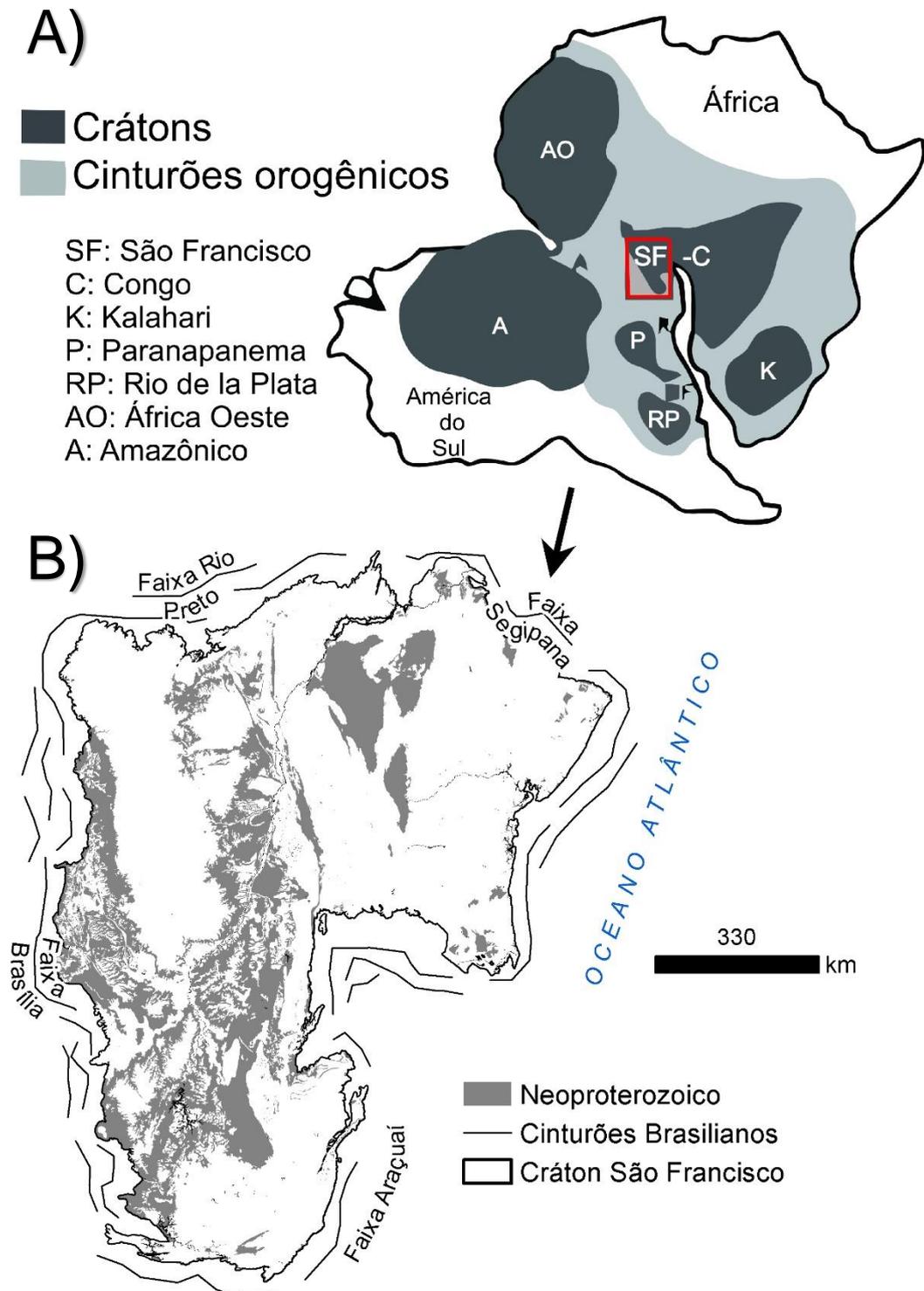
**Figura 2** Posição estratigráfica dos calcários e dolomitos da Unidade Nova América. Unidades informais propostas para a Formação Salitre correlacionadas aos seus subambientes (Bonfim *et al.*, 1985; Figueiredo *et al.*, 2009; Misi & Souto, 1975; Santana, 2016; Souza *et al.*, 1993)



**Figura 3:** A) Mapa de situação indicando as estruturas que ocorrem na sub-bacia de Irecê; B) Mapa geológico da área com a localização dos perfis colunares analisados (triângulo vermelho) sobre a Unidade Nova América – Formação Salitre (Dalton de Souza *et al.*, 2003)

## 2.1 CONFIGURAÇÃO TECTÔNICA

O Cráton São Francisco foi consolidado no final do Ciclo Transamazônico (2,25 a 1,9 Ma) (Cruz & Alkmim, 2017) e é bordado por cinturões de dobramento da orogenia Brasileira do Neoproterozoico (Almeida, 1977; Alkmim & Martins-Neto, 2012). Esses cinturões, ou faixas móveis, são denominados de Brasília, Rio Preto, Sergipano e Araçuaí (Figura 4) - e constituem o registro da sutura do Cráton São Francisco com crátons adjacentes durante a assembleia tectônica do Gondwana no Ediacarano (de 645 Ma a 541 Ma) (Barbosa & Sabaté, 2004; Teixeira & Figueiredo, 1991). Completa-se então um ciclo tectônico que iniciou no Toniano (1 Ga a 720 Ma) com a fragmentação do continente Rodínia (Cruz & Alkmim, 2006; Li *et al.*, 2013)

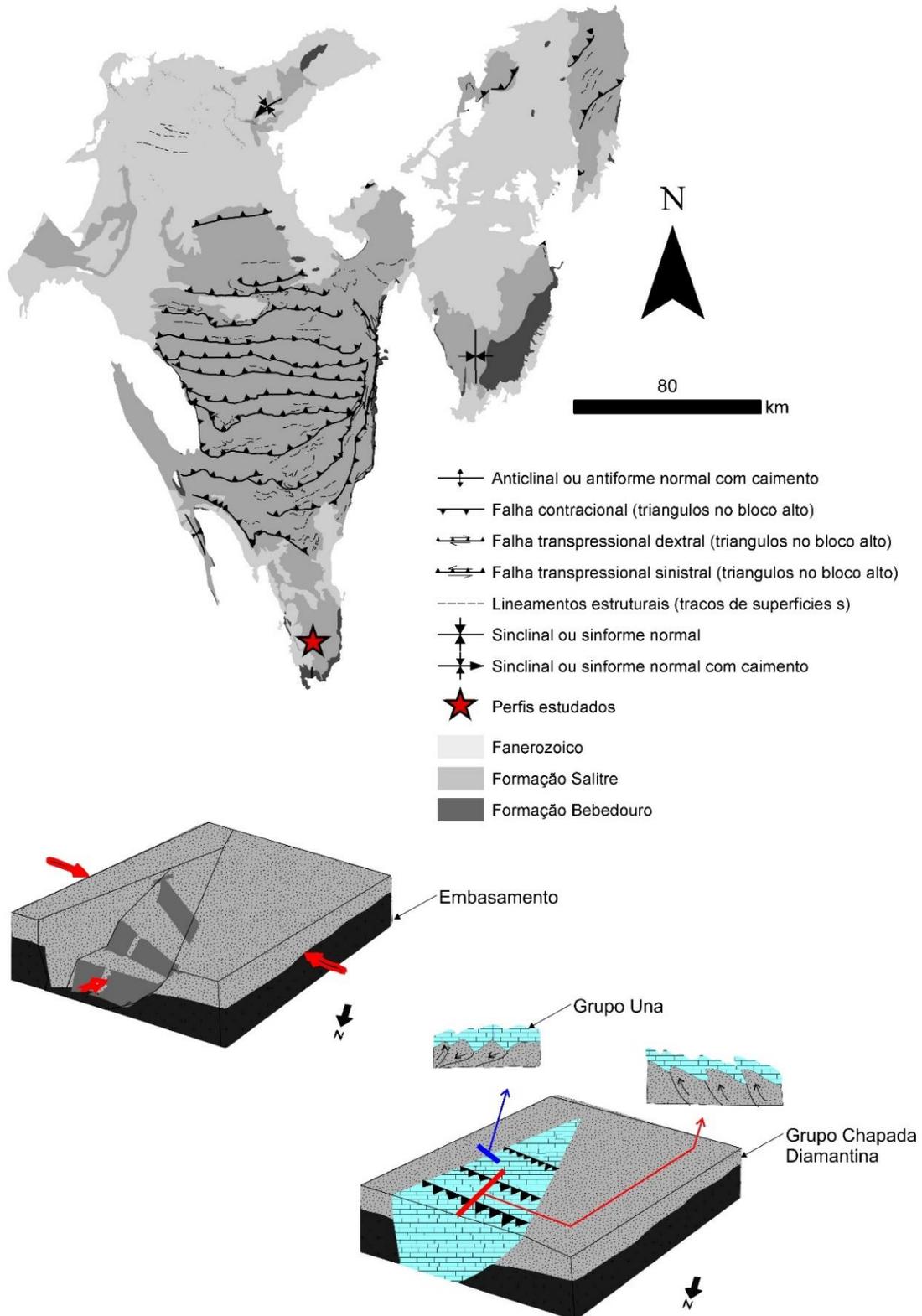


**Figura 4:** A) Representação esquemática da assembleia tectônica do final do Ediacarano e B) Cobertura Neoproterozoica sobre o Cráton São Francisco e cinturões brasileiros. Adaptado de Caird *et al.*, 2017 e Dalton de Souza *et al.*, 2003

No Mesoproterozoico e Neoproterozoico ocorre o desenvolvimento do aulacógeno Paramirim, um rifte abortado que propiciou espaço para deposição das coberturas plataformais constituídas pelos supergrupos Espinhaço e São Francisco (Cruz & Alkmim, 2006, 2017). O *locus* deposicional destes supergrupos são interpretados como formados a partir da evolução de bacias parcialmente invertidas do tipo *rift-sag*. Especificamente na sub-bacia de Irecê, a sedimentação da fase inicial é representado por rochas siliciclásticas do Grupo Chapada Diamantina (Alkmim & Martins-Neto, 2012). Após a deposição do Grupo Chapada Diamantina, ocorre a sedimentação do Grupo Una, marcado por um evento glacial de dimensões continentais no qual gerou um sistema de paleocorrentes de NE para SW definindo a Formação Bebedouro (Guimarães, 1996).

Após o evento glacial responsável pela deposição da Formação Bebedouro, ocorre uma mudança para clima semi-árido, gerando um degelo. Em consequência da deglaciação, o nível do mar aumentou e verificou-se a implantação de sistemas marinhos epicontinentais sobre o Cráton São Francisco. Durante a deglaciação, ocorreram períodos de subsidência da bacia resultantes da reativação do rifte original relacionado ao aulacógeno (Guimarães *et al.*, 2011)

Os sistemas marinhos epicontinentais propiciaram a precipitação de coberturas carbonáticas representadas pela Bacia de Irecê (sub-bacias de Irecê, Ituaçu, Salitre e Una-Utinga) e um conjunto com outras coberturas neoproterozoicas, como as da Bacia do São Francisco. A sub-bacia de Irecê possui formação a partir de um sistema convergente de cisalhamento (limitando as bordas Leste, Oeste e Sul da bacia), com esforço principal de direção E-W com consequente componente extensional N-S. Os falhamentos são normais, escalonados e mergulham na direção Norte da sub-bacia. O espaço de deposição gerado pela elevação do nível relativo do mar e os falhamentos normais propiciaram a deposição da Formação Salitre em uma rampa carbonática de ambiente de supra a inframaré (Kuchenbecker *et al.*, 2013). Após a deposição da Formação Salitre ocorre um evento compressional relacionado a orogenia brasileira, dando origem a falhas inversas nas bordas da bacia, bem como transporte tectônico o sul e dobramento brasileiro E-W (sinforme) (Kuchenbecker *et al.*, 2013) (Figura 4)



**Figura 4:** Mapa estrutural da Sub-Bacia de Irecê e bloco diagramas indicando o contexto tectono estrutural de sua formação da sub-bacia.. Figura adaptada de Kuchenbecker *et al.*,(2013); Silva, (2019)

## 2.2 GRUPO UNA

O grupo Una está inserido no Supergrupo São Francisco. Do ponto de vista litológico, consiste em metarenitos, metargilitos e metadiamicititos formados por processos glaciais representados pela Formação Bebedouro e sotopostos a estes por calcários interglaciais, e outras rochas calcíticas e dolomíticas, com raros litotipos siliciclásticos, que constituem a Formação Salitre (Cruz & Alkmim, 2017; Figueiredo *et al.*, 2009; Santana, 2016). Este grupo aflora nas sub-bacias de Irecê, Ituaçu, Salitre e Una-Utinga – que compõem a bacia de Irecê (Barbosa *et al.*, 2012) e chega a formar uma sucessão sedimentar de, aproximadamente, 1 km de espessura (Guimarães *et al.*, 2011) O contato entre o grupo Una é descontínuo (inconformidade) tanto com rochas. Bloco Gavião representando por migmatitos, granitos e granodioritos do Paleoproterozoico (Barbosa *et al.*, 2012) quanto com rochas siliciclásticas do grupo Chapada Diamantina (Mesoproterozoico).

## 2.3 FORMAÇÃO SALITRE

A Formação Salitre é caracterizada por calcarenitos, calcilutitos, pelitos e doloarenitos, bem como estromatólitos colunares, brechas distribuídas pela formação (Guimarães, 1996). Essa formação é subdividida informalmente por Bonfim *et al.*, (1985); Misi & Souto, (1975) e Souza *et al.*, (1993) (Figura 2). Figueiredo (2009) definiu idade máxima deposição de 874 Ma para a formação Bebedouro e Santana (2016) fornece a idade máxima de  $669 \pm 14$  Ma para a base da unidade Nova América.

Misi & Souto (1975) subdividiram a Formação Salitre em unidades informais denominadas de C, B, B1, A e A1 (Figura 2). De acordo com esses autores, ao menos dois ciclos sedimentares foram identificados nessa formação. O ciclo 1 começa na base da formação com as unidades C e B e termina com os dolomititos com estruturas em *tepee* da unidade B1. O ciclo 2 começa com um evento transgressivo representado pelas margas e folhelhos (unidade A), que está acima das fácies dolomíticas B1, passando para os calcários pisolíticos oolíticos ricos em matéria orgânica com estratificação cruzada, indicando sedimentação de alta energia em plataforma rasa

(unidade A1) (Misi & Souto, 1975, Misi, 1979, Misi *et al.*, 2007). Torquato & Misi, (1977) de acordo com dados de  $\delta C^{13}$  e  $\delta^{18}O$ , consideraram a unidade C como depositada em um ambiente estritamente lacustrino, com altas taxas de evaporação. Já as unidades B e B1 (Unidade Nova América) caracterizam-se por um sistema marinho restrito com influência de água doce.

Outras subdivisões para a mesma formação foram propostas por Bonfim *et al.* (1985) e Pedreira *et al.* (1987) que a subdividiram nas unidades e subunidades Nova América, Gabriel, Jussara e Irecê. Souza *et al.* (1993) reconhecem a repetição dessas unidades informais e sugerem quatro ciclos alternativos: dois transgressivos e dois regressivos. Santana (2016) reconhece ciclos sedimentares em escalas centimétricas e métricas representados por fácies depositadas em contexto de rampa carbonática interna e protegida. A descrição das unidades propostas pelos autores citados, e a correlação entre as mesmas, está representada na Figura 2.

De acordo com Leão (1992), o ambiente deposicional da Formação Salitre é definido por ambiente marinho plataformal raso em um contexto de rampa carbonática caracterizada por declives suaves e ausência de talude pronunciado ( Leão, 1992). Souza *et al.* (1993) sustenta ocorrência de intervalos com exposição subaérea como na subunidade Sarandi, Unidade Irecê.

A grande variação de litofácies representada pela Formação Salitre indica diversas condições de deposição em respostas a mudanças climáticas e oceanográficas através de ciclos de variação do nível relativo do mar. Seguindo a nomenclatura utilizada por Bonfim *et al.* (1985) a Unidade Nova América e Gabriel (precipitação em condições mais profundas do que a Nova América) são compostos por litofácies que registram condições áridas (Misi & Kyle, 1994; Sial *et al.*, 2010).

La Bruna *et al.*, (2020) aponta ocorrência de silicificação e dolomitização na Formação Salitre na porção central da sub-bacia de Irecê em decorrência de processos relacionados com a percolação de fluidos hidrotermais ao longo de sistema de falhas compressivos oriundos do embasamento. Esse sistema de falhas caracteriza-se por sucessivas *nappes* de cavalgamento de orientação E-W, relacionados ao encurtamento N-S da orogenia Brasileira. Além do sistema de falhas compressivo, cita-se a ocorrência de fraturamento ao longo dos planos de acamadamento e superfícies e contato. Nestes planos, formam-se estilólitos

preferencialmente em níveis margosos (mais facilmente dissolvidos) paralelos ao acamadamento.

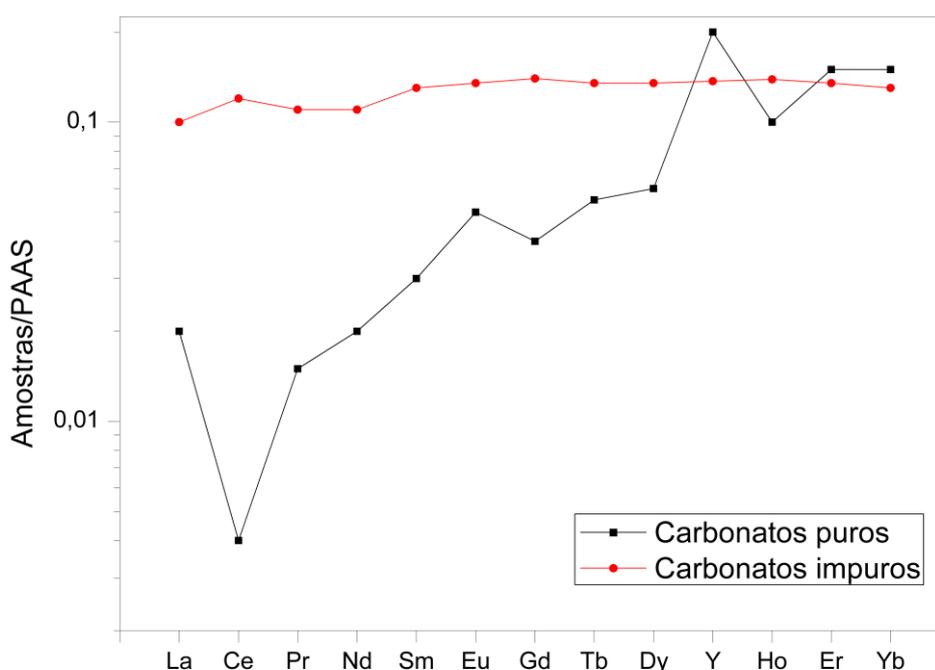
### 3 ELEMENTOS TERRAS RARAS EM CARBONATOS

Os elementos terras raras (ETR) - série dos lantanídeos (Leves - La<sup>57</sup>, Ce<sup>58</sup>, Pr<sup>59</sup>, Nd<sup>60</sup>, Pm<sup>61</sup>; Médios - Sm<sup>62</sup>, Eu<sup>63</sup>, Gd<sup>64</sup>, Tb<sup>65</sup>; Pesados - Dy<sup>66</sup>, Ho<sup>67</sup>, Er<sup>68</sup>, Tm<sup>69</sup>, Yb<sup>70</sup>+ Y<sup>39</sup> e Lu<sup>21</sup>) são um importante registro geoquímico das águas das quais os carbonatos se precipitam. Estes elementos apresentam raios iônicos semelhantes (La = 0,122 nm até o Lu = 0,099 nm) e predominância de estados de valência trivalentes, que fazem com que eles se comportem como um grupo coerente durante processos geoquímicos e geológicos. A remoção dos ETR da água do mar se dá, preferencialmente, através da adsorção em partículas pelos argilominerais (Zhang *et al.*, 2015).

Diferenças sistemáticas nas propriedades dos ETR permitem definir ambientes deposicionais de carbonatos (Zhang *et al.*, 2015). Para avaliar essas diferenças sistemáticas utiliza-se o conceito de anomalia. As anomalias são caracterizadas pelo deslocamento da curva do padrão de um elemento em relação à curva de seus vizinhos (Henderson, 1984). Desta maneira, quando um determinado elemento se apresenta enriquecido em relação aos seus vizinhos, a sua curva inflete no sentido de maiores concentrações e a anomalia é chamada de positiva. Em contrapartida, quando se mostra empobrecido, ou seja, sua curva inflete no sentido de menores concentrações, a anomalia é chamada de negativa. O cálculo dessas anomalias é feito a partir da média de concentração dos seus vizinhos, sendo que valores > 1 normalmente representam anomalias positivas e <1, anomalias negativas (Henderson, 1984).

As concentrações de ETR são normalizadas a um referencial para efeitos de comparação. No caso dos carbonatos, usualmente se utiliza da composição utiliza-se o padrão de referência PAAS (Folhelho Pós-Arqueano) (McLennan, 1989). Carbonatos tipicamente marinhos caracterizam-se por enriquecimento de ETR pesados (Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) em relação aos ETR leves (La, Ce, Pr e Nd); (ii) anomalias positivas de La (Lantânio); (iii) anomalias negativas de Ce (Cério);

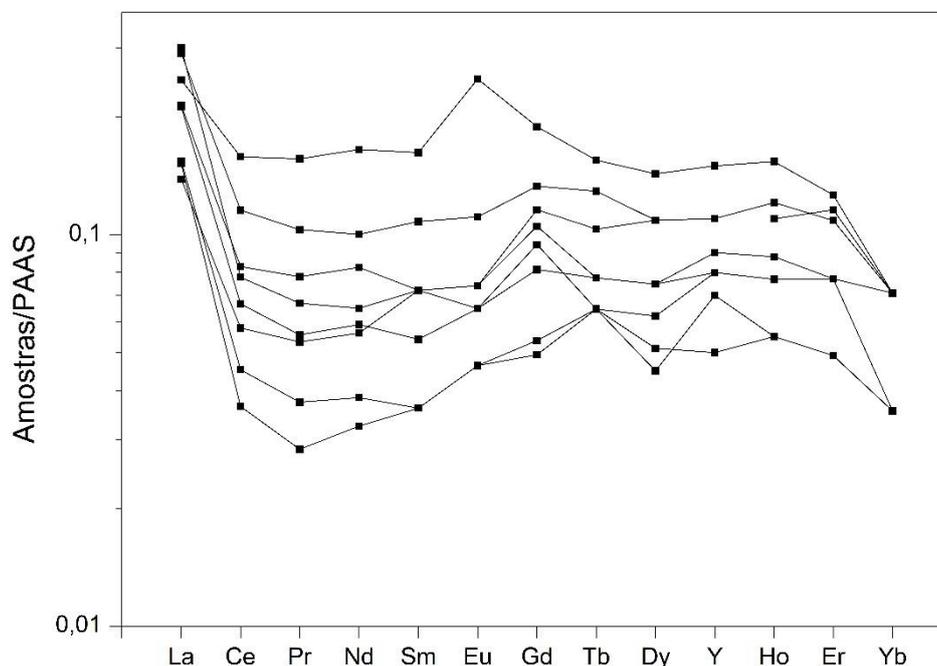
anomalias levemente positivas de Gd (~1,2) (Gadolínio) e altas razão Y/Ho (Ítro/Hôlmio) (44-74) (Zhang *et al.*, 2015). Em contraste, carbonatos precipitados sob influência de água doce apresentam (i) leve depleção ou enriquecimento de ETR leves; (ii) leve enriquecimento em ETR médios (Sm, Eu, Gd e Tb); (iii) sem anomalias de elementos significativas; (iv) razões baixas de Y/Ho) (Figura 5). De acordo com Frimmel (2009), o principal fator controlador da distribuição dos ETR nos carbonatos é a proximidade com a linha de costa.



**Figura 5** : Padrão dos ETR de águas marinhas sinalizados pela cor preta como carbonatos puros e padrão de ETR de águas marinhas misturadas com águas doces representadas pela cor vermelha.

Redivo *et al.* (2019) analisou as concentrações dos ETR da unidade Nova América sem um processo de dissolução prévia – análise em rocha total (Figura 7). O padrão dos ETR encontrado foi um enriquecimento de ETR leves em relação aos pesados, anomalias fortemente positivas de La, amostras levemente positivas de Ce, nenhum padrão definido para anomalias de Gd, ausência de anomalias fortes de Y e razões Y/Ho em torno de  $31.5 \pm 1.5$ . Essas anomalias foram interpretadas como características de um ambiente de precipitação carbonática caracterizado por

condições rasas onde ocorreram mistura de águas salgada e doce sob estado anóxico e com entrada de material detrítico continental.



**Figura 6:** Gráfico do padrão de ETR normalizado no PAAS (McLennan, 1989) analisados em rocha total visando identificação das condições de precipitação carbonática e alterações pós-deposicionais (Redivo *et al.*, 2019). O gráfico é caracterizado por anomalias fortemente positivas de La, ausência de anomalias de Ce, e variadas anomalias de Gd e Y indicando condições rasas de precipitação com mistura de águas salgada e doce sob estado anóxico com presença de material detrítico continental.

### 3.1 ANOMALIAS DE LANTÂNIO (LA)

O La apresenta comumente anomalias fortemente positivas em relação aos outros ETR leves na água do mar devido a sua alta estabilidade em solução (Bau, 1991) e baixa constante de ligação com partículas orgânicas na água do mar. Este elemento se correlaciona melhor com o Y e a sílica dissolvida do que com outros ETR leves (Zhang & Nozaki, 1996).

Elementos como La e Gd são enriquecidos por processos naturais e podem causar depleções aparentes nas anomalias de seus vizinhos Ce e Eu. Devido a este fato, Lawrence *et al.* (2006) utiliza como base para o cálculo da anomalia de La outros elementos na fórmula, evitando interpretações aparentes.

A anomalia de La pode ser expressa por:

- $La/La^*_{PASS} = La/(3Pr - 2Nd)$  (Bau *et al.*, 1995)
- $La/La^*_{PASS} = La/\left\{Pr \left(\frac{Pr}{Nd}\right)^2\right\}$  (Lawrence *et al.*, 2006)

Onde:

La - Lantânio

Pr – Praseodímio

Nd = Neodímio

### 3.2 ANOMALIAS DE CÉRIO (CE)

O Ce existe tanto na forma trivalente ( $Ce^{+3}$ - menos solúvel), quanto na forma tetravalente ( $Ce^{+4}$ - mais solúvel) e isto faz com ele esteja mais sujeito a variações na sua concentração (Henderson, 1984; Zhang *et al.*, 2015). Os processos que envolvem a explicação do desenvolvimento das anomalias de Ce, incluem (i) oxidação mediante a atividades biogênicas do  $Ce^{+3}$  para o  $Ce^{+4}$  (Sholkovitz *et al.*, 1994), (ii) mudanças nas condições de oxirredução ao longo da interface da coluna de água anóxica/óxica (Masuzawa & Koyama, 1989; Zhang *et al.*, 2015) e (iii) em rios com alto pH (Goldstein & Jacobsen, 1988).

Em águas oxigenadas, o  $Ce^{+3}$  é oxidado para o  $Ce^{+4}$ , fazendo com que a concentração de Ce diminua na água do mar devido a menor solubilidade do  $Ce^{+4}$ , fazendo com que ele seja removido mais facilmente, e desta forma resultando em anomalias negativas deste elemento (Zhao *et al.*, 2009). Considerando este cenário, o  $Ce^{+4}$  ficaria concentrado nos sedimentos ricos em Fe e Mn, onde a forma tetravalente é mais propensa a ser adsorvida. Além disso, ressalta-se que as condições de oxigenação da água do mar estão estritamente relacionadas com os ciclos biogeoquímicos. Carbonatos de origem de precipitação microbial relacionadas a formação por processos bioconstrutivos apresentam anomalias negativas de Ce, e carbonatos sem influências biogênicas anomalias positivas de Ce (Liu *et al.*, 2019). Além disso, organismos que extraem fosfato de águas anóxicas usualmente apresentam anomalias negativas de Ce (Wright *et al.*, 1987).

Águas marinhas anóxicas são definidas por anomalias positivas ou anomalias próximas a 1 de Ce relacionadas à dissolução dos sedimentos ricos em Fe e Mn, liberando Ce para a coluna d'água (Caxito *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2015). Anomalias

positivas de Ce também podem estar vinculadas à contaminação dos carbonatos por sedimentos terrígenos ricos em Ce (MacLeod & Irving, 1996).

Considerando o cenário proximal a linha de costa, a entrada de águas fluviais diluiriam as anomalias de Ce, e resultando em águas com anomalias com valores próximos ou iguais a 1. Este processo ocorre através da influência dos colóides fluviais, que atuam na remoção de oxi-hidróxidos de ferro e manganês onde se concentram principalmente o Ce, resultando em anomalias negativas ou ausência de anomalias deste elemento (Frimmel, 2009).

Anomalias negativas de Ce em carbonatos são indicadas para:

$$Ce/Ce^*_{PASS} < 0.90 \text{ (Hohl et al., 2015)}$$

$$Ce/Ce^*_{PASS} < 1 \text{ (Ward et al., 2019).}$$

A água do mar é caracterizada por anomalias de Ce de < 0.1 a 0,4 (Piepgras & Jacobsen, 1992), enquanto os sedimentos terrígenos por valores  $\geq 1$ .

A anomalia de Ce é expressa por:

- $Ce/Ce^*_{PASS} = Ce/(2Pr - 1Nd)$  (Bau et al., 1995)
- $Ce/Ce^*_{PASS} = Ce/\left\{Prx\left(\frac{Pr}{Nd}\right)^2\right\}$  (Lawrence et al., 2006)

Onde:

Ce - Cério

Pr – Praseodímio

Nd = Neodímio

### 3.3 ANOMALIAS DE GADOLÍNO (GD)

O Gd na água do mar tipicamente apresenta anomalias levemente positivas. Quando isto ocorre, esta anomalia se justifica usualmente por *inputs* de água doce em regiões próximas da linha de costa, que contribui com a presença de particulados orgânicos na água do mar. Estas partículas orgânicas se ligam preferencialmente com outros ETRs, devido à baixa constante de formação dos ligantes orgânicos do Gd,

fazendo com que este elemento se concentre nos carbonatos (De Baar *et al.*, 1991; Lee & Byrne, 1993). Contudo, de acordo com Lawrence *et al.*, (2006), as anomalias positivas de Gd estão presentes tanto em águas marinhas como em águas doces, não sendo portando um parâmetro diagnóstico para condições de precipitação proximais ou distais com a linha de costa

Quando apresenta anomalias levemente negativas ou não apresenta anomalias pode estar relacionado à variação na estabilidade do Gd na solução e complexação (formação de complexos) na superfície (Kim *et al.*, 1991).

A anomalia de Gd é expressa por:

- $Gd/Gd^*_{PASS} = Gd/(2 - 1Nd)$  (Bau *et al.*, 1995)
  - $Gd/Gd^*_{PASS} = Gd/(2Tb - Nd)$  (Frimmel, 2009)
  - $Gd/Gd^*_{PASS} = Gd/Tb(Tb - Dy)$  (Lawrence *et al.*, 2006)
- Onde:  
Gd - Gadolínio  
Nd = Neodímio  
Tb= Téribio

### 3.4 EURÓPIO (EU)

Carbonatos usualmente não apresentam anomalias de Eu, devido as baixas contribuições diagenéticas de Eu e a baixa disponibilidade deste elemento em condições pré/sin-deposicionais. Quando o enriquecimento neste elemento ocorre, indicando anomalias fortemente positivas, podem estar relacionadas com a presença de atividade hidrotermal em condições pós -deposicionais ou enriquecimento em quartzo e feldspato em condições pré-deposicionais (Frimmel, 2010).

O enriquecimento em Eu devido a percolação de fluidos hidrotermais ocorre, pois as condições redox da razão  $Eu^{+2}/Eu^{+3}$  são sensíveis à concentração de  $fO_2$  e pH e o fracionamento do Eu é maior em configurações de alta temperatura (> 600 °C) (Bau, 1991). Nestes fluidos hidrotermais,  $Eu^{+3}$  pode ser reduzido para o  $Eu^{+2}$  em

condições extremas de redução (Bau, 1991; Zhang *et al.*, 2015). O  $\text{Eu}^{+2}$  é menos solúvel que o  $\text{Eu}^{+3}$ , portanto, este elemento estaria disponível para formação de fases secundárias de carbonato (Zhang *et al.*, 2015).

Outra explicação para anomalias fortemente positivas de Eu, seria a contaminação dos carbonatos com materiais detríticos continentais, como quartzo e feldspato, em condições proximais da linha de costa, onde estes produtos de intemperismo das rochas tendem a serem inseridos na água do mar (Kamber & Webb, 2001).

A anomalia de Eu é expressa por:

- $Eu/Eu^*_{PASS} = Eu/(0,67Sm + 0,33Tb)$  (Bau *et al.*, 1995)

- $Eu/Eu^*_{PASS} = Eu_{PAAS}/(Sm_{PAAS} \times Tb_{PAAS})^{1/3}$  (Lawrence *et al.*, 2006)

- Onde:

Eu - Európio

Sm – Samário

Tb - Térbio

### 3.5 RAZÃO ÍTRIO (Y) E HÓLMIO (HO)

A abundância relativa de Y pode ser assumida usando a razão Y/Ho e pode servir como definidora da origem de precipitação de carbonatos em diferentes tipos de água (Zhang *et al.*, 2015). O Y e o Ho possuem raios iônicos e eletronegatividades similares, contudo, em ambientes marinhos o Ho é removido da água do mar duas vezes mais facilmente que o Y devido a diferentes comportamentos na superfície de complexação partículas (Frimmel, 2009; Nozaki *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 2015). Esta condição faz com que a água do mar apresente enriquecida em relação aos terrígenos e cinzas vulcânicas.

O valor base considerado pelo PAAS para esta razão é de 27 (Tayloy & McLennan, 1985) e é relacionado a carbonatos precipitados em ambientes lacustres continentais. Para carbonatos marinhos, os valores usualmente variam em torno de 45 a 60 (Lawrence *et al.*, 2006), enquanto que valores menores que 45 indicam alguma influência de água doce. Em contraponto, autores como Planavsky *et al.*

(2010), utilizam um limite acima de 50 para considerar carbonatos precipitados exclusivamente por águas marinhas. Alternativamente, Frimmel (2009); Tostevin *et al.* (2016) utilizam razões > 40 para carbonatos de ambiente estritamente marinho e razões entre 30 e 40 para configurações marinhas restritas de plataforma rasa. A razão Y/Ho mostra valores significativamente diferentes para águas oceânicas profundas (Y/ho =60 a 90 ) em relação a águas oceânicas rasas próximas a margem da plataforma (Johannesson *et al.*, 2006). Esta condição indica o fracionamento destes elementos através de processos biogeoquímicos nas diferentes profundidade além das diferenças de salinidade (Lawrence *et al.*, 2006).

Além disso, autores como Ward *et al.* (2019) associam as razões Y/Ho com condições de oxigenação pretéritas, onde baixas razões Y/Ho estariam associadas portanto a baixas condições de oxigenação.

### 3.6 RAZÃO $\frac{ETR_{leves}}{ETR_{pesados}}$

O grau de fracionamento imposto pelos processos marinhos pode ser avaliado pela razão das concentrações (normalizadas no sistema PAAS) de ETR<sub>leves</sub> em função dos ETR<sub>pesados</sub>, sendo que quanto maior a diferença, maior o fracionamento. Carbonatos tipicamente marinhos apresentam enriquecimento de ETR<sub>pesados</sub> em relação aos ETR<sub>leves</sub> e carbonatos precipitados a partir de água doce não demonstram variações consideráveis na relação  $\frac{ETR_{leves}}{ETR_{pesados}}$  (Frimmel, 2010). Assim como a razão Y/Ho, a razão  $\frac{ETR_{leves}}{ETR_{pesados}}$  é um indicador de precipitação carbonática distal/proximal, pois os ETR<sub>leves</sub> são preferencialmente adsorvidos em relação aos ETR<sub>pesados</sub> por partículas. (Ward *et al.*, 2019). Desta forma, regiões proximais onde há uma maior concentração de particulados terrestres, seriam removidos mais facilmente os ETR<sub>leves</sub> em relação aos pesados, gerando padrões de gráficos com empobrecimento em ETR<sub>leves</sub>. Com relação à concentração total de ETR, carbonatos marinhos apresentam um padrão crescente ascendente quanto mais raso o ambiente deposicional de precipitação (Eltom *et al.*, 2017).

A razão  $\frac{ETR_{leves}}{ETR_{pesados}}$  é expressa por:  $Nd_{PASS}/Yb_{PASS}$  (Frimmel, 2009)

- Onde:

Nd - Neodímio

Yb - Itérbio

### 3.7 DIAGÊNESE

A utilização do padrão dos ETR em estudos paleoambientais carbonáticos requer atenção com relação aos processos diagenéticos. Após a precipitação, os constituintes primários carbonáticos podem ser recristalizados, dissolvidos, reprecipitados, cimentados, substituídos, silicificados e dolomitizados, principalmente nas fases iniciais (eodiagênese), em virtude da alta reatividade dos carbonatos.

O principal controle das reações sobre os constituintes primários é a composição dos fluidos. Apesar de os fluidos diagenéticos geralmente terem baixas concentrações de ETR, não significa que sua influência deve ser ignorada.

Processos diagenéticos como dolomitização, quando relacionados à percolação de fluidos, podem mudar significativamente a composição dos ETR (Eltom *et al.*, 2017). Contudo, quando a dolomitização relaciona-se a outros processos diagenéticos, não modifica o padrão dos ETR original (Banner & Hanson, 1990; Frimmel, 2009). A percolação de fluidos na eodiagênese inclui, por exemplo, a infiltração por refluxo em ambientes de laguna barreira, onde as salmouras das lagunas são depletadas em Ca pela precipitação de sulfatos e ricas em Mg, que infiltra nos sedimentos de fundo, dolomitizando-os.

Um outro exemplo, é a transformação de aragonita em calcita, que apesar de ser comumente precoce (já ocorrendo na eodiagênese meteórica), pode alterar a assinatura original de ETR (Eltom *et al.*, 2017).

Além da dolomita, o surgimento de outras fases secundárias de carbonato (principalmente através de hidrotermalismo), podem alterar a concentração dos ETR original (Zhang *et al.*, 2015). Exemplos de minerais secundários associados podem ser a glauconita, feldspatos, hematita, fosfatos, evaporitos e pirita. Habitualmente, além da análise petrográfica, utiliza-se as concentrações K, Rb e Ti como identificadoras da presença destes minerais (Zhang *et al.*, 2015).

De acordo com Eltom *et al.* (2017) elementos como Sr, Ba e Na, quando apresentam concentrações muito abaixo ou muito acima da água do mar moderna,

também podem ser indicadores de intensa diagênese ou retrabalhamento pós-diagênese. Além disso, elementos traços como Co, Cr, Cu, V, U, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn, e Mo são considerados sensíveis a variações de condições de redox de águas e quando relacionados as razões  $Ce/Ce^*_{PASS}$  e podem indicar modificações nas condições redox posteriores a precipitação (Eltom *et al.*, 2017).

Redivo *et al.* (2019) estudou as razões Mn/Sr, Fe/Sr e Mg/Ca em rocha total em calcários da Unidade Nova América da Formação Salitre, sub-bacia de Irecê. Os valores encontrados se enquadram no limite de Mn/Sr<2 e Fe/Sr<50 estabelecido por Frimmel, (2010), indicando baixa influência diagenética/ pós-diagenética. De acordo com este estudo as razões Mg/Ca são baixas e correspondem com as raras ocorrências de dolomita nos calcários.

### 3.8 CONTAMINAÇÃO COM TERRÍGENOS

Os materiais particulados terrestres (principalmente argilominerais) influenciam significativamente na concentração de ETR em carbonatos. Segundo Nothdurft *et al.* (2004) e Frimmel (2009) a concentração de ETR na água do mar é sensível a estes constituintes de origem continental, sendo que uma quantidade mínima de 2% na amostra suficiente para modificar significativamente o conteúdo de ETR. Eltom *et al.* (2017) ressalta que estes particulados terrestres influenciam principalmente as concentrações de ETR *leves* e ETR *médios*, uma vez que são mais ricos nestes elementos.

Argilominerais, oxi-hidróxidos de Fe e Mn, fosfatos, quartzo e feldspato são enquadrados como possíveis minerais contaminantes que podem modificar a concentração de ETR (Eltom *et al.*, 2017). O Al e o Ti são elementos típicos relacionados a particulados terrestres (Zhang *et al.*, 2015), O Fe está principalmente concentrado nos Fe-oxi-hidróxidos. O P e o Mn se concentram nos fosfatos de Mn (Zhang *et al.*, 2015).

Além disso, concentrações elevadas de Zr em carbonatos podem indicar contaminação por zircão. Frimmel (2009) estabeleceu um limite máximo de 4 ppm de Zr para carbonatos livres de contaminação.

Os principais agentes transportadores de materiais particulados terrestres em ambientes plataformais rasos são rios, estuários e o vento (Eltom *et al.*, 2017). A taxa

e a magnitude da contaminação por material detrítico continental podem variar espacialmente e temporalmente como resultado da variabilidade de disponibilidade de sedimento e proximidade com relação à linha de costa. A presença de quartzo, por exemplo, em carbonatos de ambientes profundos da plataforma carbonática, pode ser atribuída ao transporte por fortes fluxos de ventos de monções (Eltom *et al.*, 2017).

A contaminação terrígena foi estudada por Redivo *et al.* (2019) em amostras da Unidade Nova América em rocha total. Os resultados das concentrações de Zr encontrados nas amostras estudadas variaram de 32,40 a 141,4 ppm, acima do limite estabelecido de 4 ppm por Frimmel (2010). As concentrações de sílica variaram de 1,37 a 16,73% e são consistentes com as porcentagens elevadas de quartzo nas lâminas petrográficas. Os teores de Al e Fe são baixos e são concordantes com a ausência de argilominerais nos difratogramas na fração <4 µm e ausência de óxidos nas lâminas petrográficas.

-

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras deste estudo foram coletadas em duas campanhas. A primeira, foi realizada durante o doutoramento da professora Ana Virgínia Alves Santana (coorientadora desse projeto) e a segunda, como complementação, foi realizada durante a execução do presente projeto.

Após a etapa de coleta de amostras em campo, realizou-se o registro fotográfico micro e macroscópico de amostras seguida de uma criteriosa análise petrográfica. Posteriormente a britagem e pulverização das amostras, aplicou-se as técnicas de fluorescência de raios – X para obtenção das concentrações de elementos maiores (%), menores (ppm). Os elementos terras raras (ppb) foram determinados através de espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP - MS) com processo de dissolução prévia com ácido acético 5 v/v. aspirando a análise somente da fração carbonática. Os métodos utilizados estão representados na Figura 7.

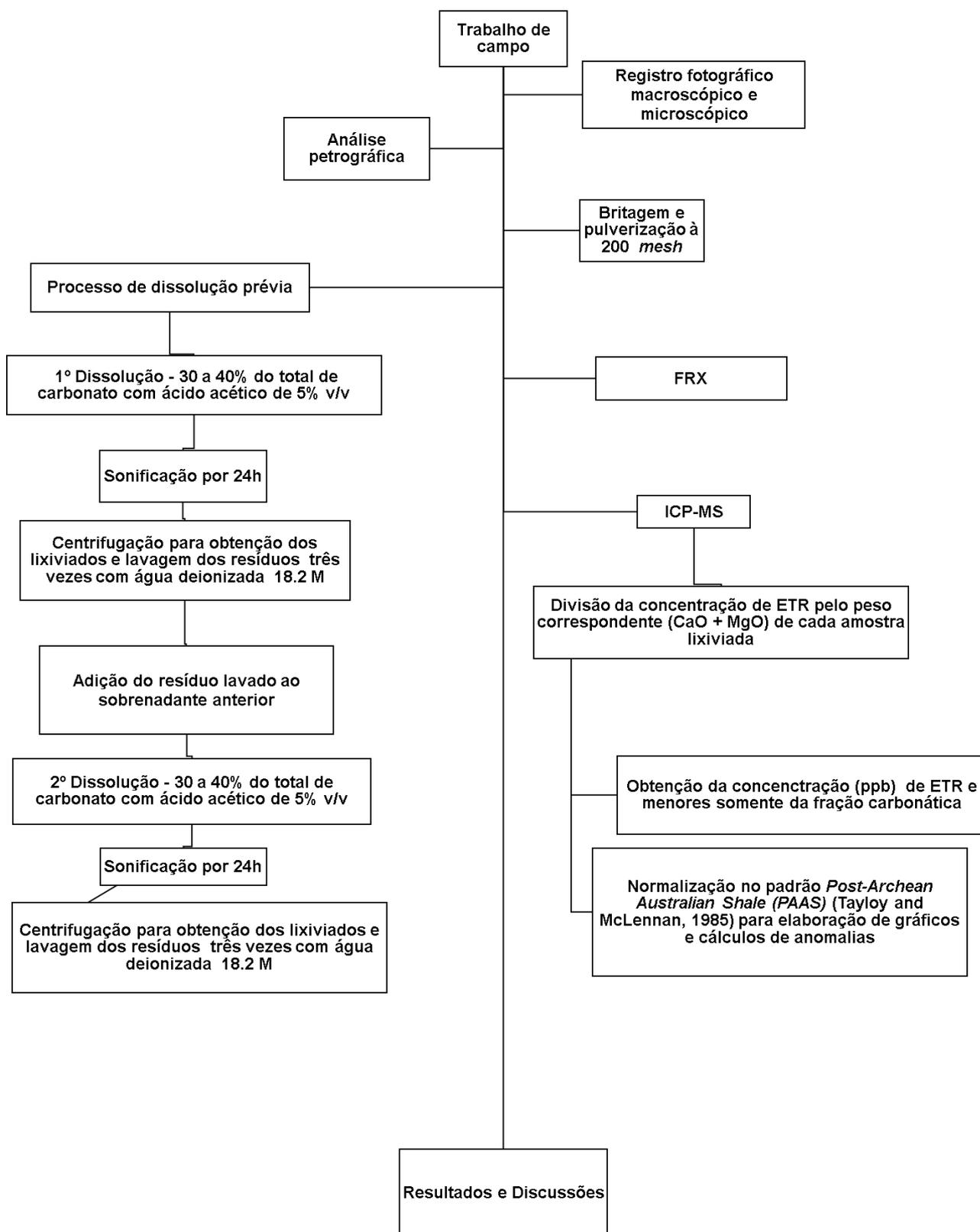
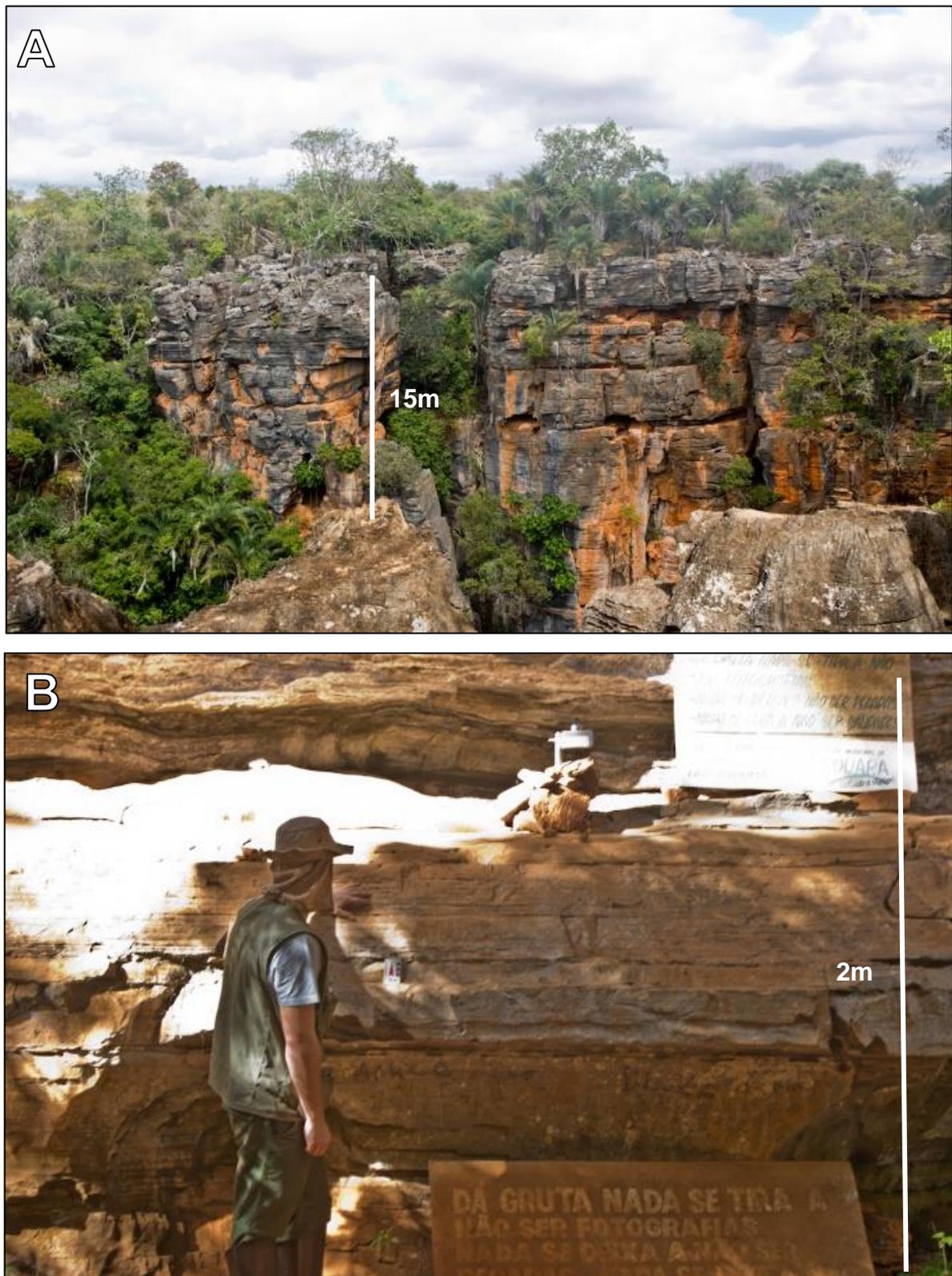


Figura 7: Fluxograma indicando os métodos aplicados para obtenção dos resultados.

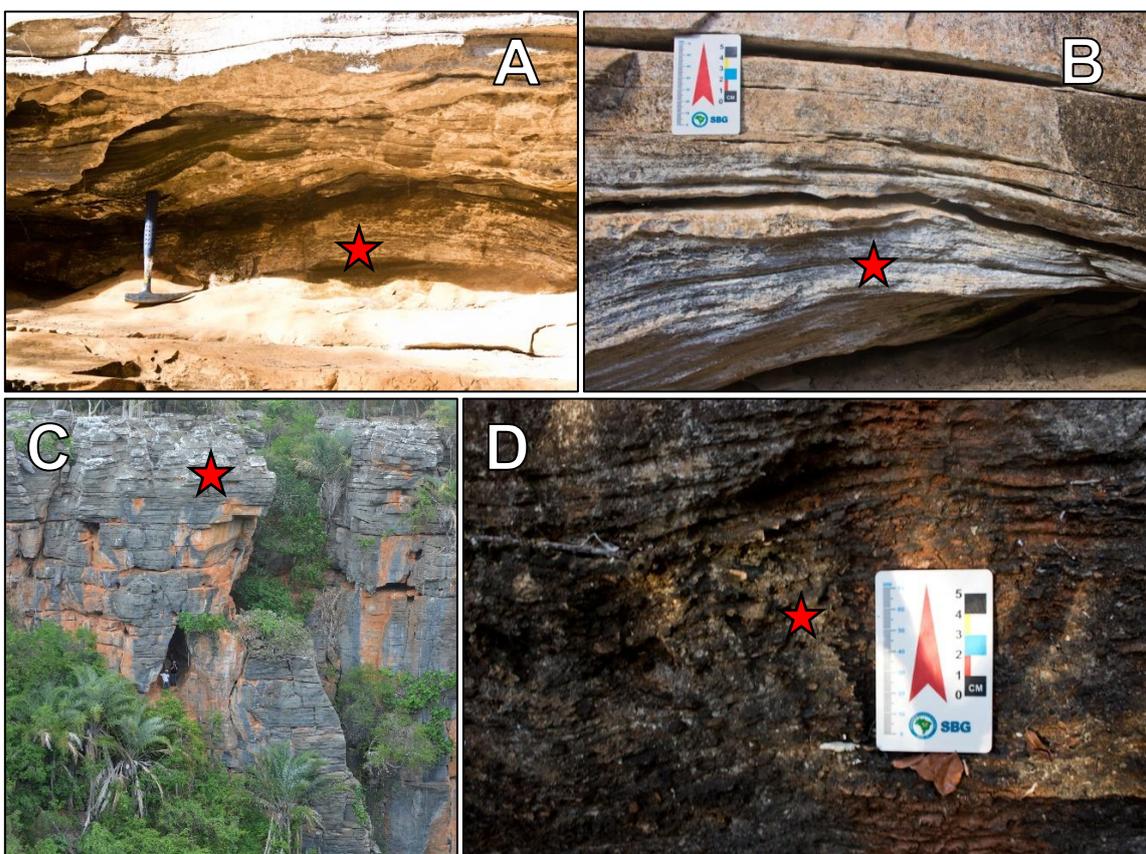
## 1.1 TRABALHO DE CAMPO

O trabalho de campo foi realizado em uma área aproximada de 30 ha na localidade da Fazenda Lapa Doce, sul da sub-bacia de Irecê, Bahia, Brasil (Figura 1). Foram analisados 4 perfis colunares (Figura 8), e individualizadas as fácies sedimentares de acordo com as texturas e estruturas identificadas. Utilizou-se as fácies e associações de fácies de acordo com Santana (2016).



**Figura 8:** Fotografias de campo dos afloramentos estudados; A) Perfil LDO\_2A indicado pela linha branca (216716,66 mE/ 8635265,22 mN, Créditos -Henrique Venâncio Redivo); B) perfil LDO\_2 indicado pela linha branca(216770,36 mE/8635129,57 mN, Créditos -Ana Virgínia Alves de Santana, 03/05/2019)

No trabalho de campo realizado durante a execução deste projeto, foram coletadas 4 amostras consideradas amostras-chave para o entendimento da silicificação no registro sedimentar estudado. Estas amostras são consideradas correlatas por Santana (2016) e a análise geoquímica das mesmas objetivou, compreender a origem, comportamento, cronologia da silicificação (Figura 9). As outras 16 amostras foram previamente coletadas no projeto de doutorado da professora Ana Virgínia Alves de Santana (UFBA) e co-orientadora desta tese de doutorado; Santana (2016). Em Santana (2016), a coleta de amostras idealmente ocorreu a partir de espaçamentos regulares de 2 m. Devido à dificuldade de acesso, ocorreram intervalos (*gaps* – 2 a 7 m) onde não foi possível realizar a coleta de amostras.



**Figura 9:** Localização de onde foram coletadas as amostras (estrela vermelha) consideradas chave para o estudo geoquímico da silicificação; A) Amostra LDO\_2\_S e perfil LDO\_2 (216770,36 mE/8635129,57 mN, créditos- Henrique Venâncio Redivo, 03/05/2019); B) Amostra LDO\_1\_S e perfil LDO\_1; (216741,97 mE/ 8635227,07 mN, Créditos- Henrique Venâncio Redivo, 03/05/2019) ;C) Amostra LDO\_2A\_14 perfil LDO\_2A; 216716,66 mE/ 8635265,22 mN, créditos - Ana Virgínia Alves de Santana) D) Amostra LDO\_4\_S, perfil LDO\_4; (216416,68 mE/ 8635881,29 mN, créditos - Henrique Venâncio Redivo, 03/05/2019).

## 1.2 REGISTRO FOTOGRÁFICO DAS AMOSTRAS EM LABORATÓRIO

As amostras foram fotografadas com uma câmera da marca *Cannon*, modelo *T3-i* com resolução de 18.0 megapixels no laboratório de registro fotográfico do Instituto de Paleontologia e Estratigrafia da UFRGS (Figura 10). As amostras foram umedecidas e fixadas em um suporte com massa de modelar para o ajuste perfeito do foco e representatividade da amostra.



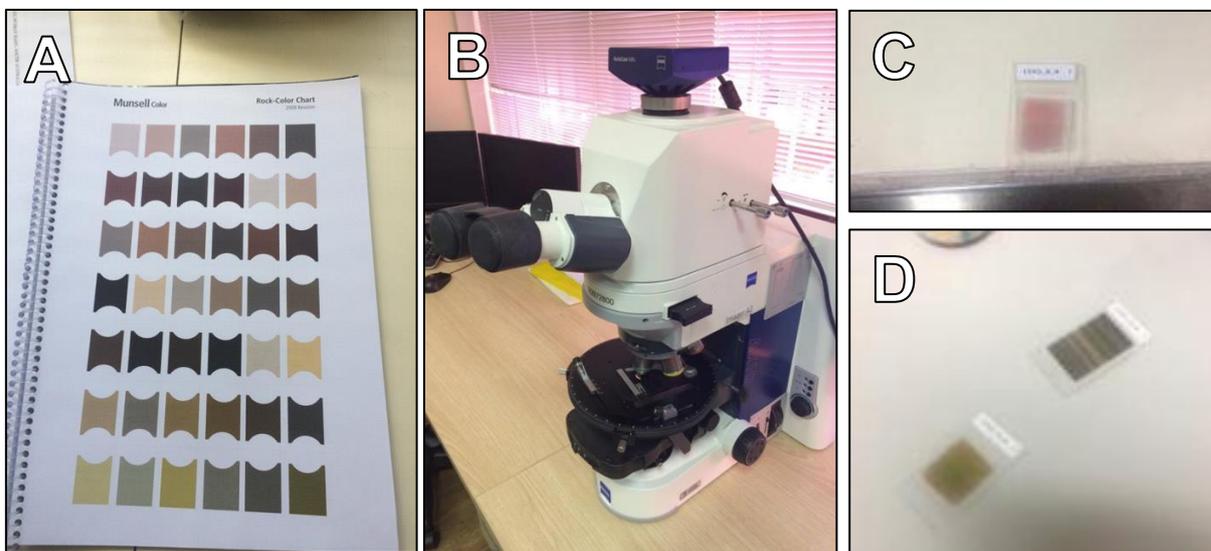
**Figura 10:** Registro fotográfico macroscópico das amostras.

## 1.3 PETROGRAFIA

As 18 lâminas delgadas foram confeccionadas no Laboratório de Preparação de Amostras do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do

Sul (UFRGS). As amostras foram seccionadas perpendiculares a laminação a fim de possibilitar uma melhor visualização da estrutura na lâmina delgada.

A descrição sob microscópio foi antecedida por uma descrição macroscópica das amostras, o que propiciou um reconhecimento prévio quanto aos aspectos estruturais, diagenéticos e intempéricos além da orientação visual das cores conforme estabelecido pelo Rock Collor Chart (Goddard & America, 1951). Posteriormente, as lâminas delgadas foram descritas sob o microscópio nas dependências o prédio da Pós-graduação em Estratigrafia da UFRGS com o microscópio petrográfico modelo Axio Imager 2 (Zeiss) com aproximação máxima de 50 vezes. As descrições petrográficas foram baseadas na classificação proposta por Terra *et al.* (2010). Aplicou-se o processo de colorimetria com alizarina (Alizarin Red-S, em HCl a 2%,) nas lâminas, para identificação de calcita e dolomita. A Figura 11 ilustra os recursos utilizados nas descrições petrográficas.



**Figura 11:** Fotografias do processo de descrição petrográfica; A) *Rock Collor Chart* (Goddard & America, 1951) utilizado para identificação de cores em descrições macroscópicas; B) Microscópio petrográfico modelo Axio Imager 2 (Zeiss) com aproximação máxima de 50 vezes utilizado nas descrições petrográficas; C) e D) Lâmiinas onde foram aplicadas Alizarin Red-S, em HCl a 2% para identificação de dolomita.

#### 1.4 SOFTWARES UTILIZADOS

A relação de *softwares* por atividade desenvolvida está apresentada Tabela 1.

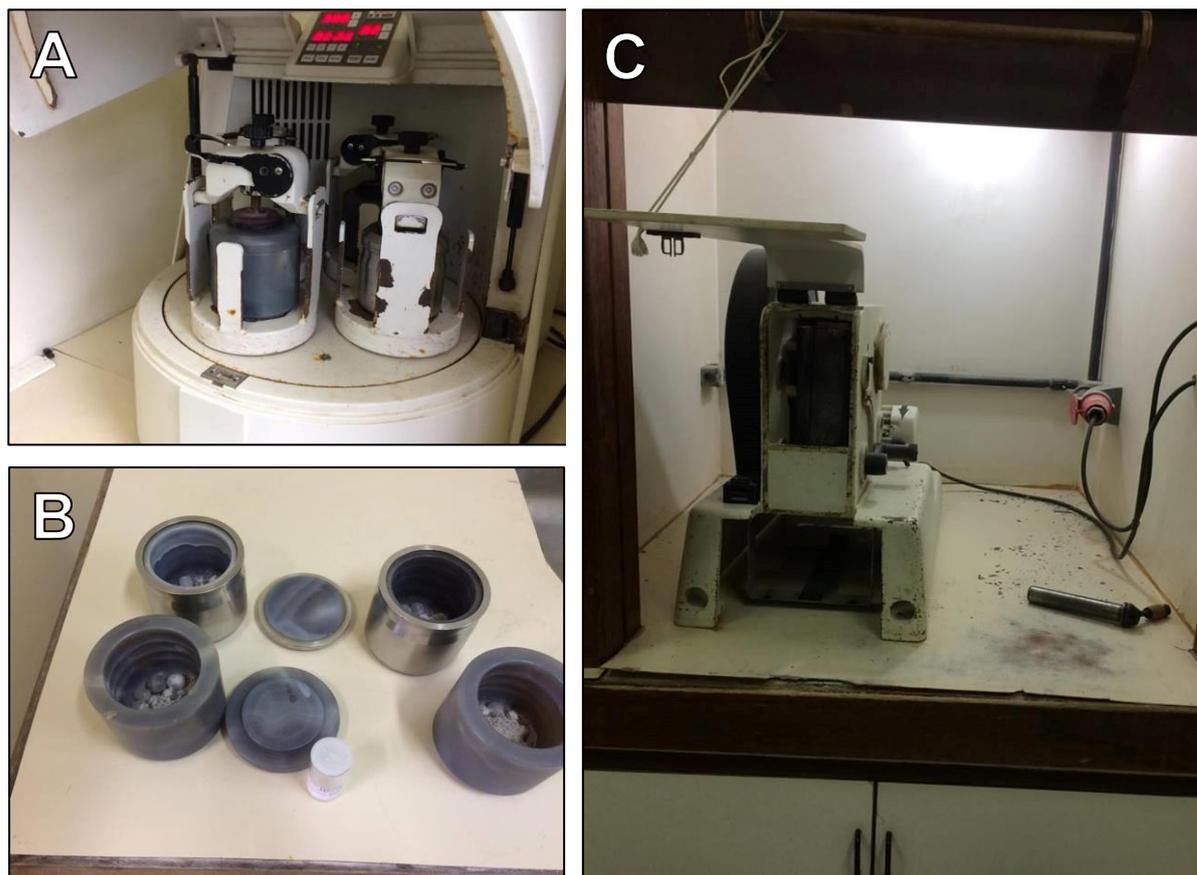
**Tabela 1:** Relação de atividades desenvolvidas e *softwares* utilizados.

<b>Atividade Desenvolvida</b>	<b>Softwares utilizados</b>
Elaboração de perfis estratigráficos com correlações geoquímicas	<i>Starter 5 – Golden Softwares e o Corel DRAW 2017 Graphics Suíte.</i>
Desenvolvimento de Mapas temáticos	<i>Arcmap 10.5</i>
Construção dos gráficos	<i>Origin Pro 8</i>
Organização e realização da lista de Referências	<i>Mendeley</i>

#### **4.1 BRITAGEM E PULVERIZAÇÃO**

Um total de 20 amostras foram processadas no Laboratório de Preparação de Amostras do Instituto de Geociências da UFRGS. Nas dependências do laboratório, fragmentos por volta de 3 cm de diâmetro foram obtidos através trituração em britador. Posteriormente as amostras foram trituradas em cadinho de porcelana até atingir o tamanho de areia grossa (0,5 a 1 mm).

Após a britagem, as amostras foram pulverizadas em 4 moinhos com 12 bolas de ágatas cada. Os moinhos foram rotacionados a uma velocidade de 300 rpm durante 30 min até atingir o tamanho de partículas de 200 *mesh*. Após a retirada de cada amostra os moinhos foram lixiviados com ácido nítrico para evitar contaminação. A Figura 12 indica as etapas seguidas no processamento das amostras.



**Figura 12:** Equipamentos empregados na trituração e pulverização das amostras; A) Equipamento onde os moinhos são rotacionados; B) moinhos com 12 bolas de ágatas; C) Britador utilizado na fragmentação preliminar.

## 4.2 GEOQUÍMICA ELEMENTAR

### 4.2.1 Elementos Maiores e Menores

#### 4.2.1.1 Fluorescência de Raios X

Analisaram-se 20 amostras no laboratório de análise química de rochas pertencente ao Núcleo de Litoquímica e Análises Mineraias do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) do Instituto de Geociências da UFRGS. Foram analisadas 20 mg de rocha total pulverizada no espectrômetro de raios X Rigaku 2000 para obtenção das concentrações de elementos maiores em % e menores em ppm.

## 4.2.2 Elementos Terras Raras (ETR)

### 4.2.2.1 Processo de dissolução prévia

A análise de dados geoquímicos primários em rochas carbonáticas neoproterozoicas é uma tarefa fundamental em estudos paleoambientais. Visando atingir este objetivo, é necessário a realização de um processo de dissolução prévio, devido à probabilidade de presença de materiais não carbonáticos e alterações diagenéticas nas rochas. Para evitar esses problemas, alguns autores propuseram alguns métodos:

- Dissolução em ácido acético puro na concentração de 1M (Nothdurft *et al.*, 2004)
- Dissolução em ácido acético 0.5M em temperatura ambiente por 4h (Zhao *et al.*, 2009)
- Dissolução em ácido acético 5% v/v em temperatura ambiente por 24h (Rongemaille *et al.*, 2011)
- Dissolução de 60 a 80% do total de carbonato com ácido acético 5% v/v (Zhang *et al.*, 2015)

Tostevin *et al.*, (2016) destaca que diferenças nos procedimentos de lixiviação (tipo de ácido e concentração) podem causar variações no padrão dos ETR. Em contrapartida Nothdurft *et al.*, (2004) e Ward *et al.*, (2019) demonstram que amostras dissolvidas por ácido acético e ácido nítrico mostram padrões de ETR similares. Neste trabalho foi adotado o método utilizando ácido acético proposto por Zhang *et al.* (2015), descrito a seguir.

Segundo Zhang *et al.* (2015), dissoluções com ácido acético 5% v/v produzem resultados mais fidedignas do que 10% v/v. O método proposto consiste em (i) uma dissolução inicial de 30 a 40%, seguida por (ii) uma outra dissolução da amostra de 30 a 40% do total de carbonato com ácido acético 5% v/v. Seguindo este processo, 20 a 30% do total de carbonato permanece não dissolvido, minimizando a contaminação por minerais não carbonatados.

No processo de dissolução, a calcita é dissolvida antes que a dolomita e essa condição não altera o padrão dos ETR resultante. Ainda no início do processo, são

dissolvidas as fases secundárias de carbonato e os adsorvidos. Minerais não carbonatados, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, fosfatos e materiais particulados terrestres são dissolvidos nas fases finais da dissolução, o que provoca um aumento na concentração dos ETR, uma vez que esses constituintes são mais ricos em ETR do que os carbonatos (Zhang *et al.*, 2015). Devido a essa condição, soluções de fases intermediárias são consideradas menos contaminadas.

Os experimentos de dissolução foram conduzidos no Centro de Petrologia e Geoquímica (CPGq), Instituto de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

#### 4.2.2.2 ICP-MS

A análise dos elementos menores e ETR de 11 amostras foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica (LGI) do Instituto de Geologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O ICP-MS utilizado foi o Sector Field Thermo Finnigan Element2®. Aproximadamente 50 mg de rocha total pulverizada de cada amostra foram utilizadas para análise, considerando o processo de dissolução prévia supracitado. Quanto a metodologia analítica, as análises com foram realizadas em baixa a média resolução com curva de calibração externa, de modo similar a descrita por Wegner *et al.*, (2019).



**Figura 13:** Fotografia do ICP-MS Sector Field Thermo Finnigan Element2® utilizado. (LGI/UFRGS, 2021)

#### 4.2.2.3 Tratamento dos dados

A concentração de elementos terras raras de cada porção lixiviada é convertida na concentração equivalente do componente carbonático consumido em cada etapa de dissolução (Zhang *et al.*, 2015). Este processo ocorre através da divisão da massa de ETR na fração lixiviada pelo peso correspondente de  $(\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3)$ , que é calculado a partir do conteúdo de Ca e Mg. O peso de  $(\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3)$  consumido em cada passo é estimado assumindo que todo o Ca e Mg nos lixiviado resultam da dissolução de carbonato (Zhang *et al.*, 2015). A concentração de outros elementos maiores e menores diagnósticos como K, Rb, Ti, U, Al, Fe, Mn e P de cada lixiviado também foram convertidas na concentração relativa de carbonato consumido na etapa de dissolução (Zhang *et al.*, 2015).

Posteriormente os valores são normalizados no padrão *Post-Archean Australian Shale (PAAS)* (Taylor & McLennan, 1985). Com o objetivo de evitar o aparecimento de padrões de ETR anômalos, os vizinhos próximos utilizados nos cálculos de anomalia não devem mostrar nenhuma concentração atípica. As amostras que apresentaram valores anômalos de ETR com concentrações muito maiores em comparação com as outras foram excluídas da interpretação.

## 5 REFERÊNCIAS

- Alibo, D.S., Nozaki, Y., 1999. Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 363–372.
- Alkmim, F.F., Martins-Neto, M.A., 2012. Proterozoic first-order sedimentary sequences of the São Francisco craton, eastern Brazil. *Mar. Pet. Geol.* 33, 127–139.
- Almeida, F.F.M., 1977. O cráton do São Francisco. *Rev. Bras. Geociências* 7, 349–364.
- Banner, J.L., Hanson, G.N., 1990. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 3123–3137.
- Barbosa, J.S.F., Mascarenhas, J.F., Correa-Gomes, L.C., Dominguez, L.M., Santos de Souza, J., 2012. *Geologia da Bahia, Pesquisa e Atualização*. Salvador. CBPM, Série publicações especiais 1, 559p.
- Barbosa, J.S.F., Sabaté, P., 2004. Archean and Paleoproterozoic crust of the São Francisco craton, Bahia, Brazil: geodynamic features. *Precambrian Res.* 133, 1–27.
- Bau, M., 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chem. Geol.* 93, 219–230.
- Bau, M., Dulski, P., Moller, P., 1995. Yttrium and holmium in South Pacific seawater: vertical distribution and possible fractionation mechanisms. *Oceanogr. Lit. Rev.* 11, 955.
- Bolhar, R., Van Kranendonk, M.J., 2007. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. *Precambrian Res.* 155, 229–250.
- Bonfim, L.F.C.; Roch, A.J.D.; Pedreira, A.J.; Morais, J.C., P; Guimarães, J.T.; Tesh, N., 1985. Projeto Bacia de Irecê, in: Salvador, CPRM. (Relatório Final).
- Caird, R.A., Pufahl, P.K., Hiatt, E.E., Abram, M.B., Rocha, A.J.D., Kyser, T.K., 2017. Ediacaran stromatolites and intertidal phosphorite of the Salitre Formation, Brazil: Phosphogenesis during the Neoproterozoic Oxygenation Event. *Sediment. Geol.* 350, 55–71.
- Caxito, F.A., Frei, R., Uhlein, G.J., Dias, T.G., Ártung, 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.
- Cruz, S.C.P., Alkmim, F.F., 2017. The Paramirim Aulacogen, in: São Francisco Craton, Eastern Brazil. Springer, pp. 97–115.
- Cruz, S.C.P., Alkmim, F.F., 2006. The tectonic interaction between the Paramirim Aulacogen and the Araçuaí belt, São Francisco craton region, Eastern Brazil. *An. Acad. Bras. Cienc.* 78, 151–173.
- Dalton de Souza, J., Kosin, M., Melo, R.C., Santos, R.A., Teixeira, L.R., Sampaio, A.R., Guimarães, J.T., Vieira Bento, R., Borges, V.P., Martins, A.A.M., 2003. Mapa geológico do estado da Bahia—Escala 1: 1.000. 000. Salvador CPRM.
- De Baar, H.J.W., Schijf, J., Byrne, R.H., 1991. Solution chemistry of the rare earth elements in seawater. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem* 28, 357–373.
- Eltom, H.A., Abdullatif, O.M., Makkawi, M.H., Eltoun, I.-E.A., 2017. Rare earth element geochemistry of shallow carbonate outcropping strata in Saudi Arabia: Application for depositional environments prediction. *Sediment. Geol.* 348, 51–68.
- Figueiredo, F.T., De Almeida, R.P., Tohver, E., Babinski, M., Liu, D., Fanning, C.M., 2009. Neoproterozoic glacial dynamics revealed by provenance of diamictites of the Bebedouro Formation, São Francisco Craton, Central Eastern Brazil. *Terra Nov.* 21, 375–385.
- Frimmel, H.E., 2010. On the reliability of stable carbon isotopes for Neoproterozoic chemostratigraphic correlation. *Precambrian Res.* 182, 239–253. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.01.003>
- Frimmel, H.E., 2009. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. *Chem. Geol.* 258, 338–353.
- Fügel, E., 2010. *Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis, Interpretation and Application.* Springer.
- Goddard, E.N., America, R.C.C.C.G.S. of, 1951. Rock-color chart. Geological Society of America.
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 89, 35–47.
- Guimarães, J.T., 1996. A Formação Bebedouro no Estado da Bahia: Faciologia, estratigrafia e ambientes de sedimentação.
- Guimarães, J.T., Misi, A., Pedreira, A.J., Dominguez, J.M.L., 2011. The Bebedouro Formation, Una Group, Bahia (Brazil). *Geol. Soc. London, Mem.* 36, 503–508.

- Henderson, P., 1984. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. *Rare earth Elem. geochemistry* 2, 32.
- Hohl, S. V, Becker, H., Herzlieb, S., Guo, Q., 2015. Multiproxy constraints on alteration and primary compositions of Ediacaran deep-water carbonate rocks, Yangtze Platform, South China. *Geochim. Cosmochim. Acta* 163, 262–278.
- Johannesson, K.H., Hawkins Jr, D.L., Cortés, A., 2006. Do Archean chemical sediments record ancient seawater rare earth element patterns? *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 871–890.
- 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.
- Kim, K.-H., Byrne, R.H., Lee, J.H., 1991. Gadolinium behavior in seawater: a molecular basis for gadolinium anomalies. *Mar. Chem.* 36, 107–120.
- Kuchenbecker, M., Reis, H.L.S., Fragoso, D.G.C., 2013. Caracterização estrutural e considerações sobre a evolução tectônica da Formação Salitre na porção central da Bacia de Irecê, norte do Cráton do São Francisco (BA). *Rev. Geonomos* 19.
- La Bruna, V., Bezerra, F., Balsamo, F., Menezes, C., Bertotti, G., Lamarche, J., Richard, P., Agosta, F., Pontes, C., 2020. Hydrothermal silicification and dolomitization in fault system, Irecê Basin (Brazil)-implication for reservoir properties, in: *Fourth Naturally Fractured Reservoir Workshop*. European Association of Geoscientists & Engineers, pp. 1–5.
- Lawrence, M.G., Greig, A., Collerson, K.D., Kamber, B.S., 2006. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. *Aquat. Geochemistry* 12, 39–72.
- Lee, J.H., Byrne, R.H., 1993. Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 295–302.
- LGI/UFRGS, 2021. UFRGS [WWW Document]. ICP-MS Sect. F. Thermo Finnigan Elem. URL <https://lgi.ufrgs.br/> (accessed 1.24.20).
- Li, Z.-X., Evans, D.A.D., Halverson, G.P., 2013. Neoproterozoic glaciations in a revised global palaeogeography from the breakup of Rodinia to the assembly of Gondwanaland. *Sediment. Geol.* 294, 219–232.
- Liu, X.-M., Hardisty, D.S., Lyons, T.W., Swart, P.K., 2019. Evaluating the fidelity of the cerium paleoredox tracer during variable carbonate diagenesis on the Great Bahamas Bank. *Geochim. Cosmochim. Acta* 248, 25–42.
- MacLeod, K.G., Irving, A.J., 1996. Correlation of cerium anomalies with indicators of

- paleoenvironment. *J. Sediment. Res.* 66, 948–955.
- Martins, T.S., Isolani, P.C., 2005. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Quim. Nova* 28, 111–117.
- Masuzawa, T., Koyama, M., 1989. Settling particles with positive Ce anomalies from the Japan Sea. *Geophys. Res. Lett.* 16, 503–506.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Geochemistry Minerol. Rare Earth Elem.* 169–200.
- Misi, A., 1993. A sedimentação carbonática do Proterozóico superior no Cráton do São Francisco: Evolução diagenética e estratigráfica-isotópica. SBG, Simpósio sobre o Crát. do São Fr. 2, 192–194.
- Misi, A., Kyle, J.R., 1994. Upper Proterozoic carbonate stratigraphy, diagenesis, and stromatolitic phosphorite formation, Irecê Basin, Bahia, Brazil. *J. Sediment. Res.* 64.
- Misi, A., Souto, P., 1975. Controle estratigráfico das mineralizações de chumbo, zinco, flúor e bário no Grupo Bambuí—parte leste da Chapada de Irecê (BA). *Brazilian J. Geol.* 5, 30–45.
- Muniz, M.C., Bosence, D.W., 2016. Tectono-stratigraphy evolution of the continental rift pre-salt carbonates in southern Campos Basin, in: Abstract, Brazil, Rio Oil & Gas Expo and Conference.
- Nothdurft, L.D., Webb, G.E., Kamber, B.S., 2004. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 263–283.
- Nozaki, Y., Zhang, J., Amakawa, H., 1997. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth Planet. Sci. Lett.* 148, 329–340.
- Piegras, D.J., Jacobsen, S.B., 1992. The behavior of rare earth elements in seawater: Precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1851–1862.
- Planavsky, N., Bekker, A., Rouxel, O.J., Kamber, B., Hofmann, A., Knudsen, A., Lyons, T.W., 2010. Rare earth element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: new perspectives on the significance and mechanisms of deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 6387–6405.
- Press, F., Siever, R., Grotzinger, J., Jordan, T.H., 2006. Para entender a Terra. Tradução Rualdo.

- Redivo, H. V., Mizusaki, A.M.P., Santana, A.V.A., 2019. REE patterns and trustworthiness of stable carbon isotopes of Salitre Formation, Irecê Basin (Neoproterozoic), São Francisco Craton. *J. South Am. Earth Sci.* 90, 255–264.
- Riding, R.E., Awramik, S.M., 2000. *Microbial sediments*. Springer Science & Business Media.
- Rongemaille, E., Bayon, G., Pierre, C., Bollinger, C., Chu, N.C., Fouquet, Y., Riboulot, V., Voisset, M., 2011. Rare earth elements in cold seep carbonates from the Niger delta. *Chem. Geol.* 286, 196–206.
- Santana, A.V.A. de, 2016. *Análise estratigráfica em alta resolução: exemplo em rampa carbonática dominada por microbialitos da Formação Salitre, Bacia do Irecê, Bahia*.
- 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.
- Sial, A.N., Karhu, J.A., Ferreira, V.P., 2010. Insights from isotope stratigraphy. *Precambrian Res.* 182, v–ix.
- Silva, D.C. da C., 2019. *Caracterização petrográfica e geoquímica de brechas hidrotermais da Formação Salitre-Borda Leste da Bacia de Irecê (BA)*.
- Souza, S.L., Brito, P.C.R., Silva, R.W.S., 1993. *Estratigrafia, sedimentologia e recursos minerais da Formação Salitre na Bacia de Irecê, Bahia*. Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM).
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Oxford Blackwell Press 1, 312.
- Teixeira, W., Figueiredo, M.C.H., 1991. An outline of Early Proterozoic crustal evolution in the São Francisco craton, Brazil: a review. *Precambrian Res.* 53, 1–22.
- Terra, G.J.S., Spadini, A.R., Franca, A.B., Sombra, C.L., 2010. Carbonate rock classification applied to Brazilian sedimentary basins. *Bol. Geociencias Petrobras* 18, 9–29.
- Torquato, J.R., Misi, A., 1977. Medidas isotópicas de carbono e oxigênio em carbonatos do Grupo Bambuí na região centro-norte do estado da Bahia. *Brazilian J. Geol.* 7, 14–24.
- 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.

- Ward, J.F., Verdel, C., Campbell, M.J., Leonard, N., Nguyen, A.D., 2019. Rare earth element geochemistry of Australian Neoproterozoic carbonate: Constraints on the Neoproterozoic oxygenation events. *Precambrian Res.* 335, 105471.
- Wegner, A. C.; Souza, M. R. W.; Leitzke, F. P.; Gervasoni, F.; Porcher, C.; Conceição, R. V., 2019. Determinação de Elementos Traços em Amostras Geológicas Através de ICP-MS de Alta Resolução. XI Simpósio Sul-Brasileiro Geol. 2019, Bento Gonçalves. Simpósio Nac. Estud. Tectônicos, XVII, Int. Symp. Tectonis, XI, Simpósio Sul-Brasileiro Geol. XI (17. 2019 Bento Gonçalves, RS), Anais. Porto Alegre UFRG 1, 309.
- Wright, J., Schrader, H., Holser, W.T., 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 631–644.
- Z Leão, J.D., 1992. Plataformas carbonáticas precambrianas: o exemplo da Formação Salitre, Proterozóico Superior, Estado da Bahia. - 37th Congr. Bras. Geol. Anais, 45–452.
- Zhang, J., Nozaki, Y., 1996. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4631–4644.
- Zhang, K., Zhu, X.-K., Yan, B., 2015. A refined dissolution method for rare earth element studies of bulk carbonate rocks. *Chem. Geol.* 412, 82–91.
- Zhao, Y.-Y., Zheng, Y.-F., Chen, F., 2009. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China. *Chem. Geol.* 265, 345–362.



Henrique V. Redivo &lt;henriqueredivo@gmail.com&gt;

---

## Acknowledgement of receipt of your submitted article

---

**Chemical Geology** <em@editorialmanager.com>

22 de fevereiro de 2021 07:54

Responder a: Chemical Geology &lt;chemge-ee@elsevier.com&gt;

Para: Henrique Venâncio redivo &lt;henriqueredivo@gmail.com&gt;

Dear Mr redivo,

Your submission entitled "Rare Earth Elements with stepwise dissolution in limestones: example of Salitre Formation (Neoproterozoic), Irecê sub-Basin, São Francisco craton" has been received by Chemical Geology.

Please note that submission of an article is understood to imply that the article is original and is not being considered for publication elsewhere. Submission also implies that all authors have approved the paper for release and are in agreement with its content.

You will be able to check on the progress of your paper by logging on to <https://www.editorialmanager.com/chemge/> as Author.

Your manuscript will be given a reference number in due course.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Editorial Office  
Chemical Geology

---

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL: <https://www.editorialmanager.com/chemge/login.asp?a=r>). Please contact the publication office if you have any questions.

## 6 RESULTADOS

Os resultados da presente dissertação são apresentados e discutidos no artigo intitulado “*Rare Earth Elements with stepwise dissolution in limestones: example of Salitre Formation (Neoproterozoic), Irecê Sub-Basin, São Francisco Craton*” submetido ao periódico *Chemical Geology* (Qualis Capes A1).

### 6.1 ARTIGO SUBMETIDO

#### **Rare Earth Elements with stepwise dissolution in limestones: example of Salitre Formation (Neoproterozoic), Irecê sub-Basin, São Francisco craton**

Henrique V. Redivo <sup>a, \*</sup>, Ana M. P. Mizusaki <sup>a</sup>, Ana V. A. Santana <sup>b</sup>, Rommulo. F. Vieira<sup>a</sup>, Norberto Dani<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Post-Graduate Program in Geosciences, Federal University of Rio Grande do Sul, Campus do Vale, Av. Bento Gonçalves, 9,500; 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil

<sup>b</sup> Institute of Geosciences, Federal University of Bahia, Barão de Jeremoabo no number; 40170-290, Salvador, BA, Brasil

\* Corresponding author.

E-mail address: [henriqueredivo@gmail.com](mailto:henriqueredivo@gmail.com)

#### 6.1.1 Abstract

Major elements, traces elements and rare earths elements (REE) of neoproterozoic limestones and dolostones from Nova América Unit (Salitre Formation), South of Irecê sub-basin, were studied in order to define depositional environment proxies and pre, sin and post depositional processes. Petrographic and geochemical analyzes were

performed. Major and minor elements were determined using X-Ray Fluorescence technique and rare earth elements with mass spectrometer with inductively coupled plasma (ICP-MS). Prior to rare earth elements analysis, a dissolution of about 80% of whole carbonate was applied with 5% v / v acetic acid in order to avoid non-carbonate phases. Limestones and dolostones were classified as laminites with spastic cement, neomorphized mudstones, breccias and stratiform stromatolite. Limestones are largely recrystallized, show styloliths and are locally dolomitized and silicified. Nd / Yb<sub>PAAS</sub> ratios ( $0.64 \pm 0.31$ ) indicate different behaviors with regard to precipitation distance of limestones in relation to coastline. Linear pattern of rare earth elements indicates more proximal precipitation conditions and depletion pattern of light rare earth elements in relation to the more distal indicates heavy ones. Anomalies of Ce ( $1.10 \pm 0.16$ ) and Gd ( $0.54 \pm 0.28$ ) indicate a predominant anoxic origin of precipitation, with some moments of oxygenation related to microbial origin or variation in depth of precipitation. Anomalies of positive Eu / Eu\*<sub>PAAS</sub> ( $4.19 \pm 6.78$ ) indicate performance of hydrothermal processes and are related to recrystallization of limestones and dolomites. Eu anomalies show positive correlation with recrystallization and negative correlation with SiO<sub>2</sub> and MgO contents, pointing to a diagenetic origin for silicification, dolomitization and hydrothermal origin for recrystallization. Y / Ho ratios ( $23.9 \pm 6.84$ ) and average ETR enrichment indicate a shallow marine environment with freshwater influence during precipitation for all samples. Variations in  $\Sigma$ REE (5.68 ppb to 696.18 ppb), Nd / Yb<sub>PAAS</sub> and Ce / Ce\*<sub>PAAS</sub> show a tendency to shallowing towards silicified direction.

### 6.1.2 Introduction

Concentrations of Rare Earth Elements (REE) in carbonates provide valuable information for better understanding of occurrence of pre, sin and post - depositional processes that take place in the basin (Eltom *et al.*, 2017; Frimmel, 2009; Nagarajan *et al.*, 2011; Nothdurft *et al.*, 2004). Due to REE low solubility and the fact they remain virtually undamaged over geological time, their distribution, redistribution and relative abundance are good indicators of paleoenvironmental processes (Bolhar & Van Kranendonk, 2007; Nothdurft *et al.*, 2004). Because of the similarity in the ionic radius values and the predominance of trivalent state, this group of elements shows good

inter-elemental correlations which is well defined in many geological processes (Ward *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2015).

Due to their low residence time in sea water (around  $10^2$  to  $10^3$  years old), these elements have the capacity to register local variations in short periods, such as secular changes in the redox state (pO<sub>2</sub>) and geochemical evolution of sea water (Alibo & Nozaki, 1999 ; Frimmel, 2010). Systematic differences in their properties are capable of identifying freshwater sources, hydrothermal processes and proximity to coastline (Frimmel, 2010; Nagarajan *et al.*, 2011). REE concentrations may be laterally unchanged over significant distances, which provides valuable information for understanding geometry and distribution of facies on the basin study (Eltom *et al.*, 2017)

On the other hand, REE use can be tricky in carbonates, because although diagenetic and hydrothermal fluids have low concentrations of them, it does not mean that their influence should be ignored (Bolhar & Van Kranendonk, 2007; Kamber & Webb, 2001). Diagenetic processes, such as transformation of aragonite into low magnesium calcite, appearance of secondary phases of carbonate and hydrothermalism can modify the original REE signal (Zhang *et al.*, 2015; Eltom *et al.*, 2017). Another impacting factor is contamination by detritic material of continental origin, which can alter the original standard of the REE (Frimmel, 2010).

The aim of this study is to evaluate, through the analysis of ETR pattern and its correlation with major and minor elements, potentials and limitations of REE for better understanding of limestones paleoenvironment proxies.

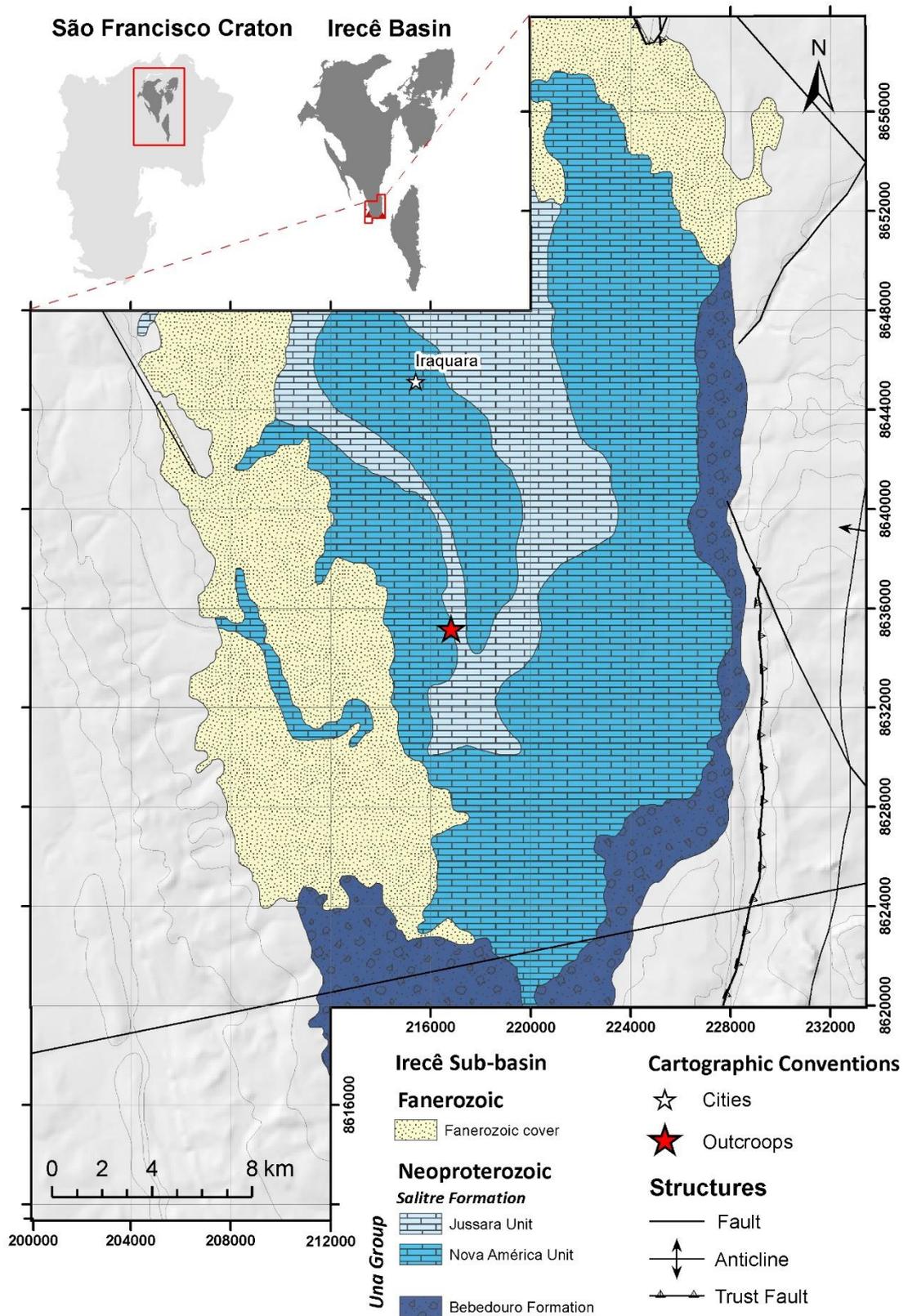
Marine carbonates commonly are similar to those of modern marine water, being characterized by (i) enrichment of heavy ETR (Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) compared to light REE (La, Ce, Pr and Nd); (ii) positive La (Lanthanum) anomalies; (iii) Ce (Cerium) negative anomalies; slightly positive anomalies of Gd (Gadolinium) and high Y / Ho ratio (Itro / Helmium) (44-74) (Zhang *et al.*, 2015).

The results of the present study distinguish different depositional environments - whether proximal or more distal. Limestones and dolostones were classified as laminites with spastic cement, neomorphized mudstones, breccias and stratiform stromatolite. The main guidelines for the definition of proximity to coastline were the Ce / Ce \*<sub>PAAS</sub> ( $1.10 \pm 0.16$ ),  $\Sigma$ REE (5.68 ppb to 696.18 ppb) and Nd / Yb<sub>PAAS</sub> ( $0.64 \pm 0.31$ ) ratios. Negative correlation between Eu / Eu \*<sub>PAAS</sub> ratios and SiO<sub>2</sub>, MgO

concentrations shows a probable diagenetic influence for silicification and dolomitization. Regarding oxygenation of the waters from which carbonates precipitated, anomalies of  $Ce / Ce^*_{PAAS}$  ( $1.10 \pm 0.16$ ) and  $Gd / Gd^*_{PAAS}$  ( $0.54 \pm 0.28$ ) indicate that precipitation occurred in a predominant anoxic environment, with some oxygenated time intervals related to microbial origin of the limestones. The general pattern of REE behavior shows enrichment in medium REE, indicating shallow marine environment with freshwater influence during precipitation.

### 6.1.3 Geological Context

Stratigraphic profiles studied are inserted at Nova América Unit, south of Irecê sub-basin, Bahia, Brazil (Figure 14). Nova América, Jussara and Gabriel Units are included in Salitre Formation. Salitre Formation and Bebedouro Formation represent Grupo Una, constituting all Neoproterozoic coverage of Irecê Basin. Irecê Basin is located in north central portion of São Francisco Craton and is subdivided into Irecê, Ituaçu, Salitre and Una-Utinga sub-basins.



**Figure 14:** Geological map of the study area showing analyzed stratigraphic profiles (red star) located in Nova América Unit - Salitre Formation (Dalton de Souza *et al.*, 2003)

### 6.1.3.1 *Tectonical Setting*

Tectonic context of Irecê Basin is formed from the evolution of partially inverted rift-sag type basins (Alkmim & Martins-Neto, 2012; Cruz & Alkmim, 2017, 2006) over São Francisco Craton.

The filling of depositional locus of Irecê Basin starts with siliciclastic rocks of Chapada Diamantina group (Alkmim & Martins-Neto, 2012) and is followed by the deposition of diamictites from Bebedouro Formation, formed in a glacial event of continental dimensions (Misi *et al.*, 2007).

After the glacial event responsible for the deposition of Bebedouro Formation, there was a climatic change that caused an increase in sea level and the consequent implantation of epicontinental marine systems over the São Francisco Craton.

Epicontinental marine systems, associated with Marinoana deglaciation (635 Ma) (Guimarães *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2013), provided precipitation for Salitre Formation carbonates. Carbonate precipitation occurred in a carbonate ramp configuration with a gentle slope of supra to subtidal zone (Sampaio *et al.*, 2001).

After deposition of the Salitre Formation, Irecê Sub-Basin was affected by a compressional event related to Brazilian orogeny, which gave rise to compression failures that plunge in the sub-basin north direction, and formation of folds with E-W axes (Kuchenbecker *et al.*, 2013).

### 6.1.3.2 *Stratigraphic context*

#### 6.1.3.2.1 *Una Group*

Una Group and Bambuí Group make up São Francisco Supergroup. Una Group consists of metarenites, metargilites and metadiamicrites, which protoliths were formed by glacial processes represented by Bebedouro Formation. Under those deposits there are interglacial limestones and other calcitic and dolomitic rocks, rarely occurring siliciclastic lithotypes, which constitute Salitre Formation (Cruz & Alkmim, 2017; Figueiredo *et al.*, 2009).

Una Group occur at Irecê, Ituaçu, Salitre and Una-Utinga sub-basins, which together make up Irecê Basin (Barbosa *et al.*, 2012, Guimarães *et al.*, 2011). Basement of Una Group is represented by Gavião Block, composed of paleoproterozoic migmatites, granites basement and granodiorites (Barbosa *et al.*, 2012) and the contact between these two units is discontinuous, configuring a non-conformity. In the

same way, contact is made between rocks of Una Group with siliciclastic rocks of Mesoproterozoic age from Chapada Diamantina Group.

#### 6.1.3.2.2 Salitre Formation

Salitre Formation consists of calcarenites, calcilutites, pelites and doloarenites, in addition to columnar stromatolites and breccias found locally (Guimarães, 1996). Salitre Formation is informally subdivided by Bonfim *et al.*, (1985); Misi & Souto, (1975) and Souza *et al.*, (1993) as illustrated in Figure 15. According to Figueredo (2009), maximum deposition age is 874 Ma for Bebedouro Formation. Santana (2016) provides maximum depositional age for the base of Nova América Unit at  $669 \pm 14$  Ma.

Salitre Formation was informally subdivided by Misi & Souto (1975) into units called C, B, B1, A and A1 (Figure 15). According to authors, at least two sedimentary cycles can be identified in this formation. Cycle 1 starts with units C and B at the base, and ends with dolomites with *tepee* structures in unit B1. Cycle 2 is characterized by a transgressive event represented by marbles and shales from unit A, passing to oolitic pisolitic limestones enriched by organic matter with cross stratification in unit A1, which suggest high energy sedimentation in shallow platform (Misi & Souto, 1975, Misi, 1979, Misi *et al.*, 2007).

Based on data from  $\delta C^{13}$  and  $\delta^{18}O$ , Torquato & Misi, (1977) consider that unit C was deposited in strictly lacustrine environment, with high evaporation rates. On the other hand, units B and B1 (Nova América Unit) are associated with a restricted marine system with fresh water influence.

Another existing subdivision for Salitre Formation were proposed by Bonfim *et al.* (1985) and Pedreira *et al.* (1987) and Souza *et al.* (1993). In this work, subdivision proposed by Souza *et al.* (1993) separates it in Jussara, Irecê, upper Nova América and lower Nova América. Upper Nova America consists in dolossiltite banks with cross-stratification, doloarenites with hummocky cross-stratification and dolorudites. Lower Nova America are characterized by laminites with subaerial exposure and calcilutites with truncated stratification.

Souza *et al.* (1993) suggest four alternative cycles, two transgressive and two regressive. Santana (2016) recognizes sedimentary cycles of centimetric to metric scale, represented by facies deposited in context of internal and protected carbonate ramp. In Figure 15, units proposed by the aforementioned authors are correlated.

Leão (1992) defines for Salitre Formation depositional environment, a shallow platform marine environment in context of carbonate ramp characterized by smooth slopes and absence of pronounced slope. Wide variety of lithofacies found at Salitre Formation indicates complexity of depositional conditions in response to climate and oceanographic changes through cycles of variation in relative sea level (Bomfin *et al.*, 1985).

Silicification and dolomitization in Salitre Formation are indicated by La Bruna *et al.* (2020) in central portion of Irecê sub-basin due to percolation processes of hydrothermal fluids from basement and channeled through compressive failure systems. This fault system is characterized by a succession of riding nappes which E-W orientation corresponds to N-S shortening generated in Brasileiro orogeny. In addition, fractures along bedding planes and contact surfaces are common. In these planes parallel to bedding, styloliths are formed at margins since they are easier dissolved.

Geochronology			Stratigraphy				
			Misi & Souto (1975)	Souza et al. (1993)		Bomfim et al. (1985) Pedreira et al. (1987)	
My	Period	Formation	Units	Units	Cycles	Units	Depositional System
41	Ediacaran	Salitre	A1	Jussara	Trangressive IV	Irecê	Lower tidal
			A	Irecê	Regressive III	Jussara	Proximal to distal slope
41	Criogenian	Salitre	B1	Upper Nova America	Trangressive III	Nova América and Gabriel	Upper to intertidal
			● Samples B	Lower Nova America	Regressive I		Middle to upper intertidal
			C				
41	Tonian	Bebedouro	Metarenites, metargilites and metadiamicrites (Guimarães et al. 2008)			Marine Glacier	

Figure 15: Stratigraphic context of limestones and dolostones from Nova América Unit. Informal units proposed for Salitre Formation correlated to their sub-environments (Bonfim, 1985; Misi & Souto, 1975; Souza *et al.*, 1993). Red circle indicate Where the samples were collected,

## 6.1.4 Methodology

### 6.1.4.1 *Sampling and field work*

A total of 20 limestone and dolomite samples from Nova América Unit were collected in four outcrops located at Fazenda Lapa Doce, south of Irecê Basin, Iraquara city (Bahia), Brazil. The stratigraphic profiles are named LDO\_2A, LDO\_2, LDO\_1 and LDO\_4. Analysis of facies in these profiles occurred in the 1:20 scale. Facies and facies associations were used according to Santana (2016).

### 6.1.4.2 *Petrographic analysis*

All petrographic thin sections were analyzed under optical microscope Axio Imager 2 (Zeiss) with a maximum approximation of 50 times, based on the Rock Collor Chart color system (Goddard & America, 1951) and on the classification proposed by Terra *et al.* (2010). As an auxiliary tool, Alizarin Red-S, in 2% HCl was applied to the sections in order to differentiate calcite and dolomite.

### 6.1.4.3 *Major and trace elements analysis*

Samples were sprayed by rotating mills of agate balls at 300 rpm speed for 30 min until reaching 200 mesh particle size. After removing each sample, mills were leached with nitric acid to avoid contamination.

Determination of the major elements (%) and trace (ppm) of twenty samples occurred in the laboratory of chemical analysis of rocks belonging to the Nucleus of Lithochemistry and Mineral Analysis of the Center for Studies in Petrology and Geochemistry (CPGq) of the Institute of Geosciences of the Federal University Rio Grande do Sul (UFRGS). The equipment used was the Rigaku 2000 X-ray spectrometer.

### 6.1.4.4 *Rare earth elements analysis*

Analysis of rare earth elements from 11 samples was carried out at the Laboratory of Isotopic Geology (LGI) of the Institute of Geology of the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS). ICP-MS was used from Sector Field Thermo Finnigan Element2®.

In order to analyze only carbonate fraction of the samples, a previous dissolution process was applied. The previous dissolution methodology used was based on Zhang *et al.* (2015), being characterized by an initial dissolution of 30 to 40%, followed by (ii) another dissolution of the sample from 30 to 40% of the total carbonate with 5% v / v acetic acid. During analytical methodology, analyzes were performed at low to medium resolution with an external calibration curve, similarly to that described by Wegner *et al.*, (2019). Concentration of rare earth elements in each leached portion was converted into the equivalent concentration of carbonate component consumed in each dissolution step. This process occurs by dividing mass of REE in the leached fraction by the corresponding weight of (CaCO<sub>3</sub> + MgCO<sub>3</sub>), which is calculated from the content of Ca and Mg.

Subsequently, values were normalized by Post-Archean Australian Shale (PAAS) pattern (Tayloy & McLennan, 1985) and REE pattern graph was elaborated. For identification of anomalies in REE concentration graphs, the formulas proposed by Lawrence *et al.* (2006) were used:

- $(Eu/Eu^*_{PASS} = Eu_{PAAS}/(Sm_{PAAS} \times Tb_{PAAS})^{1/3},$
- $(La/La^*_{PASS} = La/\{Pr \times (\frac{Pr}{Nd})^2\},$
- $(Ce/Ce^*_{PASS} = Ce/\{Pr \times (\frac{Pr}{Nd})\}$
- $(Gd/Gd^*_{PASS} = Gd/Tb(Tb/Dy)).$

## 6.1.5 Results

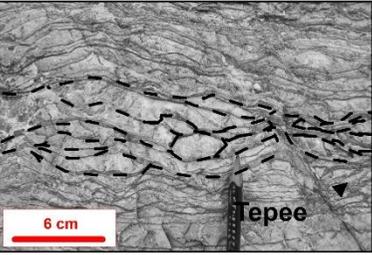
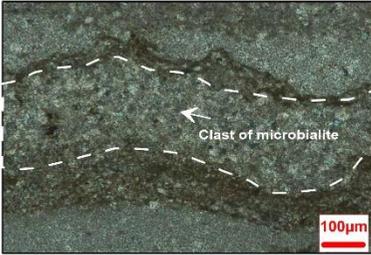
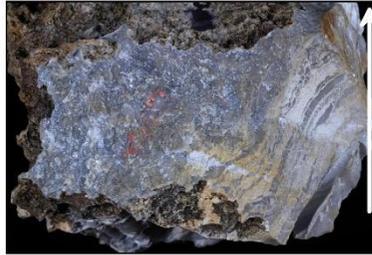
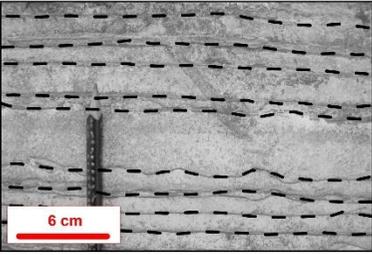
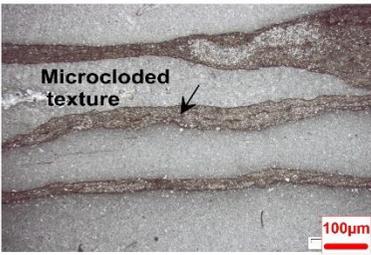
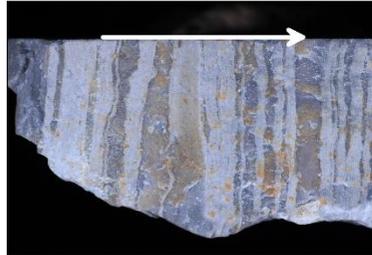
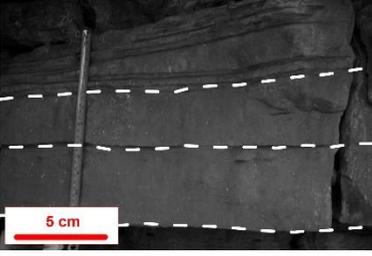
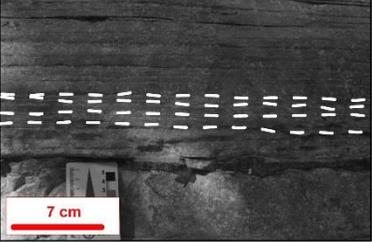
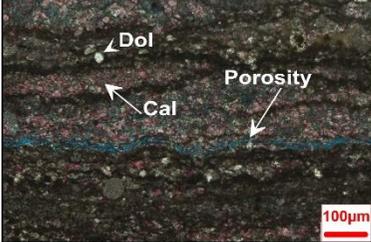
### 6.1.5.1.1 Petrographic analysis

Limestones and dolomites from Nova América Unit were classified into mudstones (MUD), laminites (LMC), stratiform stromatolites (STR) and breccias (BRE). The description of these fácies is shown in Table 2. Carbonates are predominantly characterized by spastic calcite (40-75%), spastic dolomite (5-10%), quartz (0-10%) and peloids (0- 5%). Geometry of layers varies, from tabular to lenticular layers, with the presence of concordant and discordant calcite and spastic dolomite profiles.

Limestones are predominantly micritic and widely recrystallized. Microclode texture is evidenced by the recurrence of thin crenulated surfaces, showing a microbial origin for these rocks, which carbonate precipitation was mediated by organic matrix.

Limestones are individualized by dissolution surfaces (styloliths) due to the chemical compaction, which is normally associated with dolomitization. The recrystallized grains usually involve microbialite and peloid clasts and include an average diameter of 0.05 cm and stand out in a micritic matrix. The difference in the intercalation proportion on stratiform stromatolites indicates a variation in dissolution surfaces. Microcrystalline quartz silicification is verified next to recrystallized carbonate veins, along the dissolution surfaces and along the matrix contact with the microbialite clasts. In addition to silicification, quartz grains are dispersed in the matrix. The tepee structure indicates that were possible sub-aerial exposures.

**Table 2** Macroscopic photographs, micrograph, description and interpretation of each facies identified according Santana (2016). (Fügel, 2010; Muniz and Bosence, 2016; Riding and Awramik, 2000)

<p><b>BRE</b></p> <p>Gray limestone clast supported (&gt; 10% &gt; 2mm) without recrystallized internal organization. Clasts are tabular rounded to sub-rounded composed of fragments of microbialites. Silicification process occurred around the microbialite clasts. The layers have tabular and locally lenticular geometry with centimeter to millimeter variations. Tepee crack. The contact between the clasts is marked by dissolution films.</p>				<p><b>SUBAERIAL RAMP/SABKHA.</b> Diagenetic breccias (sensu Flügel, 2010) - Silicified microbialites and superposed brecciation; tepees and desiccation cracks Supratidal breccia of Demmico and Hardie (1994); Flügel (2010)</p>
<p><b>STR</b></p> <p>Gray stratiform stromatolite with irregular millimeter-to-centimeter plane-parallel lamination forming tabular layers. Dissolution and dolomitization films dominate the laminations and locally there is the presence of quartz filled in the dissolved levels and fractures filled by spastic calcite. Tabular geometry indicates the formation of biostromas. Bioinduced organomineralizations, filled by spastic calcite. Microcloded texture.</p>				<p><b>INNER RAMP MICROBIAL DOMINATED.</b> Stratiform stromatolite -Low energy settings; mainly intertidal zones; inner ramp</p>
<p><b>MUD</b></p> <p>Gray mudstone of centimeter to thickness forming tabular layers. The massive levels show different levels of recrystallization with a microcloded texture (interaction of benthic communities and sediments). Locally there is spastic calcite filling fractures and rare angular quartz grains. 90% spastic calcite 5% dolomite and 5%</p>				<p><b>INNER RAMP MICROBIAL DOMINATED.</b> Low energy settings. Subtidal environment. Demmico and Riding (2000)</p>
<p><b>LMC</b></p> <p>Fine-grained limestone; thin lamina (1 to 2 mm thick), regularly spaced and usually smooth; crinkly lamina also occur; undulose to low-angle cross-lamina; contorted beds. roll-up structures. without preferred orientation; microbial mats; terrigenous grains. silt- to very fine sand in size; decimeter to meter scale bed thickness. usually smooth; crinkly lamina also occur; undulose to low-angle cross-lamina; contorted beds. roll-up structures. without preferred orientation; microbial mats; terrigenous grain</p>				<p><b>MIDDLE RAMP WITH MICROBIAL INFLUENCE</b> Low to moderate energy settings; intermediate ramp. Muniz and Bosence (2016)</p>

#### 6.1.5.2 *Major and trace elements*

Concentrations of major and minor elements are shown in Table 3. Wide variations in the values of SiO<sub>2</sub>, CaO and MgO, Mn, Sr and Zr were observed in the limestone and dolostones (SiO<sub>2</sub>: 0.42% to 30.73%, CaO 31.72% to 54.87%, MgO 0.49 to 13.02%, Mn: 0 to 309.8 ppm, Sr: 78.7 to 1187.2 ppm and Zr 27.6 to 538.40 ppm). Small fluctuations are observed in low concentrations of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Zn and Pb (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0 to 0.69%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0 to 1.99%, TiO<sub>2</sub>: 0.01 to 0.09%, K<sub>2</sub>O 0 to 0.83%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.01 to 0.61%, Zn 4.60 to 21.60 ppm and Pb 0.20 to 30.3) (Figure 16).

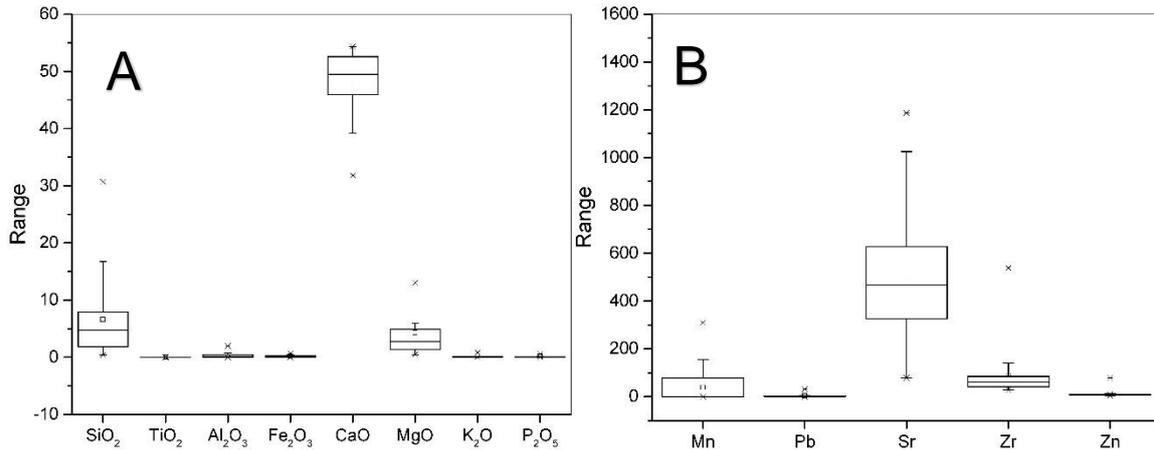
In general, Sr concentrations (77.71 to 1187.20 ppm, average 499.36 ppm) are below the average defined for 610 ppm carbonates by Turekian & Wedepohl, (1961). Levels of Mn are low (77 to 309.8 ppm) and have a negative correlation with Sr, indicating an influence of this element during diagenesis, decreasing Sr concentrations (Figure 17). During diagenesis, Mn is incorporated and Sr is expelled during crystal growth. Positive correlations are found between CaO and Sr concentrations.

Negative correlations also occur between Sr and Pb, Zn and Zr elements. Carbonates with high Sr concentrations are usually considered less contaminated by siliciclastic detritic minerals enriched by Pb, Zn and Zr. Zr levels ranged from 27.6 to 556.7 ppm and are considerably above the limit of 4 ppm set by Frimmel, (2010) for contamination-free carbonates.

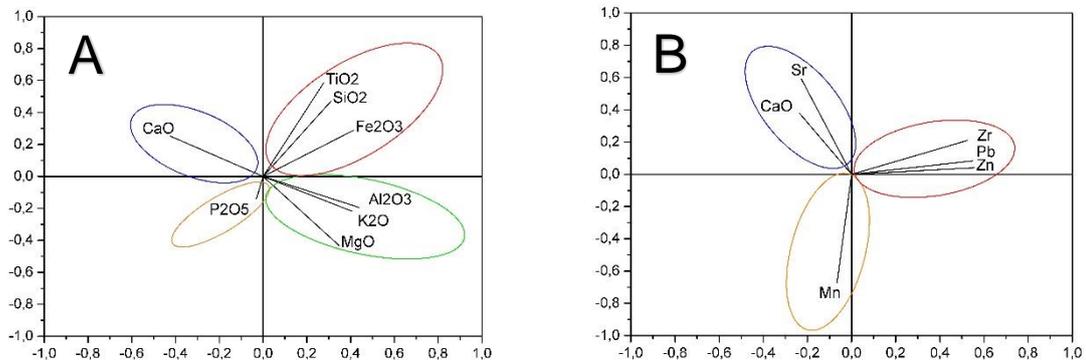
SiO<sub>2</sub> content is higher in facies with greater occurrence of styloliths, recrystallization and more intense silicification. Concentration of SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>O show negative correlations with CaO concentrations (Figure 17), indicating different origins for these elements.

**Table 3:** Major elements concentrations (FRX) in (%) and traces (ppm) of 20 Neoproterozoic limestones from Nova América Unit, Salitre Formation. Trace elements such as Nb, Rb, Cr, As, Ni, Co and Cu were mostly below the detection limit and were excluded from the analysis. (–) = below the detection limit. MUD = mudstone, MIE = stratiform microbialite, LMC = microbial laminite and BRE= breccia

Carbonate fácie	Samples	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mn	Pb	Sr	Zr	Zn	LOI	Total
MUD	LDO_2_3	1.37	0.01	0.00	0.00	52.85	1.67	0.00	0.61	0.00	1.90	481.80	58.30	7.40	42.74	99.25
MUD	LDO_2_4	1.49	0.01	0.00	0.07	51.28	3.02	0.02	0.02	0.00	1.90	688.30	83.90	6.60	43.26	99.16
MUD	LDO_2A_3	2.09	0.01	0.00	0.00	52.95	1.69	0.00	0.05	0.00	1.20	485.50	58.80	5.80	42.79	99.57
MUD	LDO_2A_7	11.52	0.02	0.18	0.16	46.84	1.90	0.08	0.03	154.90	0.40	236.50	32.40	15.50	38.95	99.69
MUD	LDO_2A_11	3.74	0.01	0.00	0.00	53.75	0.76	0.00	0.02	0.00	0.20	369.40	45.30	7.80	43.85	101.83
STR	LDO_2_1	6.87	0.02	0.11	0.06	47.24	3.32	0.05	0.02	–	1.90	309.90	40.30	7.10	42.18	99.87
STR	LDO_2A_2	10.08	0.02	0.55	0.15	35.14	12.06	0.09	0.01	–	0.60	342.10	45.70	6.80	42.19	100.29
STR	LDO_2A_4	5.07	0.02	0.14	0.09	50.19	0.89	0.03	0.07	–	1.90	817.70	99.50	5.90	42.61	99.11
STR	LDO_2A_8	1.92	0.02	0.20	0.09	49.78	3.46	0.18	0.08	0.00	1.90	1025.70	124.20	9.20	42.56	98.28
STR	LDO_2A_9	1.82	0.01	0.00	0.02	52.74	1.72	0.00	0.10	0.00	1.90	1187.20	141.40	6.10	43.12	99.52
LMC	LDO_2_2	16.73	0.08	1.99	0.69	31.82	11.69	0.83	0.18	77.45	2.00	468.40	74.80	12.20	36.10	100.11
LMC	LDO_2A_1	8.85	0.01	1.46	0.56	35.01	13.02	0.75	0.05	77.45	3.50	465.60	69.50	9.10	39.18	98.94
LMC	LDO_2A_5	3.89	0.02	0.10	0.17	50.39	2.55	0.05	0.05	0.00	1.90	694.60	84.50	9.20	42.11	99.34
BRE	LDO_2A_12	6.29	0.02	0.77	0.18	39.24	12.82	0.03	0.05	–	30.3	78.70	538.40	78.90	41.68	101.06
BRE	LDO_2A_13	6.36	0.02	0.42	0.11	45.48	3.88	0.08	0.05	–	0.20	565.70	72.60	8.40	42.87	99.25
BRE	LDO_4	30.73	0.09	0.33	0.60	46.43	0.49	0.03	0.05	309.80	2.00	205	32.2	4.70	21.23	100.02
BRE	LDO_2A_10	7.05	0.02	0.78	0.11	48.37	0.67	0.19	0.04	–	7.00	493.20	64.50	9.10	41.68	98.91
BRE	LDO_2_S	4.44	0.06	0.14	0.40	54.37	1.05	0.03	0.01	77.45	–	281.1	27.6	7.00	39.5	100.00
BRE	LDO_2A_14	0.76	0.05	0.08	0.30	49.20	5.94	0.06	0.03	77.45	–	354.6	34.4	4.60	43.58	100.00
BRE	LDO_1	0.42	0.02	–	0.19	52.43	3.31	–	0.02	0.00	7.00	436.2	41.4	21.60	43.62	100.01



**Figure 16:** Boxplots graph indicating variation of major (A) and minor (B) element contents in 20 samples. Greater variations are observed in MgO, SiO<sub>2</sub> and CaO, Mn, Sr and Zr elements and small variations in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pb and Zn levels.



**Figure 17:** PCA-type graph indicating inter-elemental correlations between CaO and major and minor elements analyzed. The circles indicate the groups of correlated elements. (A) In general, the higher the CaO concentrations, the lower the SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO and K<sub>2</sub>O contents. Positive correlation between SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentrations, indicating the same origin for these elements (B) presence of negative correlations between Sr and Mn, Pb, Zn and Zr is verified, indicating different origins for these elements.

### 6.1.5.3 Rare earth elements and trace elements of carbonate fraction

Ppb concentrations of trace elements and rare earths from limestones and dolomites from Nova América Upper Unit are shown in Table 4. Results refer to the analysis of carbonate fraction only, since a previous dissolution method based on Zhang *et al.* (2015), which about 80% of whole carbonate was dissolved by 5% v / v acetic acid.

Figure 18 shows pattern of REE normalized in PAAS for the limestones and dolomites from Nova América Upper Unit (Tayloy & McLennan, 1985) and Table 5 indicates anomalies calculated based on Lawrence *et al.*, (2006).

The pattern displayed is defined by a general enrichment in medium REE and a slight depletion of light REE in relation to the heavy ones. Anomalies of La / La \*<sub>PASS</sub> range from slightly positive to strongly positive (1.20 to 4 ± 0.77, average of 1.93). Ce / Ce \*<sub>PASS</sub> values range from slightly negative to slightly positive anomalies (0.79 to 1.36, average of 1.10 ± 0.16). Eu / Eu \*<sub>PASS</sub> ratio (0.98 to 26.20 average of 4.19 ± 6.78,) indicates positive anomalies and the ratio Gd / Gd \*<sub>PASS</sub> negative anomalies (0.21 to 0.86 with an average of 0.54 ± 0.28). Finally, the Y / Ho ratios ranged from 15.74 to 41.03 - an average of 24.40 ± 6.84 and Nd / Yb \*<sub>PASS</sub> resulted in 0.17 to 1.09 - an average of 0.64 ± 0.31.

Positive anomalies of Lanthanum were found in the samples ranging from 1.20 to 4, with an average of 1.93 ± 0.77, which may be related to the high stability of this element in solution and the low constant of binding with organic particles.

Nd / Yb\*<sub>PASS</sub> ratio is above established limit of 0.205 for modern marine water (Zhang & Nozaki, 1996) and close to the value of 0.497 for carbonates precipitated to a depth of up to 50 m (De Baar *et al.*, 1991).

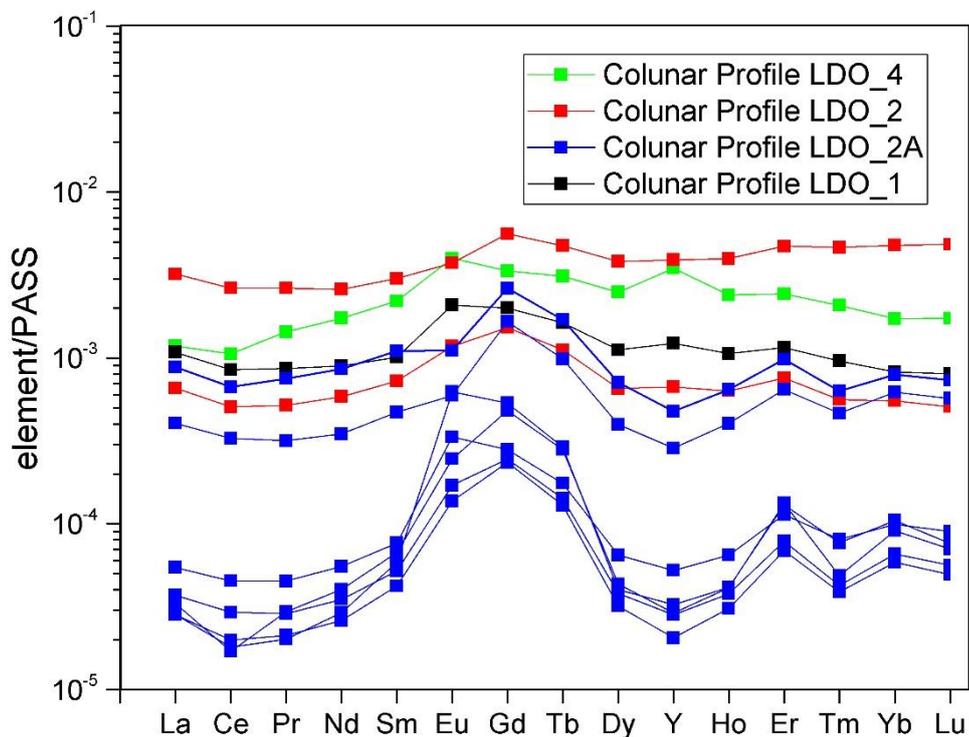
Gd / Gd \*<sub>PASS</sub> ratios are close to shallow modern marine water of 1.05 to 1.30 (De Baar *et al.*, 1991; Zhang & Nozaki, 1998). Y / Ho ratios are below the considered range of 44-74 for modern marine water (Bau, 1996). Ce anomalies varied widely (1.10 ± 0.16) above and below the limits Ce / Ce \*<sub>PASS</sub> < 0.90 (Hohl *et al.*, 2015) or Ce / Ce \*<sub>PASS</sub> < 1 (Ward *et al.*, 2019) for oxygenated waters.

**Table 4:** Concentrations of ETR, Rb, Zr, Pb, Th, U, Ni, Ba, Nb in parts per billion (ppb) of 12 Neoproterozoic limestones.

<b>Samples</b>	<b>_4</b>	<b>_1</b>	<b>2_2</b>	<b>2_3</b>	<b>2A_14</b>	<b>2A_1</b>
<b>Carbonate type</b>	<b>BRE</b>	<b>BRE</b>	<b>LMC</b>	<b>MUD</b>	<b>BRE</b>	<b>LMC</b>
<b>Profile</b>	<b>LDO_4</b>	<b>LDO_1</b>	<b>LDO_2</b>	<b>LDO_2</b>	<b>LDO_2A</b>	<b>LDO_2A</b>
La	45.09	41.34	122.37	25.10	33.63	15.43
Ce	84.07	67.53	209.85	40.35	53.09	26.02
Pr	12.69	7.63	23.30	4.58	6.63	2.79
Nd	58.91	30.29	88.10	19.81	29.07	11.80
Sm	12.21	5.62	16.70	4.03	6.11	2.62
Eu	4.31	2.25	4.04	1.27	1.20	0.64
Gd	15.56	9.33	26.07	7.10	12.25	7.72
Tb	2.41	1.26	3.68	0.87	1.32	0.76
Dy	11.65	5.23	17.87	3.06	3.32	1.86
Y	97.24	34.35	109.15	18.76	13.32	8.00
Ho	2.37	1.05	3.93	0.63	0.64	0.40
Er	6.92	3.30	13.44	2.16	2.80	1.84
Tm	0.84	0.39	1.88	0.23	0.26	0.19
Yb	4.86	2.32	13.47	1.56	2.23	1.75
Lu	0.75	0.35	2.10	0.22	0.32	0.25
ΣREE	375,68	219,41	696,18	132,92	167,83	84,99
Rb	15.78	7.18	40.24	3.21	1.65	2.93
Zr	11.68	2.08	7.92	1.49	2.08	0.36
Pb	51.97	113.29	19.54	4.75	8.40	1.44
Th	2.41	0.54	14.79	0.32	0.81	1.33
U	9.24	16.13	11.45	11.66	8.92	1.19
Ni	14.91	17.53	12.00	0.16	0.29	0.17
Ba	1333.39	570.07	399.74	181.08	95.30	42.57
Nb	14.91	17.53	12.00	0.05	0.29	0.17
<b>Samples</b>	<b>2A_12</b>	<b>2A_13</b>	<b>2A_2</b>	<b>2A_3</b>	<b>2A_4</b>	<b>2A_5</b>
<b>Carbonate type</b>	<b>BRE</b>	<b>BRE</b>	<b>STR</b>	<b>STR</b>	<b>STR</b>	<b>LMC</b>
<b>Profile</b>	<b>LDO_2A</b>	<b>LDO_2A</b>	<b>LDO_2A</b>	<b>LDO_2A</b>	<b>LDO_2A</b>	<b>LDO_2A</b>
La	2.08	1.42	1.08	1.26	1.08	1.09
Ce	3.60	2.33	1.58	1.35	1.44	1.29
Pr	0.40	0.25	0.19	0.26	0.18	0.18
Nd	1.87	1.19	0.88	1.36	0.99	1.17
Sm	0.43	0.29	0.23	0.37	0.33	0.58
Eu	0.36	0.18	0.15	0.27	0.68	5.29
Gd	1.30	1.14	1.09	2.24	2.49	5.40
Tb	0.14	0.11	0.10	0.22	0.23	0.46
Dy	0.30	0.18	0.15	0.20	0.19	0.30
Y	1.47	0.79	0.57	0.81	0.91	1.04
Ho	0.06	0.04	0.03	0.04	0.04	0.07
Er	0.32	0.22	0.20	0.38	0.37	0.75
Tm	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.08
Yb	0.28	0.19	0.17	0.26	0.30	0.58
Lu	0.04	0.02	0.02	0.03	0.03	0.06
ΣREE	13,19	8,97	6,97	9,60	9,84	20,54
Rb	0.51	0.59	0.51	0.52	0.56	2.23
Zr	0.24	0.06	0.05	0.10	0.05	0.014
Pb	0.36	0.14	0.003	0.73	0.21	0.26
Th	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
U	0.84	0.43	0.14	0.11	0.13	0.05
Ni	0.06	0.17	0.02	0.06	0.14	0.07
Ba	33.45	11.30	5.97	7.88	18.44	105.66
Nb	0.06	0.17	0.02	0.06	0.14	0.07

**Table 5:** Ratio comparison for normalized anomalies in PAAS of different types REE pattern of limestone according to parameters defined by Lawrence *et al.*, (2006).

Samples	Carbo nate type	Eu/Eu * <i>PASS</i>	Ce/Ce * <i>PASS</i>	La/La* <i>PASS</i>	Gd/Gd * <i>PASS</i>	Y/Ho	Nd/Yb * <i>PASS</i>	ΣREE
_4	BRE	1.62	0.89	1.20	0.86	41.03	1.01	375.68
_1	BRE	1.76	1.02	1.34	0.84	32.60	1.09	219.41
2_2	LMC	1.07	0.98	1.18	0.94	27.75	0.54	696.18
2_3	MUD	1.40	1.10	1.61	0.80	29.98	1.06	132.92
2A_14	RUD	0.87	1.01	1.53	0.64	20.83	1.08	167.83
_2A_1	LMC	0.98	1.14	1.54	0.67	20.06	0.56	84.99
_2A_12	BRE	3.30	1.23	1.81	0.59	22.82	0.56	13.19
_2A_13	BRE	2.35	1.24	1.92	0.46	21.14	0.53	8.97
_2A_2	STR	2.24	1.15	2.00	0.45	18.79	0.45	6.97
_2A_3	STR	2.27	0.79	2.08	0.26	19.93	0.44	9.60
_2A_4	STR	6.25	1.30	2.95	0.25	22.23	0.28	9.84
_2A_5	LMC	26.20	1.36	4.01	0.21	15.74	0.17	20.54



**Figure 18** REE Pattern normalized in PAAS only for carbonate fraction. General pattern of the graph shows enrichment in average REE over light and heavy REE. Anomalies are defined by positive anomalies of  $1.93 \pm 0.77$  La, slightly positive Ce anomalies of  $1.10 \pm 0.16$ , strongly positive Eu anomalies of  $4.19 \pm 6.78$ , slightly positive Gd anomalies and low Y / Ho ratios of  $24.40 \pm 6.84$  and Nd / Yb *PASS* of  $0.64 \pm 0.31$ .

## 6.1.6 Discussion

### 6.1.6.1 Redox state, microbial origin and fresh water influence

Redox conditions of waters from which carbonates precipitated are essential to understand biogeochemical cycles that performs during precipitation (Liu *et al.*, 2019). Cerium (Ce) anomalies are usually used to record redox conditions in water column (German *et al.*, 1995; Liu *et al.*, 2019; MacLeod and Irving, 1996; Tostevin *et al.*, 2016). Ce exists in sea water naturally as both trivalent and tetravalent forms and makes it more susceptible to variations in its concentration (Henderson, 1984; Zhang *et al.*, 2015). Ce<sup>+3</sup> is soluble in anoxic conditions and becomes insoluble as it is oxidized to Ce<sup>+4</sup>, while all other REEs exist exclusively as trivalent oxidation state in seawater (Zhao *et al.*, 2009).

In oxygenated waters, Ce<sup>+4</sup> is concentrated in sediments enriched by Fe and Mn, which tetravalent form is prone to be absorbed (Frimmel, 2010). Correspondingly, in anoxic / subanoxic marine waters Ce concentrations in seawater increase as a result of dissolution of these Fe and Mn-rich sediments (Caxito *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2015).

Limestones and dolostones from Nova América Unit showed Ce anomalies ranging from 0.79 to 1.36 with an average of  $1.10 \pm 0.16$ , indicating possible variations in oxidation conditions of sea water due to (i) depth (Masuzawa & Koyama, 1989; Zhang *et al.*, 2015), (ii) variations in biogenic activities-oxygenation conditions of sea water are strictly related to biogeochemical cycles (Sholkovitz *et al.*, 1994), and / or (iii) freshwater inputs (Goldstein & Jacobsen, 1988).

In general, samples showed strongly positive anomalies or absence of Ce anomalies, indicating that most of the time they were subanoxic / anoxic waters. Ce / Ce\*<sub>PAAS</sub> anomalies were calculated according to Lawrence *et al.*, (2006), which use elements Pr and Nd instead of La in its formula, which avoids apparent Ce depletion diagnosis.

Samples (\_4, \_1, 2A\_14, 2\_2 and 2A\_3) showed anomalies of Ce <or equal to 1, indicating oxide precipitation conditions. Negative Ce anomalies of \_4 and \_1 are related to input of freshwater during precipitation and subaerial exposure, considering that they show, high concentrations of REE, a flat pattern and tepee structures. The

2A\_3 and 2\_2 samples, on the other hand, showed deeper conditions of precipitation, and are related to the fact that water temperature decreases with depth, and that at low temperatures Ce is oxidized to the less soluble tetravalent form, forming negative anomalies.

These variations in redox state are related to higher concentrations of Mn and Fe in these samples, indicating that variation in solubility of these elements may generate significant fractionation along redox limits. Samples (\_4, \_1, 2A\_14, 2\_2) have positive correlations between negative anomalies of Ce and major levels (ppm) of Fe and Mn, indicating that oxygenated conditions are related to precipitation of these elements. Fe is usually fixed in sulfides in low Eh conditions while Mn tends to be incorporated in sediments under oxygenated conditions (Bellanca *et al.*, 1996).

Seawater has slight positive Gd anomalies ranging from 1.05 to 1.30 (Zhang & Nozaki, 1998). Positive Gd anomalies may be related to (i) influence of freshwater in regions close to coastline, which contribute to presence of organic particles in seawater or to (ii) the occurrence of mineral precipitations already in a matrix organic, forming carbonates of microbial origin and stromatolites, which are related to formation by bioconstructive processes. These organic particles bind preferentially with other REEs, due to the low constant formation of organic ligands with Gd, causing this element to concentrate on carbonates and present positive anomalies in relation to the other neighboring ETRs (De Baar *et al.*, 1991 Lee & Byrne, 1993).

Limestones and dolostones resulted of negative Gd / Gd \*<sub>PASS</sub> anomalies ( $0.54 \pm 0.28$ ) in agreement with Ce positive anomalies, indicating that in general they were anoxic environments. The most positive anomalies of Gd present in \_4, \_1 and 2\_2 samples agree with the most negative anomalies of Ce, indicating more oxygenated precipitation conditions of these samples compared to the others.

#### 6.1.6.2 *Silicification, hydrothermalism and dolomitization at Nova América Unit*

Hydrothermalism origin, silicification and dolomitization was investigated through petrographic and concentrations of SiO<sub>2</sub>, MgO and Eu / Eu\*<sub>PAAS</sub> correlations.

La Bruna *et al.*, (2020) expose the presence of hydrothermalism enriched in SiO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> from Salitre Formation in the north of Irecê sub-basin. According to the

study, hydrothermalism was mobilized by the heat of granitic basement through faults formed during the Brasiliano event and contact surfaces between the layers or key surfaces, generated silicified layers parallel to bedding.

Eu shows different behaviors at high temperature settings. Enrichment of this element is usually related to performance of hydrothermal processes (Liu *et al.*, 2019), and concentrations of Eu in diagenetic fluids of carbonates are uncommon (Bau, 1991; Johannesson *et al.*, 2006). Positive Eu anomalies, when they occur, indicate a reduction from  $\text{Eu}^{+3}$  to  $\text{Eu}^{+2}$  under high temperature conditions ( $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (Bau, 1991; Zhang *et al.*, 2015).

Another possibility for the presence of positive Eu anomalies is carbonate contamination by detritic material inputs enriched by quartz and feldspar transported by rivers or wind (Kamber & Webb, 2001).

Limestones and dolostones Eu anomalies of the Nova América unit showed a great variation from 0.98 to 26.20 with an average of  $4.19 \pm 6.78$ . Strongly positive anomalies suggest the performance of hydrothermal processes. The possibility that Eu anomalies are related to detritic contamination by quartz and feldspar during precipitation was ruled out because a dissolution process was applied prior to analysis to remove non-carbonate materials. Success of the sample pre-dissolution process is evidenced by the low correlations of  $\text{Eu}/\text{Eu}^*_{\text{PASS}}$  (carbonate analysis fraction only) and  $\text{SiO}_2$  concentrations (whole rock analyzed) (Figure 19).

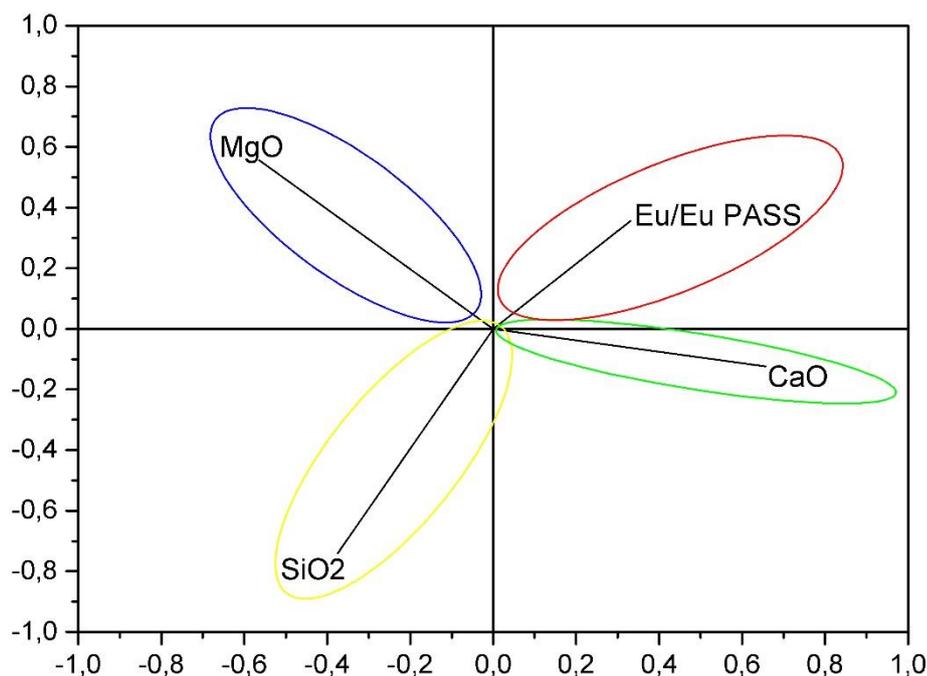
Samples that presented the highest Eu anomalies (2A\_4, 2A\_12, 2A\_9, 2A\_13 and \_5) are represented by spherical calcite veins that are not related to stylolites, showing a probable relationship between hydrothermalism and recrystallization.

The highest concentrations of  $\text{SiO}_2$  (2A\_2, 2\_2, 2A\_1 and \_4) occur mainly in the facies formed by microcrystalline quartz grains dispersed along the dissolving surfaces, as silicified layers along these surfaces or as lithoclasts completely silicified. A strong relationship between stylolites and silicification suggests a diagenetic origin for limestones and dolostones from Nova América Unit in the south of the sub-basin.

In addition, correlation between CaO and Eu anomalies was not verified, proving that Eu is not linked to the processes responsible for chemical precipitation of limestones and dolomites, but the presence of hydrothermalism.

Diagenetic processes such as dolomitization, when related to percolation of diagenetic fluids or hydrothermalism, may significantly change the composition of REE

(Eltom *et al.*, 2017). In samples analysed example, Eu anomalies did not show positive correlations (Figure 19) with MgO concentrations, suggesting a diagenetic origin for dolomite. Presence of dolomite in the slides agrees with the highest levels of MgO.



**Figure 19:** PCA analysis showing negative correlation between CaO (%), SiO<sup>2</sup> (%) and MgO (%) concentrations, Eu / Eu \* PAAS anomalies. Low correlation with MgO (%) and Eu anomalies indicate that hydrothermal activity is not entirely related to enrichment in these elements, and may have a diagenetic origin. Low correlation with CaO, on the other hand, proves that Eu is not interconnected with processes responsible for chemical precipitation.

### 6.1.6.3 Proximity to the coastline

Proximity of carbonates precipitation to the coastline can be defined mainly by the values of the Ce / Ce \* PAAS ratios (Sarangi *et al.*, 2017), Nd / Yb PAAS (Lawrence *et al.*, 2006) and the total of REE (Nothdurft *et al.*, 2004).

#### 6.1.6.3.1 Y / Ho and Ce / Ce<sup>\*PAAS</sup>

Relative abundance of Y is assumed using Y / Ho ratio and expresses carbonate origin precipitation in different types of water (Zhang *et al.*, 2015). Y and Ho have similar ionic rays and electronegativities, however, in marine environments Ho is removed from seawater twice as easily as Y due to different behaviors on the particle complexation surface (Frimmel, 2009; Nozaki *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 2015).

The pattern value considered by PAAS for the Y / Ho ratio is 27 (Tayloy & McLennan, 1985), being related to precipitated carbonates in continental lake environments. For carbonates exclusively precipitated in marine waters, the cut-off values vary according to the following authors:

- Y / Ho from 45 to 60 (Lawrence *et al.*, 2006);
- Y / Ho above 50 (Planavsky *et al.*, 2010);
- Y / Ho over 45 (Frimmel, 2009)

Values less than 45 indicate some influence of fresh water during precipitation. In the present study, Y / Ho ratios of limestones and dolostones from Nova América Unit showed average values of  $23.9 \pm 6.84$ , which is below typical marine carbonate patterns, indicating influence of fresh water during precipitation.

#### 6.1.6.3.2 Nd / Yb<sub>PAAS</sub>

Degree of fractionation imposed by marine processes can be assessed by the ratio of concentrations (normalized by PAAS system) between light REEs as a function of heavy REEs. The greater the difference, the greater the fractionation (Kamber & Webb, 2001).

Marine carbonates commonly express enrichment of heavy REE in relation to light REE and carbonates precipitated from fresh water do not demonstrate considerable variations in the light REE / heavy REE ratio (Frimmel, 2010). The ratio REE<sub>light</sub> / REE<sub>heavy</sub> is expressed by: Nd / Yb<sub>PAAS</sub> (Frimmel, 2009).

The general pattern of REE normalized for PAAS pattern seen in limestones and dolostones of carbonate fraction from Nova América Unit has two different behavior patterns. The first, represented by the samples \_1, \_4, 2A\_14 and 2A\_1, is defined by a flat linear pattern, which Nd and Yb values are virtually equal, indicating

shallower conditions of precipitation influenced by freshwater discharges. The second pattern, is characterized by a slight depletion of light REE compared to the heavy ones and a slight to strong enrichment in medium REE, indicating deeper platform conditions, which light REE are removed by particles preferably over heavy ones.

Nd / Yb<sub>PAAS</sub> ratios of  $0.64 \pm 0.31$  are close to modern seawater (0.205 to 0.497) to a 50 m depth (Zhang & Nozaki, 1996), suggesting that these carbonates are related to shallow marine precipitation environments.

#### 6.1.6.3.3 Source of $\Sigma$ REE

The total content of REE ( $\Sigma$ REE) can be influenced by (i) presence of terrigen (McLennan, 1989), biogenic sedimentation (Murphy & Dymond, 1984), depth removal of particles, salinity and oxygenation (Greaves *et al.*, 1999) and autigenic removal in the water column (Sholkovitz, 1988).

Considerable variations were observed in the total of  $\Sigma$ REE limestones and dolostones from Nova América Unit (Table 4). Differences in the total  $\Sigma$ REE are related to lithological variation, which \_4, \_1, 2\_2, 2A\_14 and 2A\_1 samples facies indicating greater enrichment in  $\Sigma$ REE, probably related to performance of bioconstructive processes, and proximity of the coastline. Hypothesis of bioconstructive processes during precipitation is corroborated by the presence of microclotted texture observed in microscopic scale and possible sub-aerial exposure structures (tepees) seen in mesoscopic scale.

The  $\Sigma$ REE ranged from 5.68 ppb to 696.18 ppb, indicating the success in the process of previous dissolution in the removal of terrigen. Bellanca *et al.*, (1997) defines an average concentration of 28.2 ppm in the total  $\Sigma$ REE for marine carbonates analyzed without a previous dissolution process.

Schematic representation of relationship between the association of facies and deep of precipitation is shown in Figure 20 .

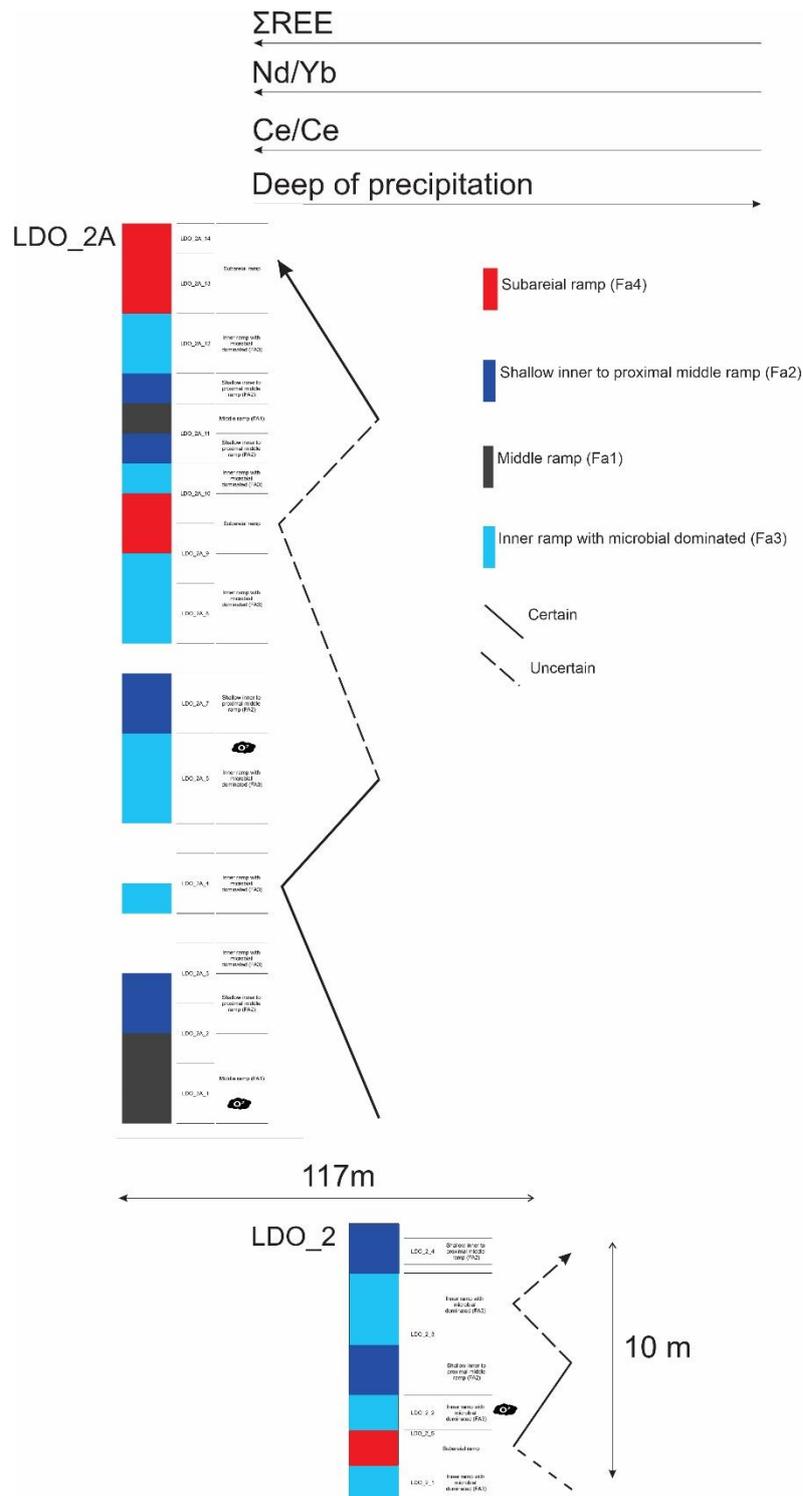


Figure 20: Association of Facies according to Santana (2016) and correlation by proximal / distal environments according to Nd / Yb, Ce / Ce \* and total REE ratios.

#### 6.1.6.3.4 Contamination absence of REE

Secondary carbonate phases capable of altering original  $\Sigma$ REE (Zhang *et al.*, 2015) such as glauconite, feldspars, hematite, phosphates, evaporites and pyrite were

not verified in petrographic thin sections. K, Rb and Ti concentrations that are very likely to be enriched in those phases (Zhang *et al.*, 2015) are not anomalous compared to sea water. The whole  $\Sigma$ REE has a strong positive inter-elemental correlation with each REE (La to Lu), indicating that the elements fractionation is strictly linked to chemical precipitation of sediments.

### 6.1.7 Conclusions

The upper unit from Nova América Unit (Salitre Formation, Irecê Sub-basin, Brazil) records important geochemical data indicating biological, oceanographic and post-diagenetic variations occurred in shallow marine environment on upper Ediacaran. Aiming a better reliability when it comes to geochemical interpretation of limestones and dolostones, a pre-treatment was used 5% v acetic acid v/v on samples (Zhang *et al.*, 2015), characterized by a dissolution of about 80% of whole carbonate. Taking into account the points raised, it is concluded:

- Limestones and dolomites from the Nova América Unit were classified as mudstones (MUD), breccia (BRE), laminites (LMC) and stratiform stromatolites (STR). Microclodes texture is evidenced by recurrence of thin crenulated surfaces showing a microbial origin of precipitation. In addition, they occur (styloliths) associated with dolomitization. In addition, microcrystalline quartz occurs along the dissolution surfaces and microbialite clasts. Secondary carbonate phases capable of altering original  $\Sigma$ REE (Zhang *et al.*, 2015) such as glauconite, feldspars, hematite, phosphates, evaporites and pyrite were not verified.
- In general, elementary geochemistry in whole rock, indicates low concentrations of Sr (average 499.36 ppm) and high contents of SiO<sub>2</sub> and Zr (27.6 to 556.7 ppm), revealing the importance of the initial dissolution process of samples, capable of removing contamination by detritic minerals. Low correlation of Eu/Eu\*<sub>PASS</sub> with SiO<sub>2</sub> concentration shows the success of previous dissolution process for terrigen removal applied in the samples.
- Regarding the behavior of Rare Earth Elements, limestones and dolomites showed two distinct precipitation patterns. The first one is defined by a flat linear pattern indicating shallower conditions of precipitation influenced by freshwater

discharges. The second one, on the other hand, is characterized by a slight depletion of light REE in relation to heavy ones and a slight to a strong enrichment in medium REE, indicating deeper conditions of the platform.

- Y / Ho ratios showed values of  $23.9 \pm 6.84$ , which is below the typical marine carbonate patterns, indicating influence of fresh water during precipitation.
- Ce anomalies ranged from 0.79 to 1.36, indicating variations in seawater redox conditions throughout the studied profiles, which negative anomalies are related to oxygenated environments. Negative anomalies of Gd / Gd \*  $_{PASS}$  ( $0.54 \pm 0.28$ ) agree with the positive anomalies of Ce and corroborate anoxic predominance of precipitation along the profile, with some moments of oxygenation. The highest values of  $\Sigma REE$  in samples \_1, \_4 and \_2A\_14 are related to the performance of bioconstructive processes and possible sub-aerial exposures.
- Positive Eu / Eu \*  $_{PAAS}$  ratio ( $4.19 \pm 6.78$ ) indicates performance of hydrothermal processes responsible for recrystallization of limestones and dolomites. Negative correlation between Eu / Eu\*  $_{PAAS}$  with SiO<sub>2</sub> and MgO concentrations shows a diagenetic origin for silicification and dolomitization.

### 6.1.8 Acknowledgments

Authors would like to thank Lapa Doce for the authorization of sample collection, Irecê Project (GEO / PETROBRAS 0050.0089635.14.9) for financing of chemical analyzes of larger elements and features and Laboratory of Isotopic Geology (LGI) of the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) for its support in REE analyzes with a prior dissolution process. In addition, we would like to thank to the authorization for activities with a scientific purpose, issued by the Instituto Chico Mendes de Biodiversity Conservation (ICMBio) / Ministry of Environment (MMA), Number: 37460-5.

### 6.1.9 Referecens

Alibo, D.S., Nozaki, Y., 1999. Rare earth elements in seawater: particle association,

- shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 363–372.
- Alkmim, F.F., Martins-Neto, M.A., 2012. Proterozoic first-order sedimentary sequences of the São Francisco craton, eastern Brazil. *Mar. Pet. Geol.* 33, 127–139.
- Barbosa, J.S.F., Mascarenhas, J.F., Correa-Gomes, L.C., Dominguez, L.M., Santos de Souza, J., 2012. *Geologia da Bahia, Pesquisa e Atualização*. Salvador. CBPM, Série publicações especiais 1, 559p.
- Bau, M., 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 123, 323–333.
- Bau, M., 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chem. Geol.* 93, 219–230.
- Bellanca, A., Claps, M., Erba, E., Masetti, D., Neri, R., Silva, I.P., Venezia, F., 1996. Orbitally induced limestone/marlstone rhythms in the Albian—Cenomanian Cison section (Venetian region, northern Italy): Sedimentology, calcareous and siliceous plankton distribution, elemental and isotope geochemistry. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 126, 227–260.
- Bellanca, A., Masetti, D., Neri, R., 1997. Rare earth elements in limestone/marlstone couplets from the Albian-Cenomanian Cison section (Venetian region, northern Italy): assessing REE sensitivity to environmental changes. *Chem. Geol.* 141, 141–152.
- Bolhar, R., Van Kranendonk, M.J., 2007. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. *Precambrian Res.* 155, 229–250.
- Bonfim, L.F.C.; Roch, A.J.D.; Pedreira, A.J.; Morais, J.C., P; Guimaraes, J.T.; Tesh, N., 1985. Projeto Bacia de Irecê, in: Salvador, CPRM. (Relatório Final).
- Caird, R.A., Pufahl, P.K., Hiatt, E.E., Abram, M.B., Rocha, A.J.D., Kyser, T.K., 2017. Ediacaran stromatolites and intertidal phosphorite of the Salitre Formation, Brazil: Phosphogenesis during the Neoproterozoic Oxygenation Event. *Sediment. Geol.* 350, 55–71.
- Caxito, F.A., Frei, R., Uhlein, G.J., Dias, T.G., 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.*

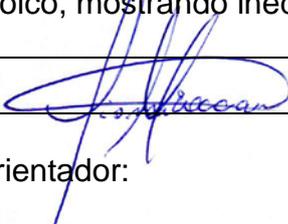
- Geol. 481, 119–132.
- Cruz, S.C.P., Alkmim, F.F., 2017. The Paramirim Aulacogen, in: São Francisco Craton, Eastern Brazil. Springer, pp. 97–115.
- Cruz, S.C.P., Alkmim, F.F., 2006. The tectonic interaction between the Paramirim Aulacogen and the Araçuaí belt, São Francisco craton region, Eastern Brazil. *An. Acad. Bras. Cienc.* 78, 151–173.
- Dalton de Souza, J., Kosin, M., Melo, R.C., Santos, R.A., Teixeira, L.R., Sampaio, A.R., Guimarães, J.T., Vieira Bento, R., Borges, V.P., Martins, A.A.M., 2003. Mapa geológico do estado da Bahia—Escala 1: 1.000. 000. Salvador CPRM.
- De Baar, H.J.W., Schijf, J., Byrne, R.H., 1991. Solution chemistry of the rare earth elements in seawater. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem* 28, 357–373.
- Demmico and Hardie, 1994. *Sedimentary Structures and Early Diagenetic Features of Shallow Marine Carbonate Deposits*. SEPM (Society of Sedimentary Geology), Universidade de Michigan, 265 pp.
- Eltom, H.A., Abdullatif, O.M., Makkawi, M.H., Eltoun, I.-E.A., 2017. Rare earth element geochemistry of shallow carbonate outcropping strata in Saudi Arabia: Application for depositional environments prediction. *Sediment. Geol.* 348, 51–68.
- Figueiredo, F.T., De Almeida, R.P., Tohver, E., Babinski, M., Liu, D., Fanning, C.M., 2009. Neoproterozoic glacial dynamics revealed by provenance of diamictites of the Bebedouro Formation, São Francisco Craton, Central Eastern Brazil. *Terra Nov.* 21, 375–385.
- Flügel, E., 2010. *Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis, Interpretation and Application*. doi:10.1007/978-3-642-03796-2
- Frimmel, H.E., 2010. On the reliability of stable carbon isotopes for Neoproterozoic chemostratigraphic correlation. *Precambrian Res.* 182, 239–253. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.01.003>
- Frimmel, H.E., 2009. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. *Chem. Geol.* 258, 338–353.
- German, C.R., Masuzawa, T., Greaves, M.J., Elderfield, H., Edmond, J.M., 1995. Dissolved rare earth elements in the Southern Ocean: Cerium oxidation and the influence of hydrography. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1551–1558.
- Goddard, E.N., America, R.C.C.C.G.S. of, 1951. Rock-color chart. Geological Society of America.

- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 89, 35–47.
- Greaves, M.J., Elderfield, H., Sholkovitz, E.R., 1999. Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Mar. Chem.* 68, 31–38.
- Guimarães, J.T., 1996. A Formação Bebedouro no Estado da Bahia: Faciologia, estratigrafia e ambientes de sedimentação.
- Guimarães, J.T., Misi, A., Pedreira, A.J., Dominguez, J.M.L., 2011. The Bebedouro Formation, Una Group, Bahia (Brazil). *Geol. Soc. London, Mem.* 36, 503–508.
- Henderson, P., 1984. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. *Rare earth Elem. geochemistry* 2, 32.
- Hohl, S. V, Becker, H., Herzlieb, S., Guo, Q., 2015. Multiproxy constraints on alteration and primary compositions of Ediacaran deep-water carbonate rocks, Yangtze Platform, South China. *Geochim. Cosmochim. Acta* 163, 262–278.
- Johannesson, K.H., Hawkins Jr, D.L., Cortés, A., 2006. Do Archean chemical sediments record ancient seawater rare earth element patterns? *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 871–890.
- 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.
- Kuchenbecker, M., Reis, H.L.S., Fragoso, D.G.C., 2013. Caracterização estrutural e considerações sobre a evolução tectônica da Formação Salitre na porção central da Bacia de Irecê, norte do Cráton do São Francisco (BA). *Rev. Geonomos* 19.
- La Bruna, V., Bezerra, F., Balsamo, F., Menezes, C., Bertotti, G., Lamarche, J., Richard, P., Agosta, F., Pontes, C., 2020. Hydrothermal silicification and dolomitization in fault system, Irecê Basin (Brazil)-implication for reservoir properties, in: *Fourth Naturally Fractured Reservoir Workshop*. European Association of Geoscientists & Engineers, pp. 1–5.
- Lawrence, M.G., Greig, A., Collerson, K.D., Kamber, B.S., 2006. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. *Aquat. Geochemistry* 12, 39–72.
- Lee, J.H., Byrne, R.H., 1993. Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 295–302.
- Li, Z.-X., Evans, D.A.D., Halverson, G.P., 2013. Neoproterozoic glaciations in a revised

- global palaeogeography from the breakup of Rodinia to the assembly of Gondwanaland. *Sediment. Geol.* 294, 219–232.
- Liu, X.-M., Hardisty, D.S., Lyons, T.W., Swart, P.K., 2019. Evaluating the fidelity of the cerium paleoredox tracer during variable carbonate diagenesis on the Great Bahamas Bank. *Geochim. Cosmochim. Acta* 248, 25–42.
- MacLeod, K.G., Irving, A.J., 1996. Correlation of cerium anomalies with indicators of paleoenvironment. *J. Sediment. Res.* 66, 948–955.
- Masuzawa, T., Koyama, M., 1989. Settling particles with positive Ce anomalies from the Japan Sea. *Geophys. Res. Lett.* 16, 503–506.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Geochemistry Minerol. Rare Earth Elem.* 169–200.
- Misi, A., Kaufman, A.J., Veizer, J., Powis, K., Azmy, K., Boggiani, P.C., Gaucher, C., Teixeira, J.B.G., Sanches, A.L., Iyer, S.S.S., 2007. Chemostratigraphic correlation of Neoproterozoic successions in South America. *Chem. Geol.* 237, 161–185. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.06.019>
- Misi, A., Kyle, J.R., 1994. Upper Proterozoic carbonate stratigraphy, diagenesis, and stromatolitic phosphorite formation, Irecê Basin, Bahia, Brazil. *J. Sediment. Res.* 64.
- Misi, A., Souto, P., 1975. Controle estratigráfico das mineralizações de chumbo, zinco, flúor e bário no Grupo Bambuí—parte leste da Chapada de Irecê (BA). *Brazilian J. Geol.* 5, 30–45.
- Murphy, K., Dymond, J., 1984. Rare earth element fluxes and geochemical budget in the eastern equatorial Pacific. *Nature* 307, 444–447.
- Nagarajan, R., Madhavaraju, J., Armstrong-Altrin, J.S., Nagendra, R., 2011. Geochemistry of Neoproterozoic limestones of the Shahabad formation, Bhima basin, Karnataka, southern India. *Geosci. J.* 15, 9–25.
- Nothdurft, L.D., Webb, G.E., Kamber, B.S., 2004. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 263–283.
- Nozaki, Y., Zhang, J., Amakawa, H., 1997. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth Planet. Sci. Lett.* 148, 329–340.

- Planavsky, N., Bekker, A., Rouxel, O.J., Kamber, B., Hofmann, A., Knudsen, A., Lyons, T.W., 2010. Rare earth element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: new perspectives on the significance and mechanisms of deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 6387–6405.
- Sampaio, A., ROCHA, A.J.D., SANTOS, R.A., GUIMARAES, J.T., 2001. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil-PLGB. Jacobina–Folha SC. 24-YC, Estado da Bahia. Escala 1: 250.000. Brasília CPRM/DIEDIG/DEPAT, 31p.
- Sarangi, S., Mohanty, S.P., Barik, A., 2017. Rare earth element characteristics of Paleoproterozoic cap carbonates pertaining to the Sausar Group, Central India: Implications for ocean paleoredox conditions. *J. Asian Earth Sci.* 148, 31–50.
- Sholkovitz, E.R., 1988. Rare earth elements in the sediments of the North Atlantic Ocean, Amazon Delta, and East China Sea; reinterpretation of terrigenous input patterns to the oceans. *Am. J. Sci.* 288, 236–281.
- 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.
- Sial, A.N., Karhu, J.A., Ferreira, V.P., 2010. Insights from isotope stratigraphy. *Precambrian Res.* 182, v–ix.
- Souza, S.L., Brito, P.C.R., Silva, R.W.S., 1993. Estratigrafia, sedimentologia e recursos minerais da Formação Salitre na Bacia de Irecê, Bahia. Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM).
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The continental crust: its composition and evolution.* Oxford Blackwell Press 1, 312.
- Terra, G.J.S., Spadini, A.R., Franca, A.B., Sombra, C.L., 2010. Carbonate rock classification applied to Brazilian sedimentary basins. *Bol. Geociencias Petrobras* 18, 9–29.
- Torquato, J.R., Misi, A., 1977. Medidas isotópicas de carbono e oxigênio em carbonatos do Grupo Bambuí na região centro-norte do estado da Bahia. *Brazilian J. Geol.* 7, 14–24.
- 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.
- Turekian, K.K., Wedepohl, K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units

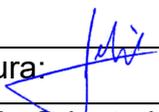
- of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* 72, 175–192.
- Ward, J.F., Verdel, C., Campbell, M.J., Leonard, N., Nguyen, A.D., 2019. Rare earth element geochemistry of Australian Neoproterozoic carbonate: Constraints on the Neoproterozoic oxygenation events. *Precambrian Res.* 335, 105471.
- Wegner, A. C.; Souza, M. R. W.; Leitzke, F. P.; Gervasoni, F.; Porcher, C.; Conceição, R. V., 2019. Determinação de Elementos Traços em Amostras Geológicas Através de ICP-MS de Alta Resolução. XI Simpósio Sul-Brasileiro Geol. 2019, Bento Gonçalves. Simpósio Nac. Estud. Tectônicos, XVII, Int. Symp. Tectonis, XI, Simpósio Sul-Brasileiro Geol. XI (17. 2019 Bento Gonçalves, RS), Anais. Porto Alegre UFRG 1, 309.
- Z Leão, J.D., 1992. Plataformas carbonáticas precambrianas: o exemplo da Formação Salitre, Proterozóico Superior, Estado da Bahia. - 37th Congr. Bras. Geol. Anais, 45–452.
- Zhang, J., Nozaki, Y., 1998. Behavior of rare earth elements in seawater at the ocean margin: a study along the slopes of the Sagami and Nankai troughs near Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1307–1317.
- Zhang, J., Nozaki, Y., 1996. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4631–4644.
- Zhang, K., Zhu, X.-K., Yan, B., 2015. A refined dissolution method for rare earth element studies of bulk carbonate rocks. *Chem. Geol.* 412, 82–91.
- Zhao, Y.-Y., Zheng, Y.-F., Chen, F., 2009. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China. *Chem. Geol.* 265, 345–3

<b>ANEXO I</b>	
Título da Dissertação/Tese:	
<b>“POTENCIALIDADES E LIMITAÇÕES DA UTILIZAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS COMO TRAÇADORES PALEOAMBIENTAIS EM CALCÁRIOS DA UNIDADE NOVA AMÉRICA, FORMAÇÃO SALITRE (NEOPROTEROZOICO), SUB-BACIA DE IRECÊ, BA”</b>	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autor: <b>HENRIQUE VENÂNCIO REDIVO</b>	
Orientador: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki	
Examinadora: Prof. Dr. Giovani Matte Cioccarì	
Data: 15/03/2021	
Conceito: A	
<b>PARECER:</b>	
<p>A dissertação de mestrado do aluno Henrique Redivo possui um texto bem estruturado, de fácil leitura, sem muitos erros gramaticais e de concordância. A argumentação sobre o problema em estudo e os objetivos principal e secundários estão claros e bem definidos. A bibliografia utilizada é atual e dentro da área do estudo, com trabalhos clássicos de Elementos Maiores, Menores, Traços e Terras Raras. A metodologia é bem descrita, abordando as diferentes técnicas analíticas para resolução do problema proposto. Os resultados são apresentados de maneira confusa nas tabelas, com mistura de dados, contudo não afeta o mérito do trabalho e suas interpretações, abordando um assunto pertinente e relevante cientificamente e pouco estudado nas bacias brasileiras. As conclusões são claras e apresenta as interpretações discutidas no trabalho de maneira profunda e direta. O título não representa o trabalho, faltou ou não está claro a discussão no texto sobre as limitações e potencialidades da utilização dos elementos como traçadores paleambientais. De maneira geral o texto da dissertação está ótimo, com interpretações e conclusões pertinentes e importantes sobre a aplicação da técnica e os resultados alcançados, mostrando que os objetivos foram alcançados e que a técnica funciona em rochas sedimentares carbonáticas depositadas durante o Neoproterozoico, mostrando ineditismo no tema proposto.</p>	
Assinatura: 	Data: 15/03/2021
Ciente do Orientador:	
Ciente do Aluno:	

<b>ANEXO I</b>
Título da Dissertação/Tese:
<b>“POTENCIALIDADES E LIMITAÇÕES DA UTILIZAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS COMO TRAÇADORES PALEOAMBIENTAIS EM CALCÁRIOS DA UNIDADE NOVA AMÉRICA, FORMAÇÃO SALITRE (NEOPROTEROZOICO), SUB-BACIA DE IRECÊ, BA”</b>
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: <b>HENRIQUE VENÂNCIO REDIVO</b>
Orientador: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki
Examinadora: Prof. Dr. Felipe Guadagnin
Data: 31/03/2021
Conceito: A (EXCELENTE)
<p><b>PARECER:</b></p> <p>A dissertação em análise consiste na avaliação da efetividade do uso de Elementos Terras-Raras (ETR) de rochas carbonáticas como indicadores da proximidade da linha de costa, ocorrência de processos diagenéticos, condições de oxigenação e salinidade da água relacionada ao sistema deposicional durante a deposição. O tema é desafiador, considerando os diversos controles na composição de ETR em rochas carbonáticas, especialmente as depositadas no Neoproterozóico, submetidas a sucessivos eventos diagenéticos e deformacionais. A dissertação inclui uma revisão da literatura relativamente aprofundada, que demonstra a preocupação do candidato em restringir os controles na composição dos elementos e razões entre elementos relevantes, como La, Ce, Gd, Eu e nas razões Y/Ho, <math>ETR_{leves}/ETR_{pesados}</math>, além de apresentar a influência da mistura dos carbonatos com minerais silicáticos na deposição e os efeitos da diagênese na composição final. Os materiais e métodos estão apresentados de forma satisfatória, contudo sugiro detalhar como foi realizado o tratamento estatístico, especialmente a análise por componentes principais. A dissertação inclui um artigo científico submetido a revista Chemical Geology, onde os resultados e discussões são apresentados com o devido rigor científico. O candidato demonstra que foram coletas 20 amostras, analisadas para elementos maiores e menores, e somente 11 amostras foram analisadas para ETR; contudo, a tabela 4 contém a composição de</p>

ETR e outros elementos químicos de 12 amostras; sugiro justificar esses números, na ocasião do retorno da revisão do manuscrito pela revista e caso os revisores apontem a mesma incongruência. Os resultados estão adequadamente apresentados, apesar do capítulo conter alguma discussão. Não foram apresentados os quatro perfis verticais de fácies, o que dificulta o acompanhamento das discussões, especialmente no que se refere a relação entre os ETR e a linha de costa; as discussões podem ser mais aprofundadas no sentido de tornar mais clara as relações indicadas na figura 20. A figura 20, apesar de estar em baixa resolução impedindo a sua plena compreensão, indica uma variação de alta frequência no conteúdo de ETR, nas razões Nd/Yb, Ce/Ce e na profundidade de precipitação; esses controles podem ser elaborados com maior detalhamento. Considerando o objetivo do trabalho, que é “avaliar, pela análise do padrão de ETR e sua correlação com elementos maiores e menores, potenciais e limitações de ETR para melhor compreender *proxies* paleoambientais de carbonatos”, sugiro concluir o trabalho no sentido de responder ao problema/pergunta inicial. Finalmente, é possível encontrar algumas inconsistências na redação, tanto na parte introdutória quanto no artigo, que podem ser corrigidas por uma última rodada de revisões. Considerando o exposto, meu parecer é favorável à aprovação do candidato com conceito A (Excelente).

Assinatura:



Data: 31/03/2021

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

<b>ANEXO I</b>
Título da Dissertação/Tese:
<b>“POTENCIALIDADES E LIMITAÇÕES DA UTILIZAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS COMO TRAÇADORES PALEOAMBIENTAIS EM CALCÁRIOS DA UNIDADE NOVA AMÉRICA, FORMAÇÃO SALITRE (NEOPROTEROZOICO), SUB-BACIA DE IRECÊ, BA”</b>
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: <b>HENRIQUE VENÂNCIO REDIVO</b>
Orientador: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki
Examinadora: Prof. Dr. Antonio Silvio Jornada Krebs
Data: 09/03/2021
Conceito: A (excelente)
<b>PARECER:</b>
<p>Dissertação bem estruturada, apresentando riqueza de detalhes dos aspectos geológicos e geoquímicos, com mapas, fotos e gráficos elucidativos. A apresentação do capítulo introdutório e os conceitos abordados, assim como a metodologia utilizada no trabalho estão claros, com poucos erros ortográficos e constituem um subsídio importante ao volume que antecede o artigo submetido em revista de Qualis Capes A1.</p> <p>O estudo aborda as potencialidades da utilização de elementos terras raras como norteadores estratigráficos e geoquímicos através de uma metodologia promissora ainda pouco aplicada em calcários neoproterozoicos no Brasil. A aplicação de uma dissolução prévia às análises geoquímicas é de suma importância para a remoção de materiais não carbonáticos, capazes de modificar consideravelmente os resultados. A metodologia auxiliará em estudos estratigráficos de detalhe nos calcários e dolomitos da Formação Salitre, unidade rica em depósitos de Pb, Zn e P.</p> <p>Quanto aos aspectos geológicos que poderiam ser complementados, incluem:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Apresentação dos perfis estratigráficos LDO_1 e LDO_4, apesar da coleta ter sido realizada nestes perfis em apenas um nível estratigráfico;</li> <li>• Apresentação da variação faciológica em todos os perfis;</li> <li>• Ampliar a aplicação da metodologia dos elementos terras raras em todas as amostras coletadas afim de aprimorar a resolução dos ciclos do nível relativo do mar e interpretações geoquímicas;</li> </ul>

Assinatura:
Data: 09/03/2021

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: