

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

**ESTUDO E PROVENIÊNCIA DE MINERAIS
EM CONTEXTO VULCANO-SEDIMENTAR — UM ENFOQUE
NA PORÇÃO SUL DA BACIA DO PARANÁ (RS)**

ISAQUE CONCEIÇÃO RODRIGUES DA SILVA

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pimentel Mizusaki

Porto Alegre, 2023

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

**ESTUDO E PROVENIÊNCIA DE MINERAIS
EM CONTEXTO VULCANO-SEDIMENTAR — UM ENFOQUE
NA PORÇÃO SUL DA BACIA DO PARANÁ (RS)**

ISAQUE CONCEIÇÃO RODRIGUES DA SILVA

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pimentel Mizusaki

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Rualdo Menegat - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Giovanni Matte Cioccarri – Universidade Federal de Pelotas

Dr. Marcos Müller Bicca - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Tese de Doutorado apresentada
como requisito parcial para a
obtenção do título de Doutor em
Geociências

Porto Alegre, 2023

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

Silva , Isaque Conceição Rodrigues da
Estudo e proveniência de minerais em contexto
vulcano-sedimentar – um enfoque na porção sul da Bacia
do Paraná (RS) / Isaque Conceição Rodrigues da Silva
. -- 2023.
150 f.
Orientadora: Ana Maria Pimentel Mizusaki.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa de
Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,
2023.

1. Proveniência. 2. Paleointemperismo. 3.
Mineralogia. 4. Alteração. 5. Precipitação. I.
Mizusaki, Ana Maria Pimentel, orient. II. Título.

A Deus, a minha família, aos meus amigos, à comunidade científica e a todos que estiveram ao meu lado e que me auxiliaram de maneira inominável.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, meu Senhor, que sempre esteve comigo em todos os momentos. Por mais clichê que possa parecer, no decorrer do doutorado eu pude não apenas me (re)conectar com essa força, como também reinterpretar tudo que eu achava que entendia, numa tentativa falha de compreender algo tão singular, intangível, incomensurável, ... Hoje, longe de quaisquer tentativas de o explicar ou mesmo de o entender, fujo do Deus que existe, mas apenas sei que Ele é.

Agradeço a minha família, principalmente minha mãe e meu pai que moldaram a minha existência e personalidade de maneiras que até hoje tento entender. As figuras parentais sempre aparecem como sombra, mas sei que dessa união, um dia minha mãe deu à luz alguém que todo dia agradece por poder experimentar a singularidade de existir.

Agradeço a professora, orientadora e amiga Dr^a. Ana Maria Mizusaki pelo auxílio durante todos os anos do doutorado contribuindo profissionalmente e pessoalmente. Obrigado por ser um exemplo de uma profissional brilhante, ética, sensível e perspicaz. Além de tudo, também admiro sua bravura em um meio predominantemente masculino.

Sou grato a professora Dr^a. Cassiana Michelin por inúmeras conversas, ideias e temáticas que contribuíram para o desenvolver da pesquisa. Agradeço sua paciência por sempre me auxiliar presencialmente e remotamente sem medir esforços.

Agradeço aos meus amigos Fernando Rios, Amanda Massuda, Vivianne Bastos, Rayane Bastos, Victor Menezes, Henrique Redivo, Eduardo Trein, Rafaela Kunrath, Débora Sayuri e Dionatan Ferri por momentos tão agradáveis, boas conversas e suporte indizível.

Reconheço e agradeço a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, o Programa de Pós-graduação em Geociências e o CNPq pela estrutura oferecida, profissionais de alta capacitação, laboratórios equipados, professores qualificados e pela bolsa oferecida, que foram de importância salutar para a completude do trabalho.

Finalmente, agradeço a minha avó querida Maria D'alva que dentro de sua simplicidade, humildade e mesmo sem saber a amplitude do que falava, foi a primeira pessoa em minha vida a me chamar de Doutor Isaque, ainda criança.

Achava um dia que eu seria médico, sem imaginar que seu neto faria doutorado em Geociências em uma das melhores universidades federais do país. Hoje, vejo que tudo na vida está conectado por raízes e sei que naquele momento ela plantou algo em mim, que cresceria de maneira extraordinária.

RESUMO

Na parte sul da bacia do Paraná, existem minerais em feições de contexto vulcano-sedimentar. As feições são definidas como *intertraps* e geodos com sedimentos. São estudados nesses sedimentos, turmalinas detríticas, biotita detrítica e clinoptilolita autigênica. A partir da pesquisa desses minerais, das rochas em que se encontram e da rocha vulcânica hospedeira propõe-se diferentes abordagens para a área de estudo com contribuições de proveniência, paleointemperismo, paleoambiente, compreensão de processos pós-magmáticos, processos sedimentares das feições e processos de alteração da rocha vulcânica hospedeira. A biotita encontrada em rocha de granulometria fina (silte a areia fina) com estratificação plano-paralela indica processo de transporte por ação de água meteórica, propiciado por características da rocha vulcânica hospedeira como fraturas, porosidade e permeabilidade. A anomalia negativa de Ce em rocha total em alguns dos geodos mostram que a coluna de água foi capaz de oxidar o Ce do sistema, validando geoquimicamente a ação da água. Outros geodos não apresentam oxidação relativa de Ce, nesses, ocorre intensa silicificação, que pode ter colaborado para a não oxidação e preservação relativa de Ce nos padrões de ETR, impedindo posterior oxidação pela água. Os padrões gerais muito semelhantes de ETR para os geodos com sedimentos, demonstram contribuições de proveniência similar e que foram depositados por processos geológicos semelhantes, exceto por condições específicas relacionadas aos valores de Ce. O índice químico de alteração (em inglês CIA) para os geodos com sedimentos indicam paleointemperismo moderado para todos os geodos. A partir do modo que a biotita foi transportada, das análises químicas e dos processos atuantes, é cabível inferir condições úmidas restritas para o clássico deserto de Botucatu. Foram definidas composições e classificações petrogenética de centenas de turmalinas das feições *intertraps* e geodos com sedimentos, distribuídos na borda atual da bacia. As áreas estudadas foram subdivididas em A, B e C e foram definidas contribuições majoritariamente de metapelitos com e sem fase de saturação de Al para as regiões A e B. Para a área C, ocorre uma maior contribuição de granitoides e diminuição de metapelitos. As áreas fontes mais prováveis para os sedimentos compõem o Complexo Várzea do Capivarita que apresenta metapelitos e o Domínio Pelotas (ou Batólito Pelotas) que inclui diversos granitoides. A partir das direções NE de paleoventos encontradas na literatura pode-se afirmar, com maior confiabilidade,

para a área C, as referidas áreas fonte pertencentes ao Escudo Sul-rio-grandense. Existe a possibilidade de contribuições do Complexo Várzea do Capivarita e do Domínio Pelotas, para as áreas A e B, porém outras fontes não são excluídas. Os padrões de ETR, em rocha total das feições, contribuíram para o esclarecer que a maioria dos sedimentos possuem proveniência similar, exceto com pequenas variações que aparecem em algumas amostras. Já a zeólita estudada nos geodos com sedimentos compreende a espécie clinoptilolita e indica processos de precipitação de fluidos silicosos, que são remobilizados a partir da dissolução da matriz vítrea da rocha vulcânica hospedeira, e posteriormente precipitados nos sedimentos como cimentação de quartzo microcristalino e clinoptilolita. O arcabouço de formação dos geodos com sedimentos e as condições necessárias para que ocorra a geração de clinoptilolita e silicificação, sugere um sistema permeável e poroso que também contribuiu para processos sedimentares posteriores a colocação das rochas vulcânicas.

Palavras-chave: Proveniência, turmalina, biotita, zeólita, silicificação

ABSTRACT

In Paraná Basin southern portion, some minerals in features of volcano-sedimentary context appear. The features are defined as intertraps and geodes with sediments. The minerals comprehend detrital tourmalines, detrital biotite and authigenic clinoptilolite in the sediments. By the research of these minerals, the rocks in which they are found and the volcanic host rock; different approaches are proposed for the study area with contributions of provenance, paleoweathering, paleoenvironment, post-magmatic processes, sedimentary processes of the features and alteration processes of the host volcanic rock. The biotite found in fine-grained rock (silt to fine sand) with planar cross-stratification indicates a transport process by the action of meteoric water, provided the by the volcanic host rock characteristics such as fractures, porosity and permeability. The negative anomaly of Ce (whole rock analysis) in some of the geodes shows that the water column was able to oxidize Ce in the system, geochemically validating the water action. Other geodes do not show Ce relative oxidation, in which there is intense silicification, which may have contributed to the non-oxidation and relative preservation of Ce in REE patterns, preventing further oxidation by water. The very similar REE patterns for all the geodes with sediments demonstrate contributions from similar provenance and indicate they were deposited by similar geological processes, except for specific conditions related to Ce values. The Chemical Index of Alteration (CIA) of geodes with sediments indicates moderate paleoweathering. Through the way the biotite was transported, through the chemical analyzes and through observed processes, it is reasonable to infer restricted humid conditions for the classic desert of Botucatu. Compositions and petrogenetic classifications of hundreds of tourmalines were defined from intertrap features and from the geodes with sediments, distributed on the current border of the basin. The studied areas were subdivided into A, B and C displaying contributions mainly of metapelites (with and without Al-saturating phase) for regions A and B. For area C, there is a greater contribution of granitoids and a decrease of metapelites. The most probable source areas for the sediments are the Várzea do Capivarita Complex, which holds metapelites, and the Pelotas Domain (or Pelotas Batholith), which includes several granitoids. Due to the paleowind NE directions found in literature, the greater reliability provenance is for area C, related to the abovementioned source areas from Sul-rio-grandense Shield. There is the possibility of contributions from the Várzea do Capivarita Complex and the Pelotas

Domain, for areas A and B as well, but other sources are not excluded. REE patterns, in whole rock, contributed to clarify that most sediments features have similar provenance, except for small variations in some samples. The zeolite studied in geodes with sediments comprises clinoptilolite type and indicates processes of siliceous fluids precipitation, which are remobilized from the vitreous matrix dissolution from the volcanic host rock, and later precipitated in the sediments as cementation of microcrystalline quartz and clinoptilolite. Moreover, the formation and framework of the geodes with sediments and the generation conditions of clinoptilolite and silicification, suggest a permeable and porous system that also contributed to sedimentary processes that resulted after the volcanic rocks placement.

Keywords: Provenance, tourmaline, biotite, zeolite, silicification

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná com as áreas estudadas no estado do Rio Grande do Sul (Modificado de Milani, 2004; CPRM, 2008).....	19
Figura 2. Mapa de localização da Bacia do Paraná (modificado de Milani, 2004).	23
Figura 3. Mapa geológico simplificado do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Modificado de Santos et al., 1998).....	28
Figura 4. Representação gráfica das principais feições em contexto vulcano-sedimentar (Rios et al., 2018).	30
Figura 5. Feições em contexto vulcano-sedimentar encontradas na área de estudo. A- Fraturas preenchidas por sedimentos. B- Geodos com sedimentos apresentando laminação plano-paralela. C- Intertrap e fraturas preenchidas por sedimentos. D- Detalhe de laminações encontradas nos geodos com sedimentos.....	32
Figura 6. Digrama triangular Al-Fe-Mg com os campos petrogenéticos e os diferentes tipos de turmalinas (Henry & Guidotti, 1985).....	39
Figura 7. Exemplo de como são comparados os padrões de ETR. Os padrões de distribuição de ETR foram normalizados por condrito para depósitos de areia e poeira de diferentes localidades e foram interpretados como de proveniência similar (Xie & Guo, 2014).	42
Figura 8. A- Método de separação dos minerais pesados utilizando líquido denso. B- Detalhe dos sedimentos “flutuando” e os minerais pesados decantando.....	47

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO DA TESE	13
1.1 ESTRUTURAÇÃO DA TESE	14
1.2 INTRODUÇÃO.....	15
1.3 JUSTIFICATIVA.....	17
1.4 OBJETIVOS	18
1.5 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	18
CAPÍTULO 2 – CONFIGURAÇÃO GEOLÓGICA	20
2.1 ESCUDO SUL-RIO-GRANDENSE.....	21
2.2 BACIA DO PARANÁ.....	22
2.2.1 Formação Botucatu	24
2.2.2 Formação Serra Geral	25
2.2.3 Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ)	27
2.3 INTERAÇÃO VULCANO-SEDIMENTAR.....	28
2.3.1 Feições vulcano-sedimentares	29
2.3.2 Trabalhos anteriores	32
2.3.3 Minerais micáceos e zeolitas	34
CAPÍTULO 3- INDICADORES DE PROVENIÊNCIA	36
3.1 TURMALINAS DETRÍTICAS	37
3.2 ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETR)	40
CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA	43
4.1 AMOSTRAGEM.....	44
4.2 PETROGRAFIA.....	44
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	45
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	45
4.5 ANÁLISES DE FRX E ETR.....	46
4.6 PROCEDIMENTO ANALÍTICO EM TURMALINAS	46
4.7 MICROSSONDA ELETRÔNICA.....	48
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS OBTIDOS	49
5.1 SÍNTESE INTEGRATIVA DOS ARTIGOS	50
5.2 CARTA DE SUBMISSÃO - ARTIGO 1	53
5.3 ARTIGO 1.....	54
5.4 CARTA DE SUBMISSÃO - ARTIGO 2	80
5.5 ARTIGO 2.....	81
5.6 CARTA DE SUBMISSÃO - ARTIGO 3	113
5.7 ARTIGO 3.....	114
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES	133

CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO DA TESE

1.1 ESTRUTURAÇÃO DA TESE

A presente tese de doutorado possui o título “*Estudo e proveniência de minerais em contexto vulcano-sedimentar — um enfoque na porção sul da Bacia do Paraná (RS)*” e está estruturada na forma de três manuscritos científicos submetidos em periódicos classificados pela CAPES como *Qualis A*. Desse modo, a tese está organizada na seguinte sequência:

- Texto Integrador com os capítulos essenciais para o entendimento dos manuscritos divididos em introdução, justificativa, objetivos, localização da área de estudo, configuração geológica, indicadores de proveniência, metodologia, síntese integrativa dos artigos, conclusões e referências bibliográficas.
- As revistas escolhidas para a submissão foram: *Journal of South American Earth Sciences (A3)*; *Sedimentary Geology (A2)*.

1.2 INTRODUÇÃO

O estudo de minerais configura uma ferramenta importante para o entendimento de diversos processos geológicos. No contexto vulcano-sedimentar, que aparece na porção sul da Bacia do Paraná foram identificados três minerais nos sedimentos de feições definidas como *intertraps* e geodos com sedimentos.

Os minerais encontrados compreendem turmalinas detríticas, mica detrítica e zeolita autigênica. A partir de análises desses minerais isoladamente, e também de análises químicas em rocha total é possível extrair uma série de informações sobre as áreas estudadas.

Essas feições e minerais fazem parte do contexto geológico da Bacia do Paraná, no contato entre a Formação Botucatu, que contém arenitos eólicos, e a Formação Serra Geral, que compreende derrames vulcânicos. As feições estudadas foram formadas durante o Cretáceo, quando derrames de lava da Formação Serra Geral recobriram os sedimentos da Formação Botucatu, gerando uma variedade de feições em contexto vulcano-sedimentar (Michelin, 2007; Petry *et al.*, 2007; Waichel *et al.*, 2007; Arioli *et al.*, 2008; Holz *et al.*, 2008; Perinotto *et al.*, 2008; Waichel *et al.*, 2008; Machado *et al.*, 2009; Michelin, 2014; Rios *et al.*, 2018).

Desse modo, a turmalina mostra-se como boa ferramenta para definir campos petrogenéticos e contribuições de proveniência para os sedimentos das feições estudadas. Esse mineral possui composição química e estrutura cristalina complexas e pode ser formado em rochas sedimentares, ígneas e metamórficas (Hawthorne & Henry, 1999; Henry & Dutrow, 1996; Jiang, 1997; Rosenberg & Foit, 1979).

Devido à sua durabilidade, resistência química e mecânica, a turmalina comporta-se como mineral ultra estável durante a deposição, diagênese e até processos de reciclagem (Garzanti, 2017), tornando a turmalina um notável mineral pesado, que pode ser usado para análise de proveniência (Henry & Dutrow, 1992; Henry & Guidotti, 1985; Marschall *et al.*, 2006; Slack *et al.*, 1993; Van Hinsberg *et al.*, 2011).

Também são utilizados elementos Terras Raras (ETR), pois possuem propriedades químicas que os tornam, em geral, resistentes ao fracionamento em ambientes supracrustais e seus padrões de distribuição são geralmente estáveis, não sendo alterados pelo intemperismo, processo de transporte, sedimentação e

diagênese. Em outras palavras, as informações de proveniência dos ETR permanecem basicamente inalteradas, embora, certas anomalias de alguns elementos possam expressar condições químicas locais (Nesbitt, 1979; Taylor & McLennan, 1985; McLennan, 1989; Nesbitt *et al.*, 1990; Murray *et al.*, 1991; Nesbitt & Young, 1996; Jiang *et al.*, 2009).

Além disso, dentro dos geodos com sedimentos, também são encontradas micas detríticas e a partir de sua análise, petrográfica, química e também validada pelos padrões de ETR, pode representar um marcador de determinados processos geológicos para o contexto vulcano-sedimentar.

Ademais, a análise de zeolita dentro desse arcabouço pode fornecer informações sobre processos de interação entre fluidos percolantes e as rochas vulcânicas, pois esse mineral pode ser formado a partir da alteração das mesmas (Wise, 2013). Consequentemente, a zeolita, nesse contexto, pode ser utilizada para o melhor entendimento de processos pós-magmáticos e deposicionais relacionados a gênese e evolução das feições em que aparecem.

1.3 JUSTIFICATIVA

Na Bacia do Paraná ocorrem sedimentos em feições de interação vulcano-sedimentar que são geralmente atribuídos à Formação Botucatu e as rochas vulcânicas à Formação Serra Geral, os quais aparecem especialmente na borda atual da bacia. Essas feições incluem em seus sedimentos uma série de minerais (detríticos ou autigênicos) que podem dar suporte ao melhor entendimento sobre alguns questionamentos.

Essas indagações pairam sobre o detalhamento da proveniência dos sedimentos dessas feições, das condições de paleotemperismo a que foram submetidos, dos processos de alteração da rocha hospedeira e também a própria gênese e desenvolvimento das feições em contexto de interação vulcano-sedimentar, pois parte desses processos ainda requer maior pormenorização.

Desse modo, o presente trabalho se justifica a partir do estudo de minerais presentes nessas feições e que podem ser aplicados para o melhor entendimento de processos geológicos atuantes.

1.4 OBJETIVOS

Primariamente, o presente trabalho objetiva estudar alguns minerais, detríticos e autigênicos, que abrangem a turmalina, mica e zeolitas. São estudados os minerais isoladamente e também a rocha total em que se encontram, a fim de elucidar as contribuições de proveniência, indicar possíveis relações de área-fonte, indicar localmente condições paleointempéricas e também detalhar a gênese e evolução de feições em contexto vulcano-sedimentar.

Os objetivos secundários abrangem comparar se todos os sedimentos das feições vulcano-sedimentares possuem padrões de proveniência similares, mostrar processos de alteração da rocha vulcânica hospedeira, processos pós-magmáticos, processos sedimentares das feições e elucidar a evolução das feições estudadas.

1.5 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende regiões na borda atual da Bacia do Paraná onde ocorre o contexto de interação lava-sedimento, abrangendo porções desde o centro do estado do Rio Grande do Sul a leste do estado, próximo a região de Porto Alegre (Fig. 1).

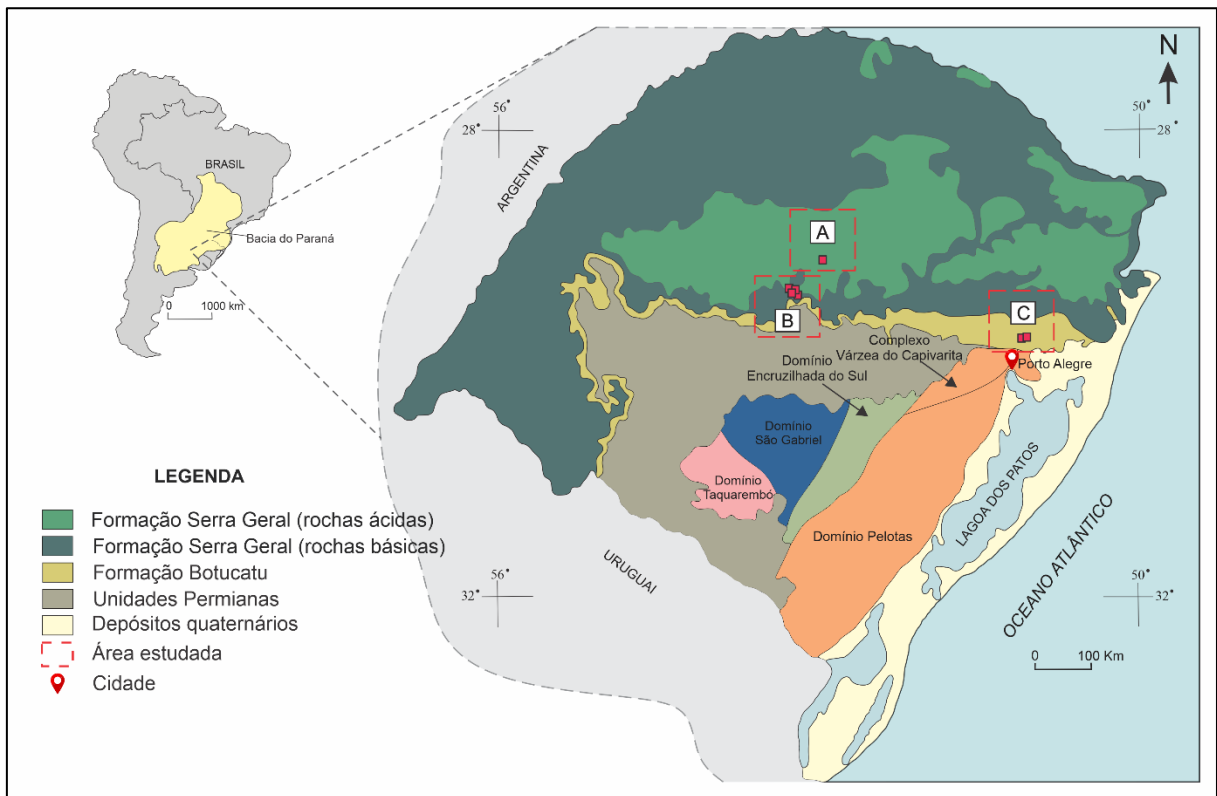


Figura 1. Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná com as áreas estudadas no estado do Rio Grande do Sul (Modificado de Milani, 2004; CPRM, 2008).

O estudo foca especialmente nos sedimentos que aparecem entre os derrames, definidos como depósitos siliciclásticos inter-derrames ou *intertraps* (Waichel *et al.*, 2007). Estes sedimentos são aprisionados entre os derrames e muitas vezes não é possível correlacioná-los diretamente a Formação Botucatu, aos quais são comumente atribuídos. Além disso aparecem em alguns desses *intertraps* uma granulometria de areia grossa a conglomerática, diferente da clássica granulometria de areia fina a média que os sedimentos da Formação Botucatu apresentam.

Além da pesquisa dos sedimentos em feições de *intertraps*, que ocorrem ao longo da borda atual da bacia, também são estudados os sedimentos que preenchem cavidades gigantes ou megavesículas na região do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí. Essa região é conhecida pela intensa mineralização de ágatas possuindo atividades de extração, produção e comercialização (Batisti & Tatsch, 2012).

CAPÍTULO 2 – CONFIGURAÇÃO GEOLÓGICA

2.1 ESCUDO SUL-RIO-GRANDENSE

No estado do Rio Grande do Sul há uma porção central pré-cambriana formada por quatro grandes segmentos, na qual predominam rochas cristalinas designadas como Escudo Sul-rio-grandense (ESRG). O ESRG está inserido no contexto geológico meridional da província Mantiqueira e os seus segmentos ou divisões são: Domínio Pelotas (Batólito ou Terreno Pelotas); Domínio Encruzilhada; Domínio ou Bloco Taquarembó e o Domínio ou Bloco São Gabriel (Chemale Jr. (2000), (ver Fig. 1).

Esses domínios podem ser individualizados por descontinuidades geofísicas bem definidas, segundo Fernandes *et al.* (1995). Devido ao enfoque desse trabalho abranger em suas discussões rochas que constituem o Domínio Pelotas e o complexo Várzea do Capivarita, somente esses serão primariamente abordados.

O Domínio Pelotas é delimitado a oeste pelas Zonas de Cisalhamento Transcorrente Dorsal de Canguçu e Falha Passo do Marinheiro, e a leste, é encoberto pelas coberturas cenozoicas da Planície Costeira. Neste domínio predominam rochas graníticas, com idades entre (633-550 Ma) (Porcher *et al.*, 2021), onde foi identificado um batólito granítico, gerado durante extenso retrabalhamento crustal neoproterozoico dos gnaisses do embasamento paleoproterozoico.

O Batólito de Pelotas compreende rochas granitoides, além dos septos do embasamento e rochas ígneas básicas. De acordo com Philipp & Machado (2001), este batólito pode ser dividido em seis suítes: Suíte Intrusiva Pinheiro Machado; Suíte Intrusiva Erval; Suíte Intrusiva Viamão; Suíte Intrusiva Encruzilhada do Sul; Suítes Graníticas Cordilheira e Dom Feliciano.

A Suíte Intrusiva Pinheiro Machado é a representante das rochas intrusivas mais precoces do Batólito Pelotas. A sua composição é granodiorítica a monzogranítica, com termos tonalíticos, dioríticos e quartzo-dioríticos subordinados, por vezes, ocorrem xenólitos do embasamento gnáissico e anfibolítico da região. A Suíte Intrusiva Erval possui rochas graníticas mais potássicas, predominando termos monzograníticos (Philipp, 1998). Ao contrário da Suíte Pinheiro Machado, esta possui pouca variação composicional. Já a Suíte Intrusiva Viamão possui

composição predominantemente monzogranítica, com granodioritos e sienogranitos subordinados (Philipp *et al.*, 2000).

Vasquez (1997) descreve a Suíte Intrusiva Encruzilhada do Sul com composição diorítica e quartzo diorítica, essencialmente, ocorrendo muitos enclaves microgranulares máficos e zonas híbridas compostas por rochas intermediárias. Além destas rochas, ocorre também o Complexo Várzea do Capivarita representado por paragneisses (Frantz *et al.*, 1984). Este complexo se diferencia das demais rochas da Suíte, por ser encontrado em megaxenólitos nos granitos da Suíte Encruzilhada do Sul e como fragmentos menores nos granitos Quitéria e Cordilheira (Porcher *et al.*, 1999; Chemale Jr., 2000). O Várzea do Capivarita compreende uma sequência de plataforma composta por metapelitos, mármore e rochas calcisilicáticas metamorfizadas em condições de fácies anfibolito superior e granulito (Silva *et al.*, 2000; Gross *et al.*, 2006; Battisti *et al.*, 2022).

Por fim, no Batólito Pelotas, encontram-se as Suítes Graníticas Cordilheira (Picada, 1965) e Dom Feliciano (Philipp, 1998) que variam de sienogranitos a granodioritos, sendo as expressões mais jovens identificadas no Batólito.

2.2 BACIA DO PARANÁ

A Bacia do Paraná (Fig. 2) possui idade paleozoica e está inserida na Plataforma Sul-americana com depocentro de aproximadamente 7.000 m de rochas sedimentares e vulcânicas com idades do Ordoviciano ao Cretáceo. Geograficamente está localizada no continente sul-americano, principalmente no Brasil, mas também abrange outros países totalizando cerca de 1.500.000 km² (Milani, 1997; Zalán *et al.*, 1987; Milani *et al.*, 2007; CPRM, 2008).

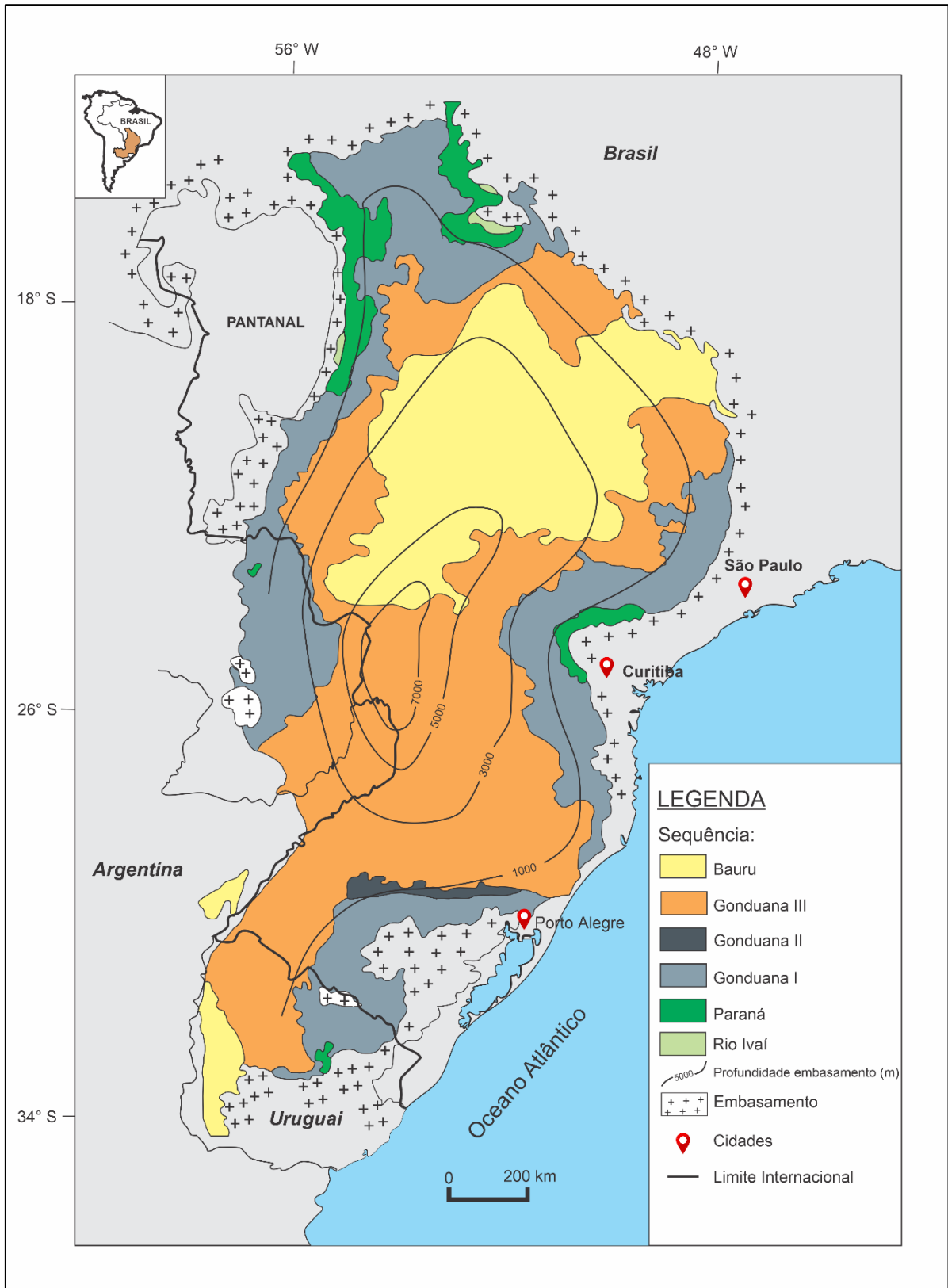


Figura 2. Mapa de localização da Bacia do Paraná (modificado de Milani, 2004).

Diversos processos geológicos atuaram para a instalação da Bacia do Paraná sendo controlados por eventos tectônicos e climáticos que em conjunto com a ação

de placas tectônicas, em grande escala, moldaram o supercontinente Gondwana (Zalán *et al.*, 1990).

Dentro desse contexto, a Bacia do Paraná, em seu registro sedimentar e vulcânico, pode ser dividida em seis unidades de ampla escala, definidas como Supersequências (Vail *et al.*, 1977): Rio Ivaí (Neo-Ordoviciano – Eo-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Mesotriássico-Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Eo-Cretáceo-Neocretáceo). As supersequências são marcadas por intervalos temporais de dezenas de milhões de anos e superfícies de discordância com abrangência inter-regional (Milani *et al.*, 2007).

Nas três primeiras supersequências ocorrem ciclos transgressivos-regressivos relacionados às variações do nível do mar, gerando sucessões sedimentares paleozoicas, enquanto nas outras supersequências ocorrem sucessões continentais associadas a rochas vulcânicas. Cabe destacar que a supersequência Bauru é referida como posterior à Bacia do Paraná, finalizando a sedimentação juntamente com vulcânicas associadas (Milani *et al.*, 2007).

O interesse da presente pesquisa reside na supersequência Gondwana III, pois abrange sedimentos em contexto vulcano-sedimentar. Os sedimentos desse registro são continentais e eólicos atribuídos à Formação Botucatu. Em contraste, as rochas vulcânicas associadas ocorrem recobrimo os sedimentos, que são relacionadas a um intenso magmatismo da Formação Serra Geral. Torna-se importante entender a constituição e desenvolvimento dessas formações que serão melhor detalhadas.

2.2.1 Formação Botucatu

A Formação Botucatu compreende uma extensa área acima de 1.600.000 km², possuindo pacotes de 80 a 400 m (Milani, 1997). A parte basal desta formação é discordante com a Formação Rio do Rastro e o contato superior é concordante e, por vezes, se interdigita com os derrames da Formação Serra Geral. Esse aspecto é importante para o entendimento do contexto de interação vulcano-sedimentar, no qual será posteriormente abordado.

Litologicamente a Formação Botucatu apresenta fácies eólicas com arenitos quartzosos de granulometria fina a média, alta esfericidade e aspecto fosco, cor

rosada e estratificação cruzada tangencial, de médio a grande porte (1-30m) sendo interpretada como depósitos residuais de dunas eólicas. A espessura dessas dunas pode chegar a 100 m de espessura, mas pode ser bastante variável e apresentar preservação do paleo-relevo de dunas. Localmente, ocorrem o domínio dos campos de dunas, interdunas secas e interdunas úmidas (Almeida 1954; Bigarella, 1979; Bigarella & Salamuni, 1961; Scherer, 1998, 2000, 2002; Scherer & Lavina, 2006).

Na parte basal desses depósitos eólicos ocorrem conglomerados e arenitos conglomeráticos depositados por inundações em lençóis e arenitos grossos a muito grossos definidos como de lençóis de areia eólicos (Bigarella & Salamuni, 1967; Soares, 1975; Almeida & Melo, 1981; Scherer, 2002). Apesar de apresentar um componente essencialmente eólico, subsidiariamente em porções mais ao norte do estado do Rio Grande do Sul são encontradas feições características de fluxo aquoso tais como arenitos, com granulometria média a grossa, definidos como resultado de episódios torrenciais em contexto alúvio-fluvial (Milani *et al.*, 2007).

A Formação Botucatu possui idade aproximada entre Jurássico Superior e Cretáceo Inferior inferida a partir de icnofósseis (Bonaparte, 1996). A utilização da idade das rochas vulcânicas sobrepostas da Formação Serra Geral, podem ser consideradas como o limite superior de idade para a Formação Botucatu.

Próximo a este limite superior da Formação Botucatu e nas porções mais basais da Formação Serra Geral são encontradas feições de depósitos siliciclásticos inter-derrames (*intertraps*) e feições de interação lava-sedimento ao longo do contato entre essas duas unidades, indicando que magmatismo e sedimentação ocorreram concomitantemente por algum tempo (Milani *et al.*, 1998; Scherer, 2002).

2.2.2 Formação Serra Geral

A Formação Serra Geral é marcada por derrames de lavas basálticas, porém também ocorrem intrusões secundariamente. Esse magmatismo constitui um dos maiores episódios vulcânicos do planeta produzindo uma extensa província de basaltos em platô. Nominalmente compreende a Província Magmática Paraná-Etendeka (PMPE), todavia no centro-sul da América do Sul sendo referida como Província Magmática do Paraná (PMP) (Melfi *et al.*, 1988; Zalán *et al.*, 1990; Milani *et al.*, 1998). Sua extensão cobre cerca de 1.000.000 de km² sobre diversos estados do Brasil como os do centro-oeste, sudeste e sul, além de outros países como Argentina, Uruguai e Paraguai (Peate *et al.*, 1992; Milner *et al.*, 1995).

O volume magmático produzido está relacionado aos processos iniciais de distensão e quebra do Gondwana, além de ocorrer a partir de diversas reativações tectônicas do embasamento que através de falhas e fraturas reativadas propiciaram uma forma de conduto para o magmatismo (Almeida, 1986; Mizusaki & Thomaz-Filho, 2004).

As relações de contato entre a Formação Serra Geral sobre a Formação Botucatu ocorrem discordantemente e cabe ressaltar que os derrames também abrangem localmente outras unidades como a Formação Guará, Formação Rosário do Sul, o Grupo Passa Dois (Peate *et al.*, 1992; Roisenberg & Vieiro, 2000; CPRM, 2008).

Composicionalmente a Formação Serra Geral contém derrames majoritariamente de composição básica com espessura máxima de até 1.700 m (Melfi *et al.*, 1988) e em menor proporção de composição ácida (Piccirillo & Melfi 1988):

- 90% são basaltos toleíticos do registro total dos derrames
- 7% incluem andesitos toleíticos
- 3% do volume compreendem riolitos – riolitos

A principal forma de ocorrência do magmatismo acontece na forma de derrames como corpos tabulares de grande continuidade lateral e com espessura de metros a dezenas de metros, geralmente entre 10 a 100m (Nardy *et al.*, 2002; Reis 2013).

As idades desses derrames foram definidas como o método com o método 40Ar-39Ar com valores de $133 \pm 1,0$ a 138 Ma (Renne *et al.*, 1992; Turner *et al.*, 1994; Milner *et al.*, 1995, Mincato *et al.*, 2003). Além de também ter sido utilizado o método Rb-Sr em rochas vulcânicas ácidas que mostra idade de $135,4 \pm 3,5$ Ma (Cordani *et al.*, 1980; Mantovani *et al.*, 1985).

Entre os derrames de lava ocorrem pacotes arenosos definidos como depósitos siliciclásticos inter-derrames (*intertraps*) e corroboram o entendimento de que houve contemporaneidade entre magmatismo e sedimentação (Michelin, 2007, 2014; Rios *et al.*, 2018) Outras feições também são verificadas e serão melhor detalhadas nos capítulos posteriores.

Na Formação Serra Geral também são reconhecidas cavidades que podem ou não estar preenchidas seja por sedimentos, mineralização silicosa, precipitação de minerais autigênicos ou até mesmo diferentes proporções desses componentes

(Frank, 2008; Michelin 2014). O entendimento dessa feição é importante, pois a mesma também abriga registros que serão analisados nesta pesquisa.

As cavidades podem ocorrer de diversas formas entre elas, como em níveis vesiculares sendo cavidades pequenas (< 5cm) concentradas principalmente próximo ao topo dos derrames, mas podem ocorrer as vezes em porções basais. Geralmente, são preenchidas inteiramente por zeolitas formando amígdalas (Frank, 2008; Kontak, 2008). A formação das vesículas é atribuída a descompressão de volume de voláteis que formam “bolhas” que ascendem posteriormente solidificam na parte superior do derrame (Bottinga *et al.*, 1990; Bottinga & Javoy 1991). Podem ocorrer também vesículas preenchidas por areia e outros minerais como zeolitas (chabasita e analcima), calcedônia, quartzo, calcita e material argiloso (Oliveira, 1969; Cabrera, 1971).

Outro importante tipo de cavidade são as cavidades gigantes, que teriam diâmetro em torno de 50cm ou mais, definidas correlatamente como megavesículas formadas por acumulação de voláteis ou agregamento de “bolhas em um derrame vulcânico. Esta segue sendo a teoria mais aceita, entretanto, como não ocorrem em grande número de derrames, provavelmente existem fatores ainda não são muito bem compreendidos em sua formação (Hausman, 1966; Frank, 2008).

Na Formação Serra Geral, são reconhecidas cavidades gigantes preenchidas por calcedônia e quartzo microcristalino da variedade ametista. Existem também descrições de megavesículas com cristais de apofilitas e zeolitas (Frank, 2005). Além de serem encontradas variações de preenchimento entre quartzo microcristalino e sedimentos no interior dessas cavidades (Michelin, 2014). Ainda, o termo geodo é comumente utilizado para megavesículas com minerais secundários (Frank, 2008).

2.2.3 Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ)

O Distrito Mineiro de Salto do Jacuí ou DMSJ constitui parte da Bacia do Paraná e inclui as formações previamente descritas Botucatu e Serra Geral, mas o diferencial são os arenitos Botucatu associados a mineralização de ágata (Strieder & Heemann, 2006).

O DMSJ possui uma área de quase 250 km², situada no município de Salto do Jacuí (Fig. 3), apresenta a maior produção de ágata em geodos do mundo extraídos

a céu aberto (Santos *et al.*, 1998). A geologia do DSMJ é constituída basicamente por derrames vulcânicos básicos e ácidos e intensa mineralização de ágata. Os derrames apresentam elevado grau de alteração e os geodos são facilmente desagregados bem como outros componentes como pacotes de sedimentos. Cabe ressaltar que nessa região é comum garimpos com frentes de lavra em atividade, fornecendo inclusive material pra coleta.

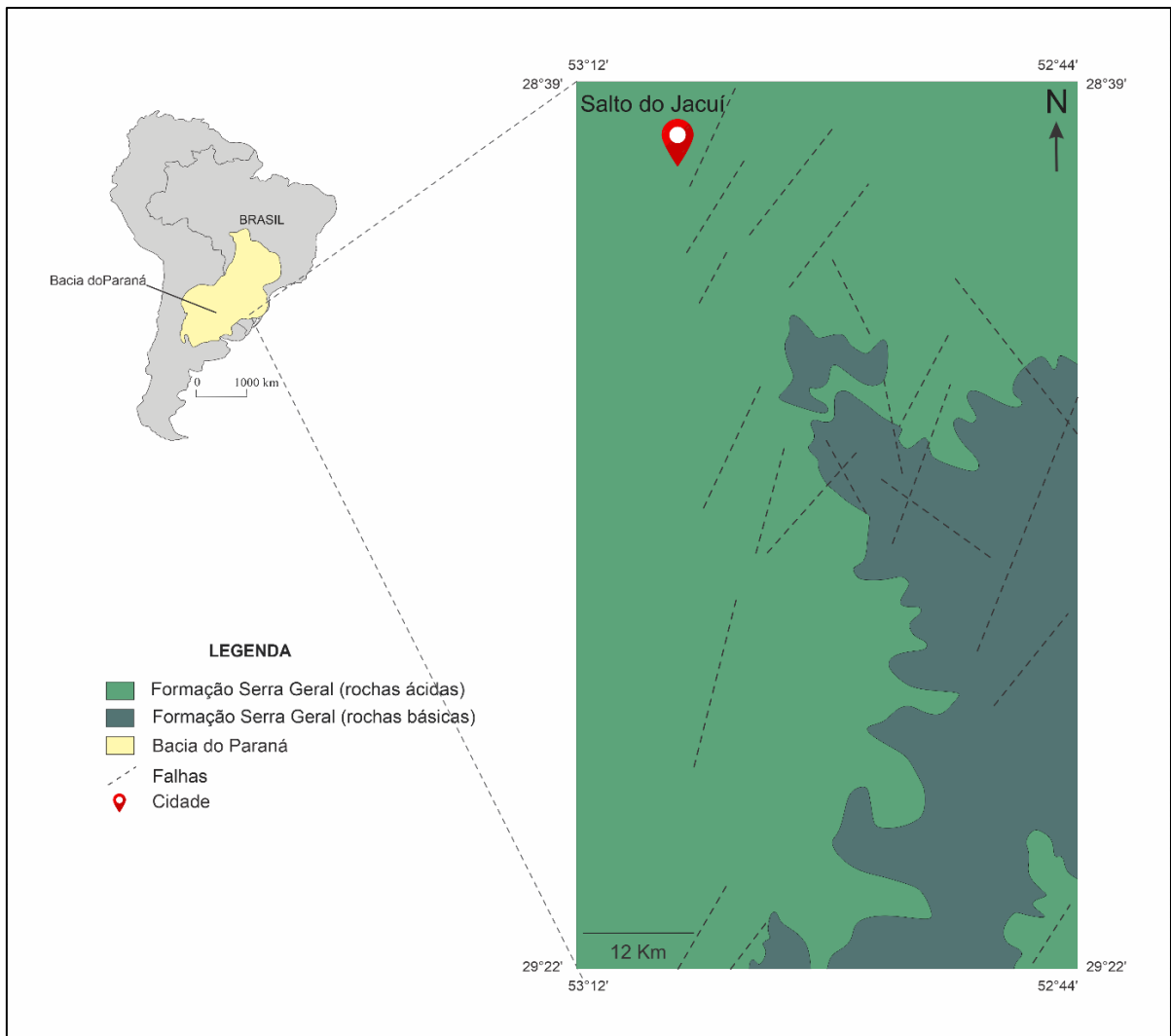


Figura 3. Mapa geológico simplificado do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Modificado de Santos *et al.*, 1998).

2.3 INTERAÇÃO VULCANO-SEDIMENTAR

Os sedimentos estudados estão presentes em um contexto de interação vulcano-sedimentar na Bacia do Paraná, logo, este capítulo visa explanar como ocorrem e como se desenvolvem as feições mais comuns nessas condições.

A interação lava-sedimento ou interação vulcano-sedimentar ou ainda, contemporaneidade de magmatismo e sedimentação ocorre quando sedimentos de quaisquer formas (consolidados ou inconsolidados) entram em contato ou recobrem um derrame vulcânico. A presença ou ausência de água nos sedimentos também pode interferir na forma de interação. Dentro deste contexto, podem ser formadas diversas feições de interação que possuem importância para reconstrução paleoambiental e também são bons marcadores de idade relativa (Busby-Spera & White, 1987; Branney & Suthren, 1988; Allen, 1992; Boulter, 1993; McPhie, 1993; Squire & McPhie, 2002).

As feições formadas nesse contexto, podem preservar as características sedimentares ou podem os componentes vulcânicos e sedimentares se misturarem. Desse modo, as propriedades da lava e dos sedimentos influenciam na preservação ou não das feições sedimentares produzindo então, feições vulcano-sedimentares diversas. A saber, as propriedades da lava incluem tipo de derrame, composição, temperatura, velocidade de fluxo e teor de voláteis, enquanto que as características dos sedimentos abrangem nível de consolidação, saturação em água, compactação porosidade, granulometria e seleção (Busby-Spera & White, 1987; Jerram and Stollhofen, 2002; Skilling *et al.*, 2002; Squire & McPhie, 2002; Zimanowski & Büttner, 2002; Petry *et al.*, 2007; Waichel *et al.*, 2007; Hole *et al.*, 2013).

Cabe destacar que as feições vulcano-sedimentares também podem ser analisadas pela abordagem definida como *sin*-magmática, quando são formadas durante o evento vulcânico, ou pós-magmáticas, quando originadas após o acontecimento vulcânico (White *et al.*, 2000; Skilling *et al.*, 2002; Reis *et al.*, 2014).

2.3.1 Feições vulcano-sedimentares

Dentre as inúmeras formas de abordagem e definição das feições vulcano-sedimentares, serão referidas as mais relevantes (Fig. 4) e principalmente as que foram objeto de estudo da pesquisa presentes na Bacia do Paraná. Ocorrem principalmente brechas, diques de arenitos, fraturas preenchidas por sedimentos, geodos com sedimentos e depósitos siliciclásticos inter-derrames também conhecidos como *intertraps*.

Brecha vulcânica de matriz sedimentar, também classificada como rocha autoclástica compreende uma feição na qual clastos de rochas vulcânicas são imersos em matriz sedimentar, geralmente na granulometria areia. As vulcânicas

podem ser de composição variadas desde básica a ácida, derrames andesíticos, traquíticos, dacíticos, riolíticos (Fischer, 1960; McPhie *et al.*, 1993; Skilling *et al.*, 2002).

Alguns trabalhos descrevem essa feição com uma abordagem genética e nomeiam essas brechas como peperito, quando especificamente são formadas pela desintegração do magma *in situ*, intrudindo e misturando-se com sedimentos inconsolidados ou pobremente consolidados, comumente úmidos (White *et al.*, 2000).

Autobrecha é o termo utilizado quando ocorrem processos de fragmentação durante a tração da lava parcialmente solidificada formando fragmentos cimentados pela própria lava (Fischer, 1960; McPhie *et al.*, 1993). Na Bacia do Paraná também são encontradas autobrechas de matriz sedimentar, as quais são posicionadas na parte frontal e lateral do derrame que se sobrepõe aos sedimentos (Michelin, 2014; Reis *et al.*, 2014).

Diques de arenito podem ser definidos como fraturas verticais que se ramificam a partir da base dos derrames até seu topo sendo formado por processo de fluidização. No momento que o derrame vulcânico resfria rapidamente, fraturas são formadas aliviando a pressão litostática propiciando a fluidização dos sedimentos que ascendem através das fraturas (Kokelaar, 1982).

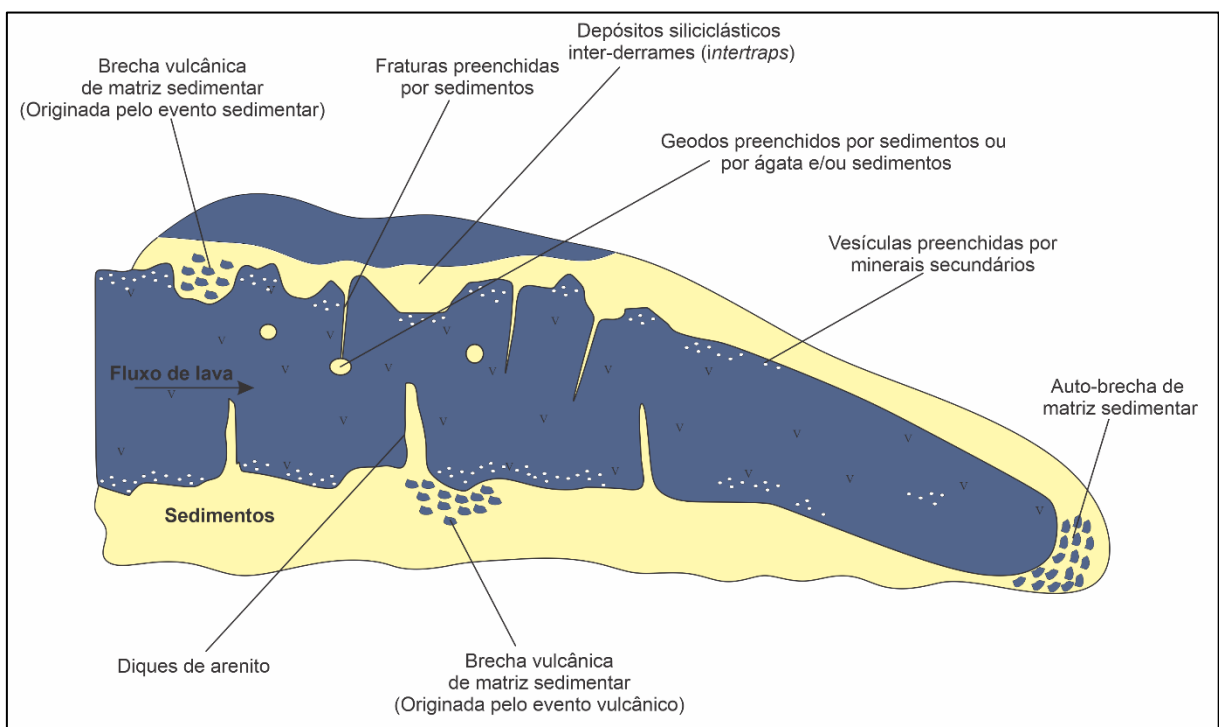


Figura 4. Representação gráfica das principais feições em contexto vulcano-sedimentar (Rios *et al.*, 2018).

Ainda, os diques de arenito podem ser formados devido ao contraste de temperatura do derrame em contato com sedimentos que estejam úmidos facilitando a fluidização. Após o derrame entrar em contato com os sedimentos úmidos, a água vaporiza e fica aprisionada na interface sedimentos e derrame. À medida que o resfriamento progride, o vapor junto com sedimentos que estavam em pressão para as zonas de alívio formando os diques de arenito (Michelin, 2014; Rios *et al.*, 2018).

Faturas preenchidas por sedimentos inversamente ocorrem no topo do derrame em direção a base e acontecem através de processos de resfriamento com contribuição intempérica na superfície do derrame. Também são chamadas de fraturas de resfriamento, posicionam-se majoritariamente no topo dos derrames e com a eventual sedimentação sobre o derrame, as fraturas são preenchidas por sedimentos (Michelin, 2014; Rios *et al.*, 2018).

Geodos com sedimentos é uma feição sedimentar própria do DMSJ e abrange geodos com 13-20 cm de diâmetro sendo parcialmente preenchidos por clastos de siltito (1-3 cm) cimentados por calcedônia e possuindo distribuição caótica. Os geodos ocorrem próximo ao topo dos derrames basálticos e também estão próximos de fraturas preenchidas por sedimentos. Também podem estar preenchidos por sedimentos e mineralização de ágata em diferentes proporções. Os geodos com sedimentos muitas vezes pode ser confundido como feição vulcano-sedimentar porém como ocorre após a concomitância da interação lava-sedimento e apenas após o resfriamento dos fluxos de lava, representa uma feição sedimentar pós-magmática (Michelin, 2014). Algumas feições que aparecem na área de estudo foram registradas e distribuídas na Figura 5.

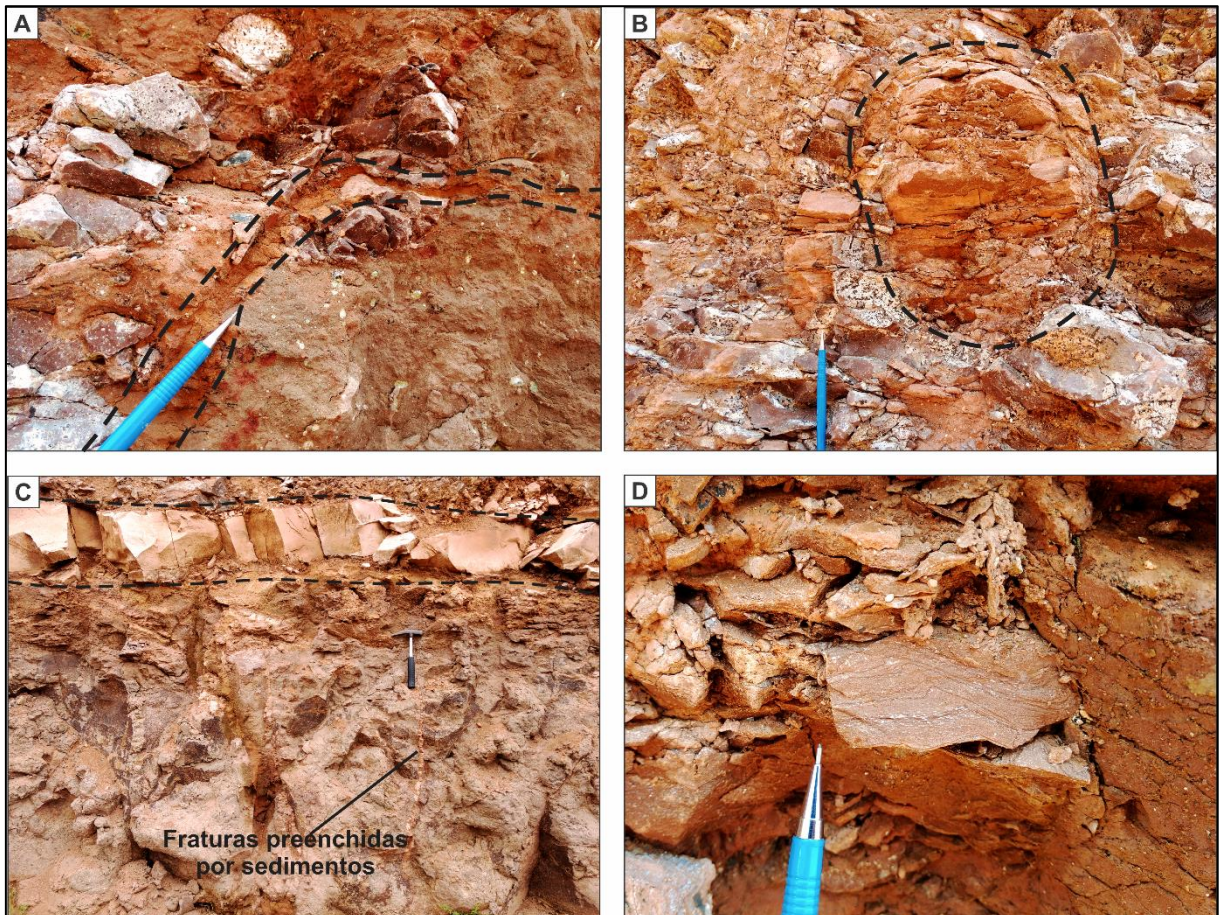


Figura 5. Feições em contexto vulcano-sedimentar encontradas na área de estudo. A- Fraturas preenchidas por sedimentos. B- Geodos com sedimentos apresentando laminação plano-paralela. C- *Intertrap* e fraturas preenchidas por sedimentos. D- Detalhe de laminações encontradas nos geodos com sedimentos.

2.3.2 Trabalhos anteriores

Na Bacia do Paraná, trabalhos já abordaram de alguma forma a interação vulcano-sedimentar. Uma das mais evidentes, é a inteira preservação de morfologia das dunas do paleodeserto de Botucatu exibindo mínimas alterações nos pacotes sedimentares. Essa preservação é atribuída aos derrames da Formação Serra Geral que dificultam processos intempéricos na morfologia das dunas. Além dessas feições, algumas estruturas, na superfície dos arenitos, também são descritas como indicadores de contemporaneidade vulcano-sedimentar, como por exemplo estrias, sulcos, estruturas de meia lua. Essas feições de meia lua são formadas por progradação dos lobos de lava durante a movimentação do derrame sobre os sedimentos (Scherer 1998, 2002; Holz *et al.*, 2008).

Outros trabalhos já utilizaram a terminologia peperito para rochas encontradas no contato entre as Formações Botucatu e Serra Geral. Nesses casos, os peperitos

são interpretados como de interação entre os derrames e sedimentos (silte e argila) úmidos depositados em ambiente lacustre (Waichel *et al.*, 2007; Waichel *et al.*, 2008). Esse ambiente fornece indícios sobre uma mudança climática entre o ambiente desértico e os primeiros derrames da Formação Serra Geral (Petry, 2006; Petry *et al.*, 2007).

Em contrapartida, Reis (2013) utiliza a denominação de brechas vulcânicas, na Bacia do Paraná, para designar as interações lava-sedimento, bem como aborda autobrechas. Petry (2006) também descreve autobrechas em derrames e aponta contribuição para a gênese de peperitos já que a movimentação da porção frontal do derrame produz remobilização e mistura de clastos ígneos com sedimentos inconsolidados. Michelin (2014) concordantemente utiliza o a designação de brechas vulcânicas para a região do DMSJ na Bacia do Paraná, além de definir brechas sedimentares formadas por clastos de basalto e dacito, angulosos a subarredondados, imersos em matriz de granulometria fina a média.

Picheler (1952) desmistifica a origem de diques de arenito apontando a contribuição das intrusões e mostra que o derrame vulcânico recobre camadas de areia saturada em água e as altas temperaturas e todo o processo aliado a vaporização gera elevada pressão propiciando o fraturamento do basalto. Logo após, ocorre o preenchimento das fraturas com movimento ascendente da areia, formando os diques de arenito que inclusive, são frequentemente descritos na Bacia do Paraná (Picheler, 1952; Suguio & Fulfaro, 1974; Petry *et al.*, 2007; Arioli *et al.*, 2008; Perinotto *et al.*, 2008; Machado *et al.*, 2009; Hartmann *et al.*, 2012; Michelin, 2014).

Petry *et al.* (2007) em Torres (RS), também aborda diques e indica origem a partir da injeção de areia no derrame e aponta contribuições relacionadas ao peso do pacote vulcânico bem como da própria movimentação do derrame. Os autores ainda abordam que quando a areia injetada encontra porções rúpteis geraria diques clásticos, enquanto se esses sedimentos encontram porções plásticas e de elevada temperatura, formariam os peperitos.

Michelin (2014) expõe que os diques de arenitos são também gerados por fluidização. A água dos sedimentos evapora permanecendo confinados por certo momento sob o derrame. Durante resfriamento da lava formam-se fraturas na base do derrame que devido ao alívio de pressão, o arenito se injeta nas fraturas, gerando os diques de arenito.

Rios *et al.* (2018) agrupa as feições vulcano-sedimentares da Bacia do Paraná na tentativa de expor condições locais de formação e evolução dessas feições definindo-as como estrias de fluxo, brechas, diques de arenito, fraturas com arenitos e geodos.

2.3.3 Minerais micáceos e zeolitas

No contexto de interação vulcano-sedimentar ocorre a presença de minerais que podem apontar uma série de processos relacionados a transporte e deposição, como no caso de minerais detríticos, ou ainda indicar processos de alteração, remobilização e precipitação no caso de minerais autigênicos.

No caso de minerais detríticos já foram citados minerais micáceos na literatura de forma sucinta. Waichel *et al.* (2007) descreve fragmentos de mica (biotita) com orientação aleatória em siltitos que fazem parte da interação com os Basaltos da Formação Serra Geral. A origem da mica não foi abordada, mas sua orientação aleatória foi interpretada como fluidização nos sedimentos.

Michelin (2014) descreve minerais como mica orientada em siltito no Distrito Mineiro de Salto do Jacuí, também em contexto de interação vulcano-sedimentar. Em seu trabalho, a presença da mica foi interpretada como indicativo de presença de água.

O grupo da zeolita expressa um conjunto de minerais que também aparecem nesse contexto, mas como secundários. São reconhecidas, variedades como a chabasita, estilbita, heulandita, clinoptilolita, laumonita, modernita, natrolita, mesolita e escolecita. Em geral, na Bacia do Paraná são produtos de alteração de rochas vulcânicas básicas e ácidas. Podem acontecer em baixas temperaturas (água meteóricas ou subterrâneas) ou até por influência de hidrotermalismo (aquecimento de fluídos devido corpos magmáticos posteriores) (Frank, 2008). Na área estudada, Michelin (2014) descreve vesículas e cavidades preenchidas por zeolitas em conjunto com sílica e calcita.

De modo geral, a presença desses minerais, especialmente as micas, não foi profundamente abordada, em contexto vulcano-sedimentar, portanto, não existe uma vasta literatura desses minerais nesse arcabouço. Desse modo, a presente pesquisa utiliza do estudo e análise desses minerais e das feições como marcadores, para o melhor entendimento sobre proveniência, contribuições

paleotempéricas e alteração da rocha hospedeira. Para isso, outro mineral importante é a turmalina que será melhor abordada a seguir.

CAPÍTULO 3- INDICADORES DE PROVENIÊNCIA

Os sedimentos presentes na maioria das feições vulcano-sedimentares são geralmente atribuídos a Formação Botucatu, entretanto, em algumas feições torna-se importante confirmar se a proveniência desses sedimentos de fato possui contribuições semelhantes, pois existem porções na Bacia do Paraná em que os derrames da Formação Serra Geral recobrem porções sedimentares de outras unidades da bacia como a Formação Guará e Grupos Rosário do Sul e Passa Dois por exemplo (Peate *et al.*, 1992; Roisenberg & Vieiro, 2000; CPRM, 2008).

Algumas das ferramentas para análise da proveniência incluem a composição de turmalinas detríticas e padrões de elementos terras raras que em conjunto podem apontar as relações área-fonte da bacia sedimentar.

3.1 TURMALINAS DETRÍTICAS

A turmalina faz parte de um seletivo grupo de minerais pesados que pode determinar proveniência como rutilo, zircão, apatita, magnetita, granada (Fipke 1991; Lihou & Mange-Rajetzky 1996). A análise de minerais pesados para a proveniência mostra-se extremamente confiável e eficiente em rochas sedimentares, especialmente em arenitos (Hubert 1971; Morton 1985; Mange & Maurer 1992; Morton & Hallsworth 1994; Nascimento & Góes 2005; Olivarius *et al.*, 2022).

Isso ocorre já que as rochas fonte ou rochas primárias possuem diversos minerais pesados, sendo os mais comuns encontradas em sedimentos. Além disso, boa parte dos minerais pesados possuem paragénese restrita, estabilidade química e física, comportamento hidrodinâmico parecido o que fornece confiabilidade na utilização desses minerais para proveniência (Mange & Maurer 1992, Addad 2001; Morton & Hallsworth 1994).

Especificamente, a turmalina mostra-se como um mineral extremamente adequado para estudos de proveniência, pois está presente em diversos tipos de rochas, possui complexa variedade composicional que pode indicar certos ambientes de formação, demonstra alta resistência química e mecânica em condições intempéricas, além de apresentar estabilidade durante a diagênese e metamorfismo, sendo classificada como ultra estável assim como o zircão e rutilo (Thiel, 1941; Hubert 1962; Morton & Hallsworth 1994).

A turmalina é um silicato de boro de composição variada, romboédrica e como esse mineral pode apresentar diversos elementos sua fórmula pode ser expressa da seguinte forma: $XY_3Z_6(BO_3)_3T_6O_{18}V_3W$ (Hawthorne & Henry 1999).

Devido a essa abertura na qual os elementos podem ocupar, a turmalina assume diversos tipos em sua classificação (Hawthorne & Henry 1999). Desse modo, 14 tipos de turmalina são reconhecidos pela International Mineralogical Association (IMA): elbaíta, schorlita, dravita, olenita, cromodravita, buerguerita, povondrait, vanádiodravita, lidicoatita, uvita, hidroxiferuvita, rossmanita, foitita, magnesiofoitita e ainda com possibilidades hipotéticas (Hawthorne & Henry, 1999).

A turmalina possui seu aspecto visual condicionado pela composição química e estrutural. Porém, várias turmalinas possuem características similares como dureza 7, ausência de clivagem. Enquanto as diferenças mais comuns são cor, tamanho e morfologia controlados pela composição e paragénese tal como a schorlita comum em granitos e geralmente apresentam cor preta, relativamente grandes, estriados e bem formados. A elbaíta é mais comum em pegmatitos enriquecidos com Li, tendo semelhanças em tamanho e forma, entretanto tendem levemente para cor azul, verde, rosa ou são incolores. No caso da dravita é facilmente encontrada em rochas metamórficas com cor marrom pálido a preto, com tamanhos variados e cristais geralmente anédricos a subédricos (Hawthorne & Henry, 1999).

Devido a turmalina ser encontrada em uma gama de ambientes geológicos e muitos deles controlam a disponibilidade de boro, essencial para a formação do mineral. Exemplificando, a turmalina pode ser encontrado como mineral acessório em granitos (Neiva 1974, Pieczka & Kraczka 1988), pegmatitos (Jolliff *et al.*, 1986, Federico *et al.* 1998, Aurisicchio *et al.* 1999, Dutrow & Henry 2000), rochas metassedimentares em diversos graus metamórficos (Henry & Guidotti 1985; Henry & Dutrow 1992, Michailidis & Kassoli-Fournaraki 1994, Dutrow *et al.* 1999), rochas máficas que sofreram metamorfismo (Morgan & London 1987), rochas metaultramáficas (King & Kerrich 1989, Byerly & Palmer 1991, Challis *et al.* 1995, Michailidis *et al.* 1995), rochas metassedimentares calcárias (Povondra & Novak 1986), rochas meta-evaporíticas (Jiang *et al.* 1997) e também vulcânicas (Watanabe & Hasegawa, 1986).

O grande marco para o estudo de proveniência a partir de turmalinas veio pela proposição de Henry & Guidotti (1985) com um estudo petrogenético da turmalina que demonstrava variações sistemáticas na química da turmalina em

relação aos tipos de rocha. Eles usaram dois diagramas ternários representando os cátions comuns de turmalina Al, Fe, Mg e Ca, para desenvolver os diagramas ternários “ambientais” Al-Fe(tot)-Mg e Ca-Fe(tot)-Mg que definem os distintos ambientes ternários de Henry & Guidotti (Fig. 6). Os diagramas, embora refletem com acurácia um determinado número de rochas-fonte possíveis para a turmalina detrítica, sendo controlados por quatro cátions (Al, Fe, Mg e Ca).

Portanto, é inegável a possibilidade de formação da turmalina controlada por determinados ambientes geológicos e diferentemente da maioria dos minerais, a composição química da turmalina possibilita variadas possibilidades de substituição de elementos, tornando esse silicato de boro um excelente indicador petrogenético e de proveniência (Henry & Dutrow, 1992; Henry & Guidotti, 1985; Marschall et al., 2006; Remus *et al.*, 2008; Nie *et al.*, 2015; Van Hinsberg *et al.*, 2011).

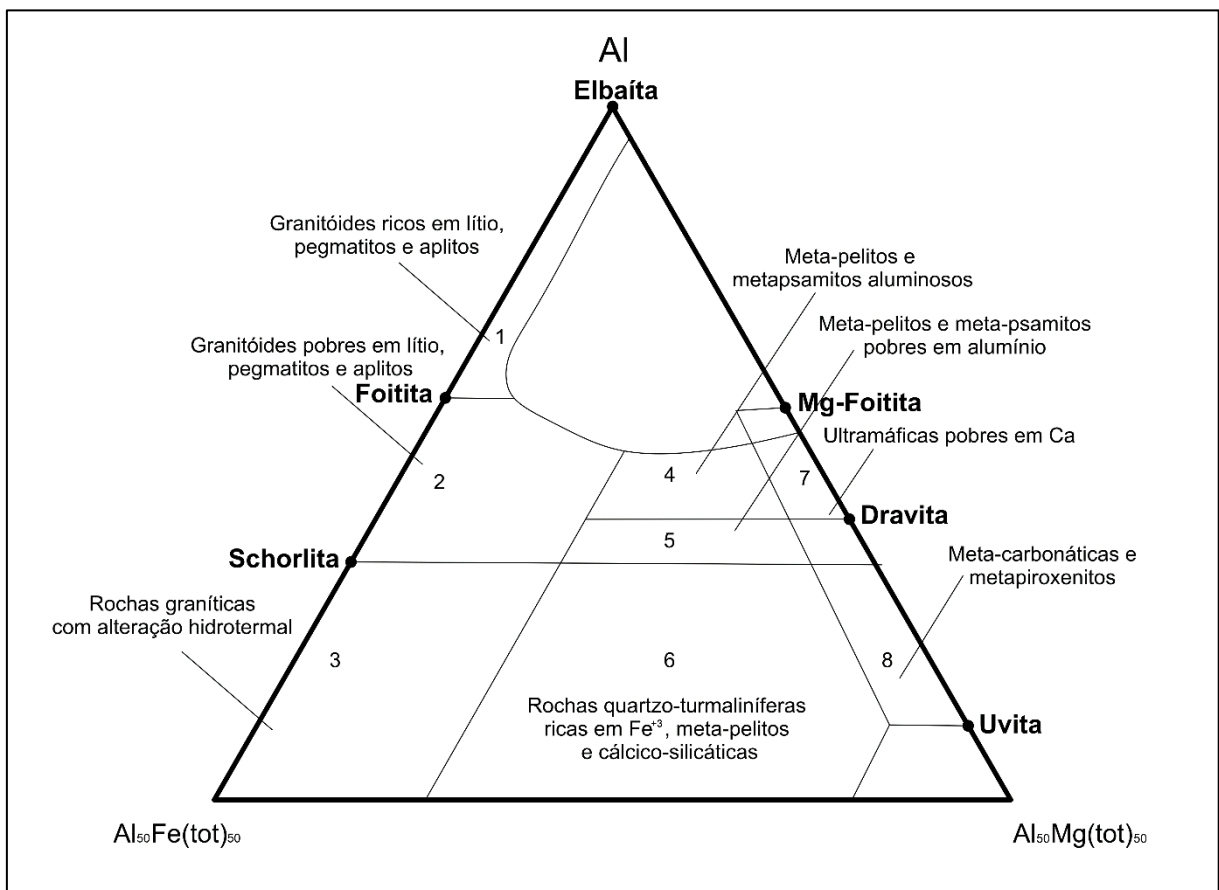


Figura 6. Diagrama triangular Al-Fe-Mg com os campos petrogenéticos e os diferentes tipos de turmalinas (Henry & Guidotti, 1985).

3.2 ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETR)

Os elementos terras raras (ETR) também podem ser utilizados como indicadores de proveniência sedimentar (McLennan, 1989) e demonstram alta confiabilidade e devido suas características resistem a processos que ocorrem na superfície da terra (Munksgaard *et al.*, 2003; Chavagnac *et al.*, 2005; Song & Choi, 2009; Dou *et al.*, 2010). Logo, a análise desses elementos em rochas sedimentares pode indicar características químicas, interações dos sedimentos com fluídos, e mecanismos de mobilidade de elementos em ambientes crustais. (McLennan, 1989; Li *et al.*, 2021).

Os ETR (ou REE em inglês) compõem os elementos: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu. Alguns trabalhos podem incluir Sc e Y, mas o presente trabalho não aborda estes dois últimos. Esses elementos ainda podem ser divididos em leves (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) e pesados (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu). Essa separação dos elementos ajuda em futuras análises de razões, pois esses grupos tendem a se enriquecer ou depletar a depender das condições em que são submetidos (Chakhmouradian & Wall, 2012).

De modo geral, os ETR possuem características e propriedades similares como por exemplo sua resistência ao fracionamento em ambientes supracrustais além de possuírem padrões e distribuição sendo pouco influenciados por intemperismo, transporte, sedimentação e diagênese, e ainda preservam informações sobre proveniência praticamente inalterado (Nesbitt, 1979, Jiang *et al.*, 2009; McLennan, 1989; Murray *et al.*, 1991; Nesbitt & Young, 1996; Nesbitt *et al.*, 1990; Taylor & McLennan, 1985).

Geralmente, ao analisar os ETR, os elementos são comparados e normalizados com o padrão de condrito (e.g. Xie *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2021) ou normalizados por folhelho australiano pós-arqueano (em inglês PAAS) de Taylor & McLennan (1985) (e.g. Gao & Wedepohl, 1995; Redivo *et al.*, 2019) Após a normalização, os valores obtidos de cada elemento são expostos em valores totais dos elementos que podem ser elucidados de diversas formas e as mais comuns serão listadas.

Cabe ressaltar que certas anomalias de ETR podem expressar condições restritas e, por vezes, mais de um fator pode influenciar os valores, que devem ser

comparados com literatura pertinente e então interpretados localmente. Apesar disso, existem razões que expressam uma interpretação praticamente uniforme.

Exemplificando, as razões REE fornecem algumas informações químicas, como a razão de elementos terras raras leves e pesados (em inglês $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$); a razões de δEu , δCe , que podem demonstrar quando plotados em diagramas se ocorrem anomalias nesses elementos. Também podem ser analisadas razões como de LREE/HREE, $(\text{La}/\text{Yb})_N$, $(\text{La}/\text{Sm})_N$ and $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ para observar grau de fracionamento nos sedimentos (Gallet *et al.*, 1996; Elderfeld *et al.*, 1990; Inguaggiato *et al.*, 2017; Benabdelkader *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2019).

As anomalias podem indicar processos específicos nas amostras analisadas e os padrões gerais dos ETR junto com os gráficos das razões podem demonstrar *trends*, que quando interpretados, apontam semelhanças ou diferenças para as áreas fontes (Fig. 7), além de algumas condições específicas que podem estar atuando nos sedimentos. Dessa forma, torna-se primordial os dados serem comparados em conjunto (McLennan, 1989).

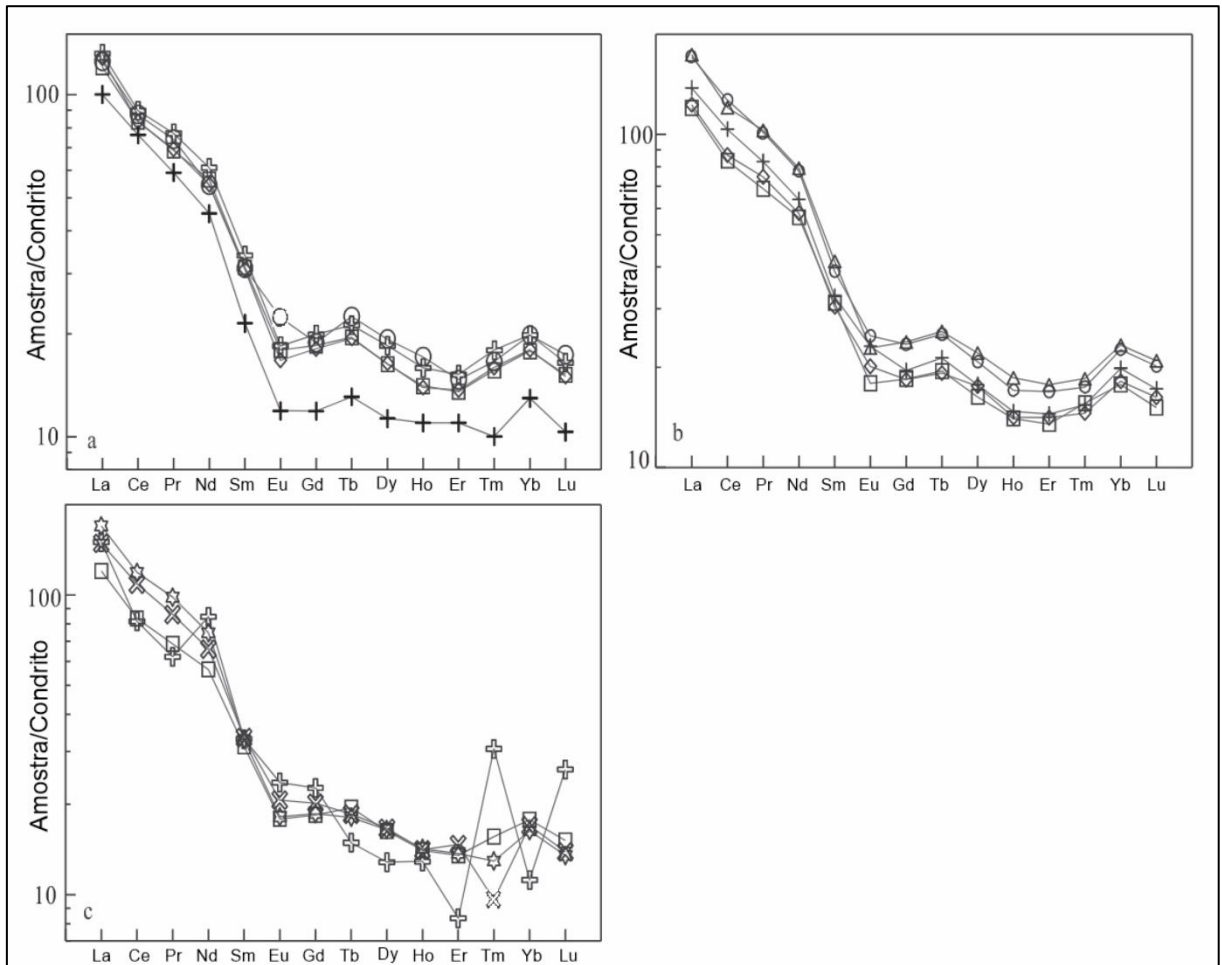


Figura 7. Exemplo de como são comparados os padrões de ETR. Os padrões de distribuição de ETR foram normalizados por condrito para depósitos de areia e poeira de diferentes localidades e foram interpretados como de proveniência similar (Xie & Guo, 2014).

CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA

4.1 AMOSTRAGEM

A metodologia aplicada abrange primeiramente um levantamento bibliográfico detalhado da área de estudo para melhor entender o contexto geológico e também identificar áreas estratégicas para coleta das amostras em contexto vulcano-sedimentar. Para isso, também foram analisadas imagens de satélite fornecidos pelo Google Earth ©, fotografias aéreas e então se iniciou a fase de campo.

O intuito pautou-se na coleta de sedimentos presentes entre os derrames vulcânicos, também chamados de *intertraps* e ainda, foram selecionados sedimentos presentes em feições denominadas geodos com sedimentos que são encontrados em cavidades de basaltos.

Vale destacar que a pesquisa abrange feições bastante específicas que ocorrem de modo restrito e de acordo com a disponibilidade de afloramentos na Bacia do Paraná. Entretanto, apesar da sutil concentração de pontos, a amostragem abrange desde o centro do estado do Rio Grande do Sul até a porção leste do estado, ao longo da borda atual da bacia, onde ocorre a interação vulcano-sedimentar. Logo, as porções estudadas podem ser divididas em A, B e C (ver Fig. 1).

4.2 PETROGRAFIA

Durante a análise petrográfica as rochas sedimentares foram descritas macroscopicamente e fotografados além da separação de sedimentos, para análises químicas posteriores. Além disso, foram confeccionadas lâminas petrográficas e as mesmas foram descritas em microscópio Leitz Laborluz 12 com lentes de aumento variadas utilizando luz natural e polarizada. As porções mais relevantes foram fotografadas para demonstrar minerais, texturas ou qualquer detalhe em nível microscópico.

Nessa fase da pesquisa, foi observado que além das já esperadas turmalinas detríticas nos sedimentos, observou-se o aparecimento de dois minerais junto com os sedimentos encontrados dentro dos geodos, que são uma mica detrítica e também zeolita na forma de cimento gerando uma zeolitização marcante em alguns deles. Esses dois minerais são igualmente importantes para a pesquisa e fundamentam o estudo

Dessa forma, conclui-se que esses minerais, dentro desse complexo contexto geológico, também poderiam fornecer contribuições importantes para a área de estudo. Por sua vez, além das análises de turmalinas que já eram esperadas nos sedimentos, também foram separadas seções em lâminas que continham mica e zeolita e também se coletou fragmentos de zeolitas para outras análises.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As amostras que compõem os geodos foram submetidas análise por técnicas de difração de raios-X (DRX) para melhor definição da composição mineralógica da rocha, especialmente para confirmar a presença de mica e zeolita. Assim, foram realizadas análises de difração de raios-X nos sedimentos presentes nos geodos como rocha total (RT).

O equipamento utilizado foi um difratômetro X Siemens (BRUKER AXS) D-5000 com goniômetro θ - θ e a radiação de $K\alpha$ em tubo de cobre nas condições de 40kV e 30 mA (radiação Cu $K\alpha$ = 1,54178 Angstrom) com monocromador curvado de grafite no feixe secundário. (radiação Cu $K\alpha$ = 1,54178 Angstrom). O intervalo angular analisado foi de 5 a 75° 2theta. As amostras foram analisadas a 0,05°/1s com fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e fenda de recepção de 0,2 mm e os resultados foram aplicados ao software DIFFRACplus tendo como resultado alguns difratogramas. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) do IGEO-UFRGS.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A fim de observar melhor as relações de contato, morfologia e características texturais em alta resolução e refinar a petrografia, análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas possibilitando observar o hábito a disposição das zeolitas. O método requer inicialmente a separação de fragmentos das rochas que são colados em porta amostras apropriadas para o equipamento e metalizados com ouro, para que ocorra uma boa condução de elétrons que garantem então as imagens que a análise fornece.

O procedimento foi realizado no Centro de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico da PUCRS (IDEIA), especificamente no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da Pontifícia Universidade Católica (PUC-RS) com um microscópio de varredura de Emissão de Campo, PHILIPS modelo XL30, (FEGSEM Inspect-F50).

4.5 ANÁLISES DE FRX E ETR

As análises de Fluorescência de Raios-X (FRX) e Elementos de Terras Raras (ETR) foram efetuadas em laboratório comercial visando obter elementos maiores, elementos traços, óxidos maiores e evidentemente os elementos terras raras dos sedimentos encontrados nos geodos. Como as análises foram feitas de modo particular a empresa forneceu apenas a metodologia simplificada.

A análise de Fluorescência de Raios-X foi realizada na empresa Geosol S.A. no polo do estado de Minas Gerais. As amostras foram desintegradas por fusão em uma máquina automática com tetraborato de lítio e o *pellet* fundido foi analisado por um espectrofotômetro de raios-X e os resultados obtidos em uma base natural.

A análise de Elementos de Terras Raras foi garantida pela decomposição de amostras através de digestão multiácida (HCl, HNO₃, HClO₄ e HF) para determinação de diferentes elementos. A interpretação da absorção atômica é aplicável apenas para amostras geoquímicas de rochas. Os silicatos estão dissolvidos e os minerais refratários sofreram decomposição parcial com abertura semi-total da análise.

Entre os elementos obtidos por análise de Fluorescência de Raios-X (FRX), os óxidos maiores foram os mais importantes, pois foram utilizados para medir o índice químico de alteração (em inglês CIA). O CIA é um dos índices mais aceitos e, relação ao intemperismo (Nesbitt & Young, 1984; Bahlburg, & Dobrzinski, 2015). Em relação aos elementos terras raras os padrões de distribuição foram normalizados tendo como base condrito seguindo os padrões de Boynton (1984).

4.6 PROCEDIMENTO ANALÍTICO EM TURMALINAS

As turmalinas detríticas presentes nos sedimentos requerem uma série de procedimentos para serem separadas dos demais sedimentos e minerais e somente depois serem analisados por microsonda eletrônica.

Inicialmente as amostras foram preparadas em laboratório para serem identificadas como sedimentos desagregados, e então são peneirados, lavados, passam por secagem em estufa, quarteamento, pesagem e separação da fração fina e muito fina, que são utilizadas para aquisição de minerais pesados.

Ocorre também a separação dos minerais pesados utilizando um líquido denso (bromofórmio, $\rho=2,89\text{g/cm}^3$) (Fig. 8), no qual os sedimentos acabam “flutuando” e os minerais pesados decantam podendo ser separados dos grãos mais leves (Mange & Maurer, 1992).

Após os mais pesados terem sido agrupados, agora chega o momento da retirada dos minerais magnéticos como magnetita com a utilização um ímã de mão. A fração menos magnética é colocada num separador isomagnético Frantz e a partir de diferentes intervalos de susceptibilidade magnética são agrupadas frações minerais de amperagens diversas. Posteriormente, escolhe-se a faixa de amperagem em que as turmalinas são posicionadas sendo levadas para coleta manual com a ajuda de uma lupa binocular.

Nessa fase, foram coletadas o maior número de turmalinas possíveis, pois quanto mais cristais de turmalinas, maior a confiabilidade nas contribuições das rochas fontes. Somente, após a separação exclusiva de turmalinas, que os grãos foram submetidos à análise por microsonda eletrônica.

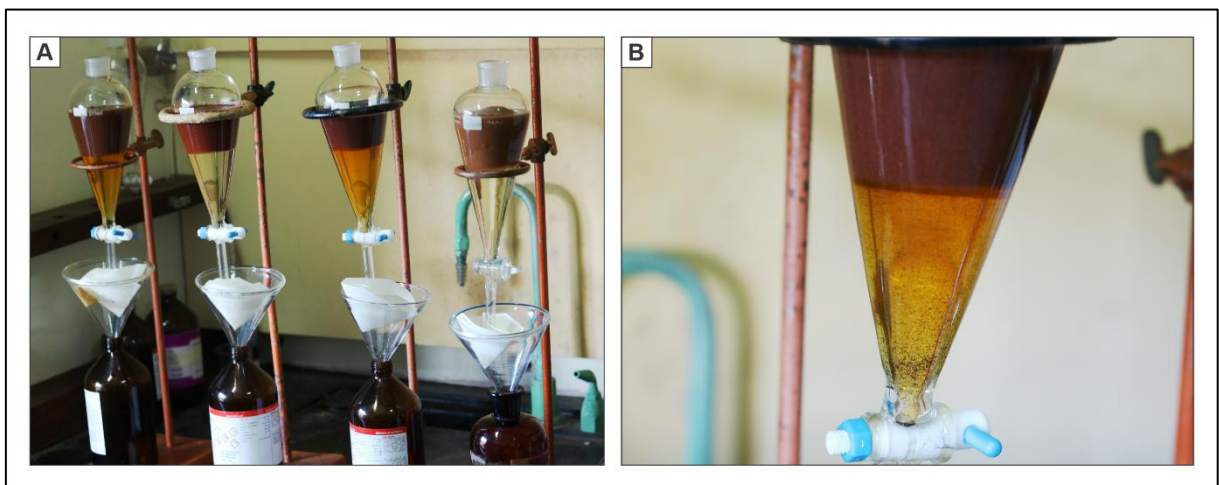


Figura 8. A- Método de separação dos minerais pesados utilizando líquido denso. B- Detalhe dos sedimentos “flutuando” e os minerais pesados decantando.

4.7 MICROSSONDA ELETRÔNICA

Foram separadas o montante de 628 pontos de composições de turmalinas em microsonda eletrônica, retirados de sedimentos das feições denominadas *intertraps* e geodos com sedimentos. As análises foram realizadas na cidade de Ouro Preto-MG no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMic) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), utilizando uma microsonda eletrônica JEOL JXA-8230 equipada com sistema dispersivo de cinco comprimentos de onda (WDS). As condições operacionais incluíram uma tensão de aceleração de 15 kV, corrente de feixe de 20 nA e tamanho de ponto 5 µm. O pacote de software JEOL EPMA Ver3.0.1.16 foi utilizado para calibração, correção de sobreposição e quantificação.

As turmalinas foram separadas de acordo com o diagrama de proveniência da turmalina Al-Fe-Mg da química da turmalina para o tipo de rocha (Henry & Guidotti., 1985) e foram agrupados simplificadaamente em: granito pobre em Li, metapelito/metapsamito, rochas cálcio-silicáticas e metapelitos, granito rico em Li e granitos hidrotermalmente alterados. Essa classificação apresenta-se melhor detalhada no manuscrito 2.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS OBTIDOS

5.1 SÍNTESE INTEGRATIVA DOS ARTIGOS

Na Bacia do Paraná, ao longo do contato entre as formações Botucatu e Serra Geral, ocorre uma série de feições de interação lava-sedimento. Dentro desse arcabouço, são estudados minerais presentes em duas feições denominadas de *intertraps* (vulcano-sedimentar) e geodos com sedimentos (sedimentar). Aqui, cabe ressaltar que os geodos são essencialmente preenchidos por sedimentos.

Essas duas feições são de interesse da pesquisa pois, parte desses pacotes sedimentares possuem granulometria que varia de silte, areia muito grossa a conglomerática e podem não ser necessariamente da Formação Botucatu, pois essa formação é conhecida por possuir fácies relativamente uniforme (areia fina a média). Além disso, a proveniência dos sedimentos dessas feições tem importância para o contexto geológico local.

Por conseguinte, ao perceber que esses sedimentos possuem litologias e faciologias diferentes das classicamente atribuídas à Formação Botucatu, os registros foram estudados e submetidos a metodologia já descrita e a tese vigente fundamenta-se principalmente no estudo de três minerais presentes nas feições em contexto de interação vulcano-sedimentar que compõem: a turmalina detrítica, mica detrítica e zeolita autigênica. Portanto, propõe-se 3 manuscritos abordando principalmente os respectivos minerais, análises químicas em rocha total e suas contribuições para a discussão da área e das feições estudadas.

O manuscrito 1 denominado “Mica in a sedimentary feature as evidence of humid conditions for a classic desert in Paraná Basin, southern Brazil” de autoria de Isaque C. Rodrigues, Ana M. P. Mizusaki, Cassiana R. L. Michelin, Glaucia N. Queiroga, Fernando R. Rios submetido na revista *Journal of South American Earth Sciences*, demonstra a presença de mica detrítica, especificamente biotita, em sedimentos estratificados que ocorrem na forma da feição sedimentar denominada geodos com sedimentos.

No decorrer do artigo, são expostas as análises realizadas tanto na mica quanto em rocha total, pois esse mineral não é comum em sedimentos de ambiente desértico, sugerindo que o mineral foi transportado por meio aquoso e depositado dentro desses espaços. A disposição desses sedimentos na forma de estratificação plano-paralela também corrobora que esse processo está sujeito ao *input* de água,

ocorrendo de modo relativamente espaçado no tempo, caso contrário, a preservação da horizontalidade das camadas não seria preservada.

Não obstante, os resultados dos sedimentos submetidos a análise de ETR indicam que em alguns geodos (pouco silicificados), a estratificação é preservada e ocorre oxidação de Ce, a qual provavelmente ocorreu devido a percolação de água, validando geoquimicamente a contribuição aquosa. Alguns geodos estão intensamente silicificados, nesses, ocorre a preservação relativa de Ce, sendo atribuída a essa intensa cimentação silicosa, impedindo a oxidação de Ce.

Apesar dessa diferença nos valores de Ce, essas feições possuem padrões gerais de ETR e índice químico de alteração (em inglês CIA) muito similares, indicando que possuem proveniência extremamente similar e que provavelmente foram depositadas sob condições químicas análogas. A diferença de Ce entre os geodos pouco silicificados e extremamente silicificados evidencia condições locais para os valores, influenciados pela presença de água e pela silicificação.

O manuscrito 2 é referido como “Tourmaline and REE analysis applied to sediments provenance in a volcano-sedimentary context, southern Brazil” com autoria de Isaque C. Rodrigues, Ana M. P. Mizusaki, Cassiana R. L. Michelin, Glaucia N. Queiroga, Fernando R. Rios e submetido na revista *Sedimentary Geology*. Esse artigo fundamenta-se a partir da utilização sistemática de centenas de turmalinas aliada à análise de ETR, a fim de abordar a proveniência não somente dos sedimentos em geodos, mas também dos sedimentos em *intertraps* distribuídos na borda atual da bacia, com amostragem desde o centro do estado (RS) até mais ao leste, onde essas feições aparecem.

Simplificadamente, o artigo demonstra que a região estudada possui duas contribuições principais e mais assertivas, devido ao grande volume de turmalinas nestes campos petrogenéticos de Henry & Guidotti (1985), a saber são meta-pelitos e meta-psamitos entre baixo e alto alumínio e contribuição de granitoides pobres em lítio que são atribuídos a algumas unidades do Escudo Sul-rio-grandense.

A área estudada é subdividida em regiões A, B, e C desde o centro do estado até mais ao leste respectivamente. Ocorre uma predominância de meta-pelitos e meta-psamitos na região A, enquanto que na região C ocorre prevalência de contribuições de granitoides, já a região B mostra-se como área de transição com contribuição tanto de meta-pelitos, meta-psamitos e granitoides.

Ainda, são utilizados dados de ETR e padrões de elementos para corroborar com proveniência e contribuir com análise geoquímica específica nas amostras. Algumas diferenças em algumas amostras levantam questionamento, se as mesmas de fato pertencem à Formação Botucatu, embora análises mais detalhadas e em relação a estratigrafia devam ser investigadas.

O manuscrito 3 intitulado “Zeolite associated with silicification in a volcano-sedimentary context, southern Brazil” com autoria de Isaque C. Rodrigues, Ana M. P. Mizusaki, Cassiana R. L. Michelin, Glaucia N. Queiroga, Fernando R. Rios submetido na revista *Journal of South American Earth Sciences*. O artigo aprofunda a composição da zeolita que aparece como cimento em alguns dos geodos, formando notáveis agregados na parte exterior e interior dessas feições.

A partir dos resultados, principalmente da microsonda eletrônica, foi constatada a presença de clinoptilolita, que nas condições em que ocorre, foi atribuída como de baixa temperatura. O estudo dessa zeolita está associada a silicificação que ajuda na interpretação e entendimento sobre essa feição sedimentar (geodos com sedimentos).

Embora os geodos com sedimentos ocorram em contexto vulcano-sedimentar, ao melhor estudá-los, podem ser melhor classificados como feições pós-magmáticas e a clinoptilolita agrega na evolução dessa feição, pois é formada a partir da alteração das rochas hospedeiras vulcânicas, nas quais ocorrem a remobilização de sílica e precipitação tanto na forma de silicificação quanto de zeolitização no interior dos geodos com sedimentos.

Como essa feição está em um contexto de alteração de rochas vulcânicas e intenso fraturamento que propicia a formação e deposição dentro dos geodos, um modelo de formação também é sugerido para esse contexto.

5.2 CARTA DE SUBMISSÃO - ARTIGO 1

This is an automated message.

To: Journal of South American Earth Sciences
Mica in a sedimentary feature as evidence of humid conditions for a classic desert in Paraná Basin, southern Brazil.

Dear Mr Rodrigues,

We have received the above referenced manuscript you submitted to Journal of South American Earth Sciences. It has been assigned the following manuscript number: SAMES-D-23-00095.

To track the status of your manuscript, please log in as an author at <https://www.editorialmanager.com/sames/>, and navigate to the "Submissions Being Processed" folder.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,
Journal of South American Earth Sciences

More information and support

You will find information relevant for you as an author on Elsevier's Author Hub: <https://www.elsevier.com/authors>

FAQ: How can I reset a forgotten password?

https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28452/supporthub/publishing/

For further assistance, please visit our customer service site: <https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>

Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about Editorial Manager via interactive tutorials. You can also talk 24/7 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email

5.3 ARTIGO 1

Title: Mica in a sedimentary feature as evidence of humid conditions for a classic desert in Paraná Basin, southern Brazil.

Authors: Isaque C. Rodrigues¹, Ana M. P. Mizusaki¹, Glaucia N. Queiroga³, Cassiana R. L. Michelin², Fernando R. Rios¹

¹Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências -PPGGEO- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500; 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil.

²Instituto de Geociências, Departamento de Mineralogia e Petrologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500; 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil.

³Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro s/n – Bauxita Ouro Preto - 35400-000- Ouro Preto, Minas Gerais.

ABSTRACT

In Paraná Basin, oriented mica appears into horizontal layered fine sediments feature defined as geodes with sediments. Mica is identified as biotite in a volcano-sedimentary context of Botucatu and Serra Geral formations. Throughout the accomplishment of multiple analyses such as petrography, rock chemical evaluation, Rare Earth Elements (REE) values and also the Chemical Index of Alteration (CIA) some contributions for local paleoenvironment and paleoweathering for the classic Botucatu paleodesert is proposed. Since biotite is not regular in sediments of a desert environment, the mica presence suggests that it was transported by aqueous input and deposited within the provided spaces. The arrangement of these sediments as planar cross-stratification also confirms that this process is water dependent, otherwise the preservation of the layers' horizontality would not be preserved. The REE results of negative Ce anomaly in some features, geochemically implies the contribution of water column during deposition. Some geodes are intensely silicified, and in these, there is a relative preservation of Ce attributed to an intense siliceous cementation, avoiding the oxidation of Ce. Despite some differences in Ce values, these features hold similar REE patterns and CIA values indicating similar provenance for the geodes' sediments and they

were probably deposited under similar chemical conditions. The Ce difference between the slightly silicified and intensely silicified geodes shows local conditions for the values, influenced by the presence of water presence and silicification.

Keywords: Biotite, paleoweathering, paleoenvironment

1. Introduction

Paleoenvironment and paleoweathering can be analyzed by many approaches but mainly through facies analysis of sedimentary successions that united with geochemical data comprise a powerful tool to understand paleo conditions (Velde, 1995; Meunier, 2005; Pellenard and Deconinck, 2006; Schnyder et al., 2006; Raucsik and Varga, 2008; Ghosh and Sarkar, 2013; Raigemborn et al., 2014; Okon and Ojong, 2019).

Herein, some analyses were performed such as petrography, rock chemical evaluation, Rare Earth Elements (REE) values and also the Chemical Index of Alteration (CIA) which is a supportive proxy. The analyses support the better understanding of paleo-conditions and CIA quantitatively evaluate weathering history recorded in sediments and sedimentary rocks.

The geological context of the study area is set at Paraná Basin and two formations from the Basin will be approached: Botucatu Formation which holds aeolian sandstones and Serra Geral Formation that comprehends volcanic flows. During Cretaceous lava spread of Serra Geral over the sedimentary content of Botucatu forming a variety of volcano-sedimentary features (Michelin, 2007; Petry et al., 2007; Waichel et al., 2007; Arioli et al., 2008; Holz et al., 2008; Perinotto et al., 2008; Waichel et al., 2008; Machado et al., 2009; Michelin, 2014; Rios et al., 2018).

In this regard, volcano-sedimentary features are generally described as vulcanoclastic breccias, sedimentary breccias, sandstone dykes, intertraps and siliceous geodes (agate and microcrystalline quartz) filled by sediments (Michelin, 2014; Rios et al., 2018). The features found in the study area includes sediment dykes, geodes totally filled by sediments with layered fine sediments (siltstone to fine sandstone). These geodes of sediments are deposited into the cavities of a volcanic host rock and as a novelty, the geodes with sediments also include oriented mica.

Since, Botucatu Formation is well-studied and broadly defined as aeolian desertic paleoenvironment (Almeida 1954; Bigarella and Salamuni, 1967; Scherer, 1998; Scherer,

2000; Scherer, 2002; Scherer and Lavina, 2006; Leonardi et al., 2007) the occurrence of oriented mica in a fine fraction rock as aforementioned, combined with geochemical analyses, demonstrate the water input for the desert of Botucatu in this region is evident.

Therefore, through petrography and analytical results some humid contribution for the study area is proposed. Moreover, a detailed geological reconstruction is illustrated for the volcano-sedimentary context to detail the area evolution.

2. Geological Setting

Paraná Basin is a paleozoic sedimentary basin of South American Platform (Fig. 1) and comprises around 1,6 million km² (Northfleet et al., 1969). Its age ranges from Paleozoic to Mesozoic (460 to 65 Ma, Late Ordovician – Late Cretaceous) (Milani et al., 2007). The basin filling includes sedimentary and volcanic rocks of 7,000 m depth in the depocenter and it is subdivided into 6 second-order supersequences: Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, Gondwana II, Gondwana III and Bauru (Fig. 2) (Milani et al., 2007).

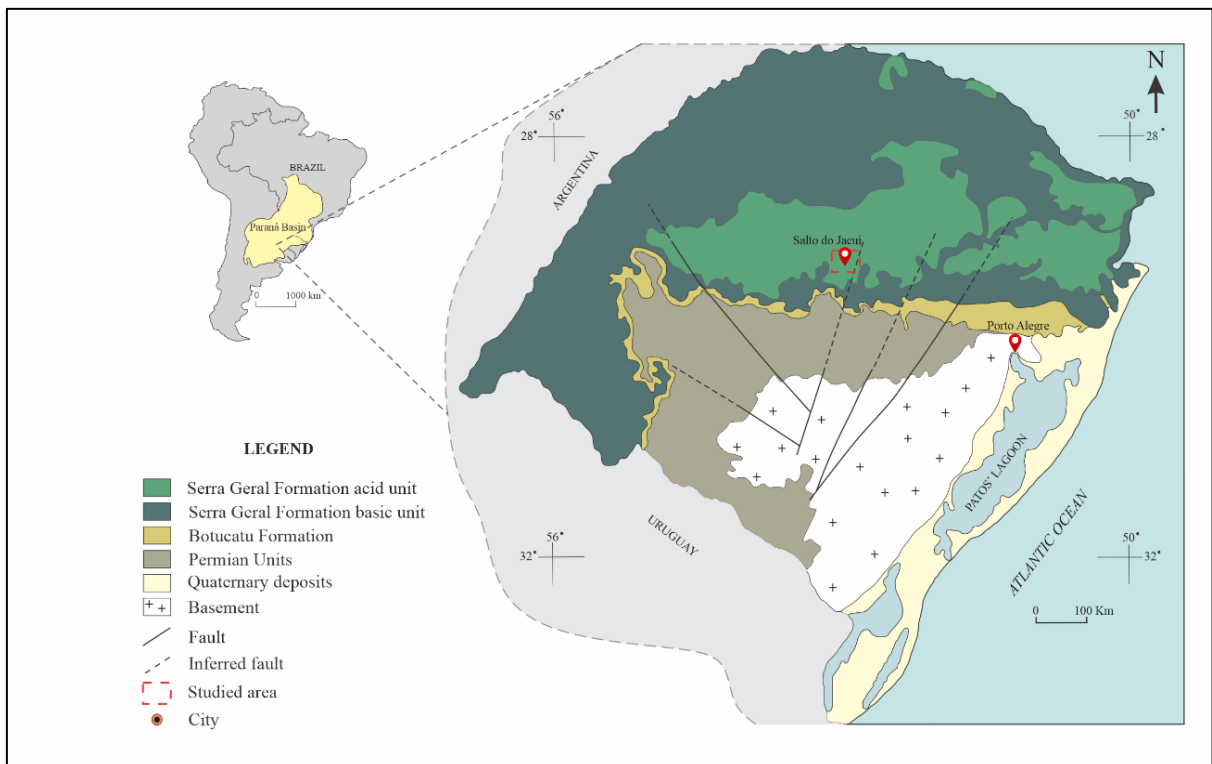


Figure 1. Geological simplified map of Paraná Basin in Southern Brazil with the highlighted study area (Modified from Milani 2004).

The study area is located at Salto do Jacuí Mining District (SJMD) which is part of the Paraná Basin, in southern Brazil. The SJMD covers 250 km² mainly included at Salto do Jacuí city and it is known by the high amount of agate extraction (Santos et al., 1998). As part of Paraná Basin SJMD exposes interaction between Botucatu and Serra Geral Formations (Michelin, 2014).

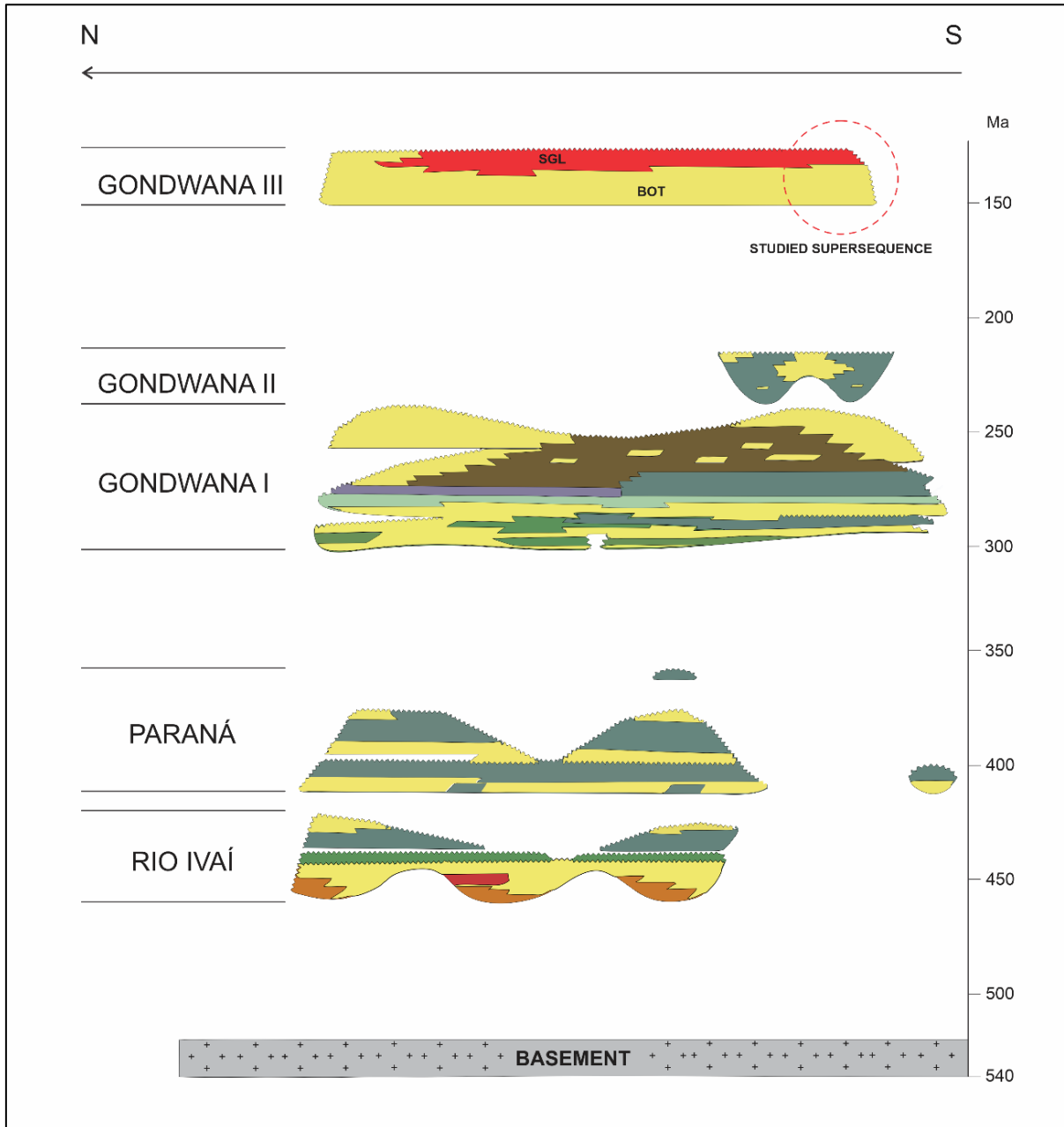


Figure 2. Paraná a Basin stratigraphic supersequences and the studied supersequence portion highlighted. (Modified from Milani et al., 2007).

The break-up of Gondwana and the opening of the South Atlantic is associated to volcanic flow succession over desertic sedimentary deposits in Cretaceous (Milani 1997; Zeffass, 2003). Sedimentary content is from Botucatu Formation and the volcanic rocks

belongs to Serra Geral Formation including basic and acid flows (Melfi et al., 1988; Nardy et al., 2008).

Moreover, Botucatu Formation comprises a huge erg, characterized by large cross-stratification (1-30m) and it is interpreted as residual deposits of wind dunes. Botucatu thickness is quite variable, probably due to the preservation of the paleo-morphology of dunes, reaching up to 100 m thick. In general, the register composes reddish to pink quartz sandstones, fine to medium granulometry and rounded grains with a matte aspect (Almeida 1954; Biagarella, 1979; Biagarella and Salamuni, 1961; Scherer, 1998; Scherer, 2000; Scherer, 2002; Scherer and Lavina, 2006).

At the moment the volcanic flows encounter the aeolian sandstones some interaction features are formed (Milani 1997; Michelin, 2014; Rios et al., 2018). Briefly, these interaction features include breccias, sediment dikes, fractures filled by sediments. In order to better understand how the volcanic and sedimentary successions interact, these features will be detailed below.

3. Volcano-sedimentary Interaction

Interaction features between lava and sediments are commonly reported in desertic environments including in Paraná Basin (Scherer, 2002; Petry, 2006; Waichel et al., 2006; Petry et al., 2007; Waichel et al., 2007; Arioli et al., 2008; Holz et al., 2008; Luchetti et al., 2014; Michelin, 2014; Rios et al., 2018). In turn, volcanic-sedimentary interaction features are originated by the covering or contact of lava flow over sediments that may be consolidated or unconsolidated, water saturated or unsaturated.

Inside Paraná Basin context, the cretaceous magmatism as Serra Geral Formation exposes thick register of basic, acidic flows (smaller amount) and also intrusive bodies. The magmatic flows covered active eolian dunes related to Botucatu Formation and along the contact between these units, volcano-sedimentary interaction features are persistent due to the great extension and volume of the magmatic event, which appear at different portions of the Basin (Petry, 2006; Waichel et al., 2006; Michelin, 2007; Petry et al., 2007; Waichel et al., 2008; Rios et al., 2018).

As a result, volcano-sedimentary interaction generates a variety of features, such as: vulcanoclastic breccias, sedimentary breccias, sandstone dykes, geodes filled by sediments and fractures filled by sediments.

Igneous conditions appear simultaneously with the sedimentary deposition, hence interaction properties are influenced in terms of igneous settings such as lava composition,

temperature, flow velocity, volatile content and igneous body emplacement (intrusive or subaerial). While the sedimentary conditions include granulometry, compaction degree, sorting, porosity, permeability, composition and water degree saturation (Busby-Spera and White, 1987; Jerram and Stollhofen, 2002; Skilling et al., 2002; Squire and McPhie, 2002; Zimanowski and Büttner, 2002; Petry et al., 2007; Waichel et al., 2007; Hole et al., 2013).

4. Methodology

In order to proceed the work, the area was identified and studied in literature, maps and previous information about the current area. Subsequently, during the fieldwork samples were collected from strategic points to embrace the appropriate amount of the volcano-sedimentary features, focusing on mica and submit it and the whole rock to a variety of chemical analyses.

4.1. Petrography

Salto do Jacuí Mining District was selected since the volcano-sedimentary interaction is pronounced according to literature however, discreet papers have described mica content in this context (Waichel et al., 2007; Michelin, 2014). The outcrops were examined to find mica fragments in volcano-sedimentary interaction and despite the difficulty to find them, the best samples were collected especially the ones where the mica was noticeable.

Petrography study defines the minerals, textures, structures, the overall lithological characteristics and through macroscopy and microscopy the rocks were identified and also photographed. Moreover, micro features were identified by thin sections to obtain information of mineralogical composition, granulometry, lithology and texture.

4.2. X-ray diffraction

The mineralogical characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD) and diffractograms were acquired at X-ray Diffractometry Laboratory of Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), using a D-5000 diffractometer - Siemens (BRUKER-AXS), equipped with a curved graphite monochromator in the secondary beam operating at 40 kV/ 30 mA (Cu K α radiation = 1,54178 Å). It was used in the whole rock analysis the angular range from 2 to 72° 2 θ , scan speed of 0.02°/1s with divergence and anti-scattering slits of 1°- and 0.2-mm receiving slit in the detector.

4.3. Electron Microprobe analysis

Electron microprobe analyses (EPMA) were undertaken at Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Laboratory of Microscopy and Microanalysis using a JEOL JXA-8230 microprobe, equipped with five wavelength dispersive spectrometers (WDS). The mica fragments were analyzed in spots to verify their oxide composition. Analytical procedures followed methodology established at UFOP. Operating conditions were 15 kV accelerating voltage, 20 nA beam current and 5 μm beam diameter.

4.4. X-Ray Fluorescence and Rare Earth Elements analysis

X-Ray Fluorescence analysis was undertaken at Geosol company in Minas Gerais State. Samples were disintegrated by melting in an automatic machine with lithium tetraborate and the molten pellet was analyzed by an X-Ray spectrophotometer and the results taken on a natural basis.

Rare Earth Elements analysis was accomplished by decomposition of samples through multi-acid digestion (HCl, HNO₃, HClO₄ and HF) for determination of different elements. Atomic absorption interpretation is applicable only for geochemical rock samples. Silicates are dissolved and refractory minerals have undergone partial decomposition with semi-full opening of the analysis.

5. Results

The study area includes volcano-sedimentary features such as sediments dykes, geodes with sediments, and fractures filled by sediments, however mica is visually noticed in the geodes with sediments described below.

5.1. Petrography

The volcanic flows include sediments inside mega vesicles or cavities. The volcanic host rock is a light gray to reddish color basalt with very fine to fine granulation, composed of plagioclase, clinopyroxene and opaques. There are vesicles mainly filled by zeolites and intense fracturing (Fig. 3). Besides the vesicles, the basalt holds cavities (~10 to 50 cm in diameter) which can be filled by silica, silica and sediments or totally filled with sediments. The region with vesicles and cavities is mostly in the upper portion of the volcanic rock.

The sediments inside the cavities are mainly as reddish siltstone to fine sandstone with layered stratification forming the geodes with sediments feature. These geodes are rounded

and intercepted by fractures filled by sediments (Fig. 3a) that sometimes are connected to other geodes. Henceforward, the sedimentary register will be named as geode with sediments (GS) in order to better characterize them. The geodes with sediments can be divided as very silicified (VGS) and slightly silicified (SGS). Generally, the VGS are smaller (~10 to 20 cm in diameter) present irregular horizontal stratification and intense silicification and zeolitization that covers even the outer part of the geodes with sediments (Fig 3b). The SGS are bigger (~20 to 50 cm in diameter) and show regular planar stratification but visually less silicification.

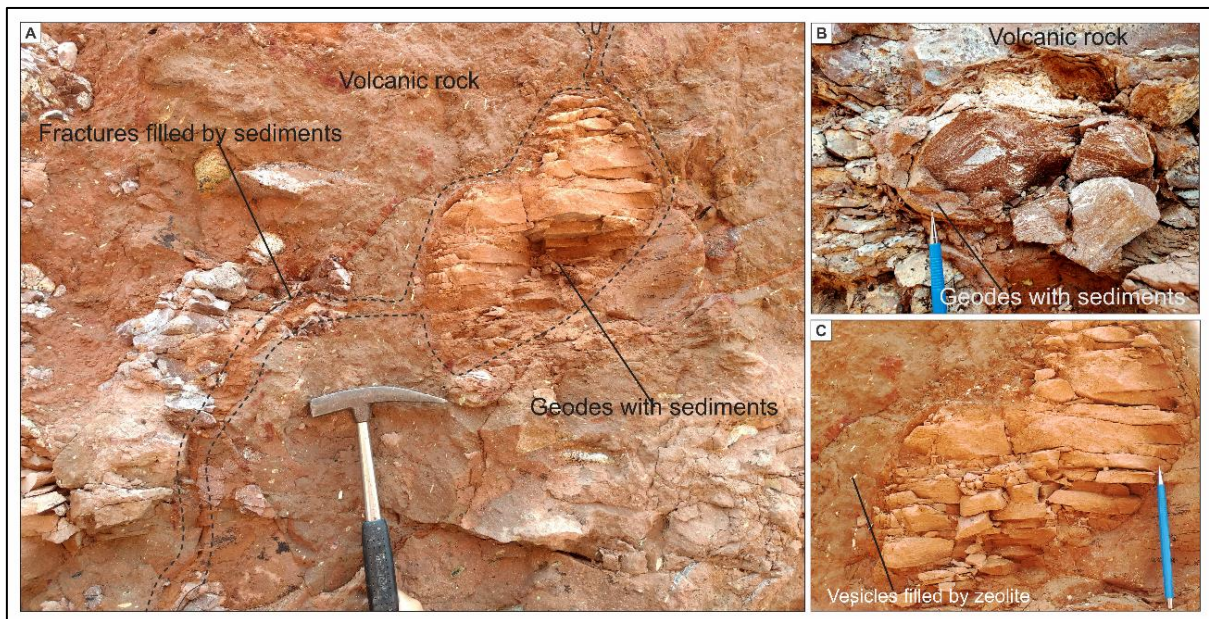


Figure 3. Sedimentary features. A- Siltstone to fine sandstone defined as slightly silicified geode with sediments (SGS) with oriented mica. B- Very silicified geode with sediments (VGS). C- Geode with sediments exposing a planar stratification surrounded by a basalt host rock. Note the vesicles filled by zeolite.

Microscopically, the fragments of mica appear predominantly in the SGS (Fig. 4a). The VGS is composed of quartz-feldspar oxidated siltstone to fine sandstone and mica here is small (~30 μm in diameter) and rarely appear and are cemented by a well-developed zeolite filling micro caves and spaces. The SGS is generally oxidated quartz-feldspar and the fraction is fine siltstone to fine sandstone. Grains are subangular and cemented by quartz. Mica in the SGS is bigger (~75 -250 μm in diameter), oriented and well distributed through the siltstone layers. They show brown to red colors, the most of mica is orientated and sometimes as dispersed aggregates.

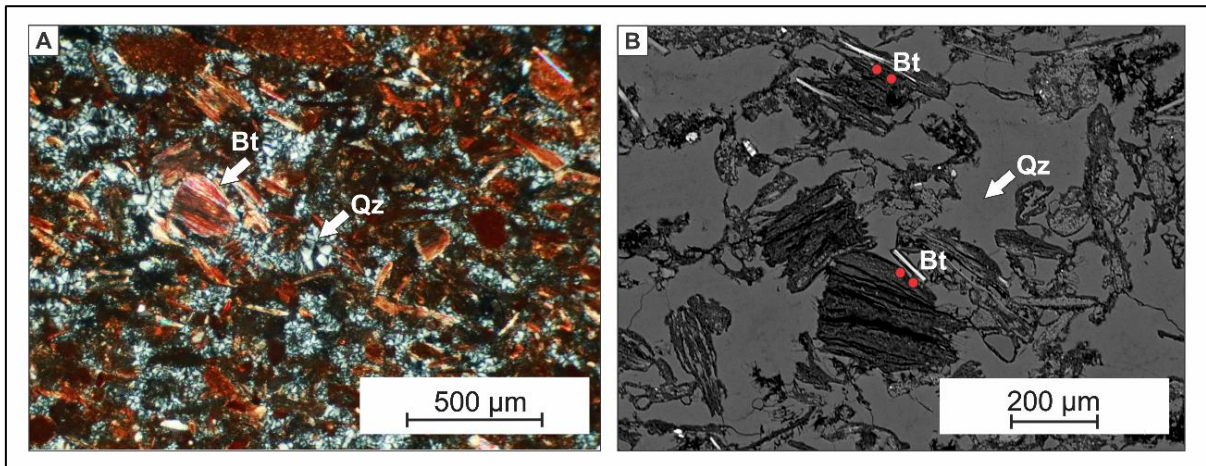


Figure 4. Mica identified under microscopy and Electron Microprobe respectively. A- Subangular oriented Biotite immersed by silicification. B-The 4 points comprising biotite composition. Qz- quartz; Bt- biotite.

5.2. X-ray diffraction and Electron Microprobe analysis

Since the rocks are silicified and impregnated by iron oxide, X-ray diffraction and Electron Microprobe analysis were performed. The XRD and Microprobe were a complementary analysis to support petrography and confirm the presence of mica and zeolite.

XRD showed for both features presence of biotite (Bt), Quartz (Qz) and Zeolite (Zeo). SGS shows a high peak for Bt and Qtz and minor for Zeo (Fig. 5a) while in VGS exposes high peak of Zeo and Bt (Fig. 5b). When it comes to Electron Microprobe analysis, 43 points were plotted in the samples, however due to the silicification, composition was masked in many points with high SiO₂ (~38 – 60%). Nonetheless, 4 points showed elements under the standard composition of Biotite (Fig. 4b)

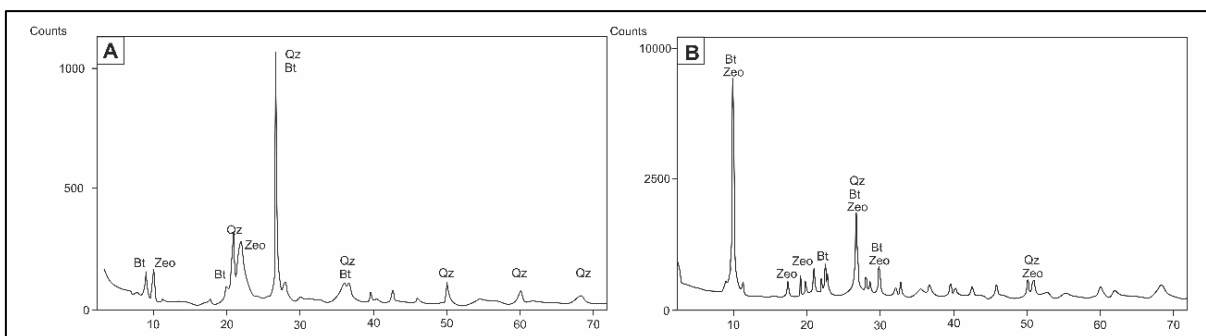


Figure 5. X-Ray diffractograms. A- Slightly silicified geode with sediments (SGS) showing biotite and quartz pike. B- Very silicified geode of sediment (VGS) with zeolite and biotite major pikes. Qz- quartz; Bt- biotite; Zeo- zeolite.

5.3. X-ray fluorescence and Rare Earth Elements analysis

In order to analyze the major oxides X-ray fluorescence analysis (XRF) was performed and the entire data are given in table 1. Using whole-rock geochemical data of major element oxides the Chemical Index of Alteration (CIA) can be achieved. CIA the most accepted of available weathering indexes (Nesbitt and Young, 1984; Bahlburg and Dobrzinski, 2015). Weathering quantitative estimations in fine-grained and coarse-grained rocks are possible using whole-rock geochemical data to calculate geochemical weathering proxies (Bahlburg and Dobrzinski, 2015).

Major Oxides	SGS	VGS
SiO ₂	81.1	83.5
Al ₂ O ₃	7.52	5.94
Fe ₂ O ₃	3.29	2.70
CaO	0.55	0.68
MgO	1.28	0.82
TiO ₂	0.46	0.37
P ₂ O ₅	0.05	0.05
Na ₂ O	0.67	0.61
K ₂ O	1.89	1.55
MnO	0.05	0.09
LOI	3.05	3.08

Table 1. XRF Major Oxides composition of the slight silicified geodes with sediments (SGS) and very silicified geodes with sediments (VGS).

As a result, the sedimentary content was analyzed by XRF to obtain major oxides values and they were applied to CIA equation (Nesbitt and Young, 1984):

$$CIA = \left(\frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + Na_2O + K_2O + CaO^*} \right) \times 100$$

The major element oxides are given in molecular proportions and CaO* represents the CaO content of silicate minerals only (Fedo et al. 1995). The potential presence of clastic carbonate grains or of carbonate cement in the sedimentary rocks must be considered because they may mislead interpretation due to the high amount of Ca from non-silicate minerals. However, any kind of these were detected by the previews analysis. Therefore, SGS includes 7.52 % of Al₂O₃, 0.67% of Na₂O, 1.89% of K₂O and 0.55% of CaO* while VGS is composed by 5.94 % of Al₂O₃, 0.61% of Na₂O, 1.55% of K₂O and 0.68% of CaO*.

Accordingly, systematic progression of minerals alteration can be incipient (CIA = 50–60), intermediate (CIA = 60–80) or extreme (CIA > 80) chemical weathering (Fedo et al.,

1995). In this sense, the very silicified geodes with sediments reach 67.65 and the slightly silicified geodes with sediments CIA holds 70.74 values (Fig. 6a).

The REE results were normalized by chondrite values following Boynton (1984). In this case, fractionation indicates processes during deposition that may contribute to better understand paleoweathering and chemical changes (Ma et al., 2011; da Silva et al., 2018; Feitosa et al., 2020).

The REE values are showed at table 2 and after set them in the REE graph, in general, both show similar trends for light and heavy elements. Nevertheless, a negative Ce anomaly is remarkable in the slightly silicified geodes with sediment (SGS) and a slight positive Ce anomaly for the very silicified geodes with sediments (VGS) is visible, meanwhile both display an Eu negative anomaly (Fig. 06b).

Element ppm	SGS	VGS
La	29.6	32.4
Ce	30.9	73.7
Pr	6.3	7.85
Nd	23.8	27.9
Sm	5	6.1
Eu	1.15	1.16
Gd	5.34	6.8
Tb	0.84	1.02
Dy	5.48	6.73
Ho	1.15	1.39
Er	3.23	4.1
Tm	0.47	0.55
Yb	2.9	3.5
Lu	0.39	0.5

Table 2. Rare Earth elements concentrations the slight silicified geodes with sediments (SGS) and very silicified geodes with sediments (VGS).

6. Discussion

Deserts are areas in which evaporation rates critically surpass precipitation rates, so generally minerals have low or no water to interact with (Glennie, 1987; Boggs, 2012). In this framework, Paraná Basin exposes Botucatu Formation classically described as aeolian sandstones, represented by large-scale sets of cross-strata and interpreted as aeolian dune

deposits (Almeida, 1954; Bigarella and Salamuni, 1961; Scherer, 1998; Scherer, 2000, 2002; Scherer and Lavina, 2006). Botucatu Ichnofauna supports the idea of a desertic paleoenvironment (Leonardi et al., 2007), it is considered a dry-aeolian system (Havholm and Kocurek, 1994) and a recent study has described some water input on the edge of the desert (Manes et al., 2021).

Nevertheless, DSMJ samples expose some different characteristics from bibliography described so far in terms of mica presence. Scarce studies have approached the meaning of mica in the aeolian deposits interacting with lava flows in Paraná Basin. Waichel et al. (2007) have cited random orientated mica plates (biotite) also in siltstone which is part of the interaction with Serra Geral Formation Paraná Basalts. The mica origin was avoided but its random orientation was understood as fluidization in the host sediment.

Michelin (2014) has cited oriented mica in siltstone at the same area of the study herein at Salto do Jacuí where volcano-sedimentary interaction is plentiful. In this case, mica content was interpreted as indication of water input. In both cases mica is described and interpreted using petrography, field interpretation but geochemical analysis is imperative to clarify mica composition and better understand its formation.

Consequently, XRD analysis was performed and a biotite pike was suggested. In order to ensure the mica composition 43 points were analyzed in Electron Microprobe and only 4 turned out as biotite while the majority of composition points were enriched in SiO₂ (around 60%), which is attributed to the silicification.

Despite the difficulty to achieve a reasonable value for biotite composition, the points include SiO₂ (~36.15 %), AlO₂ (~16.26%), MgO (~10.91%), FeO (~17.08%) and F (~1.02%). This composition is inside of biotite parameters with some enrichment in FeO. This is related to the red-beds that Botucatu deposits represent (Linol et al., 2015) which is related to the oxygen presence and chemical reactions in post Pre-Cambrian sandstones and siltstones, usually recognized by the iron oxide.

Biotite is uncommon to be present in desertic environment or even oriented, hence this process requires a water input. The classic Botucatu desert description is not yet reasonable to explain the presence of orientated mica which also goes along with parallel lamination. Therefore, a sketch is proposed to improve the explanation of how mica took place in a vulcano-sedimentary context in Figure 6 described below.

To begin with (Fig. 6a), lava flows spread over a substrate generating a thick succession of magmatic fluid that later on crystalize into a solid rock (Fig. 6b). After that, the volcanic rock layer is exposed to weathering and erosion breaking it into fragments, blocks and pieces once basalts are easily favorable to physical and chemical alteration (Fig. 6c).

In this context, when lava flows from Serra Geral were spread in Cretaceous, aeolian action, sand and dunes migration were still active and desert reworking of the volcanic rocks underneath also embraces the fragments above-mentioned (Fig. 6d). This idea is confirmed in literature by aeolian dunes morphology preserved by lava floods (Almeida, 1954; Scherer, 1998) and also restricted area aeolian deposits intercalated with volcanic rocks, imply that desertic conditions continued during volcanism (Scherer, 1998; Milani et al., 1999). Hence, the desert features increase forming dunes and stratification (Fig. 6e).

As the biotite is presumed to be transported by subaqueous flow, the volcanic action still interacts with the sedimentary packages and in an ideal model, when lava encounter the sediments features and water bodies may form volcano-sedimentary features (Fig. 6f).

After the volcanic flows decrease temperature and some features were formed (Fig. 6g), some small round cavities may be formed by degassing processes. The most accepted theory is that due to the accumulation of bubbles during the lava cooling (Hausman, 1966; Self et al., 1996). The cooling of the volcanic rocks likewise leads to fractures while more sediment input from Botucatu Formation is still active.

The sedimentary content is made of sandstone or siltstone and presence of fractures contributes to a permeable and porous system. The meteoric water transports the sediments through the fractures into the cavities generating the lamination. A peraluminous source bearing mica may be near and was eroded and transported together with the sediment and then deposited in the caves forming SGS and VGS features (Fig. 6h).

Moreover, silicification remains as one of the latest processes to conclude the interactions of the area. In turn, the volcanic flows composition is the key to understanding. Michelin (2014) attributes acid contribution for agate formation in the volcano-sedimentary features as a possible silica source for the mineralization and water input either from meteoric water or groundwater and they contribute to the chemical processes.

Consequently, when the silica fluid migrates through fractures and the permeable and porous volcano-sedimentary system (Fig. 6i). As consequence, the fluid precipitation and crystallization of siliceous phases in the SGS features is very intense generating the irregular lamination which is attributed to the crystallization and growth of silica after the sediment's deposition.

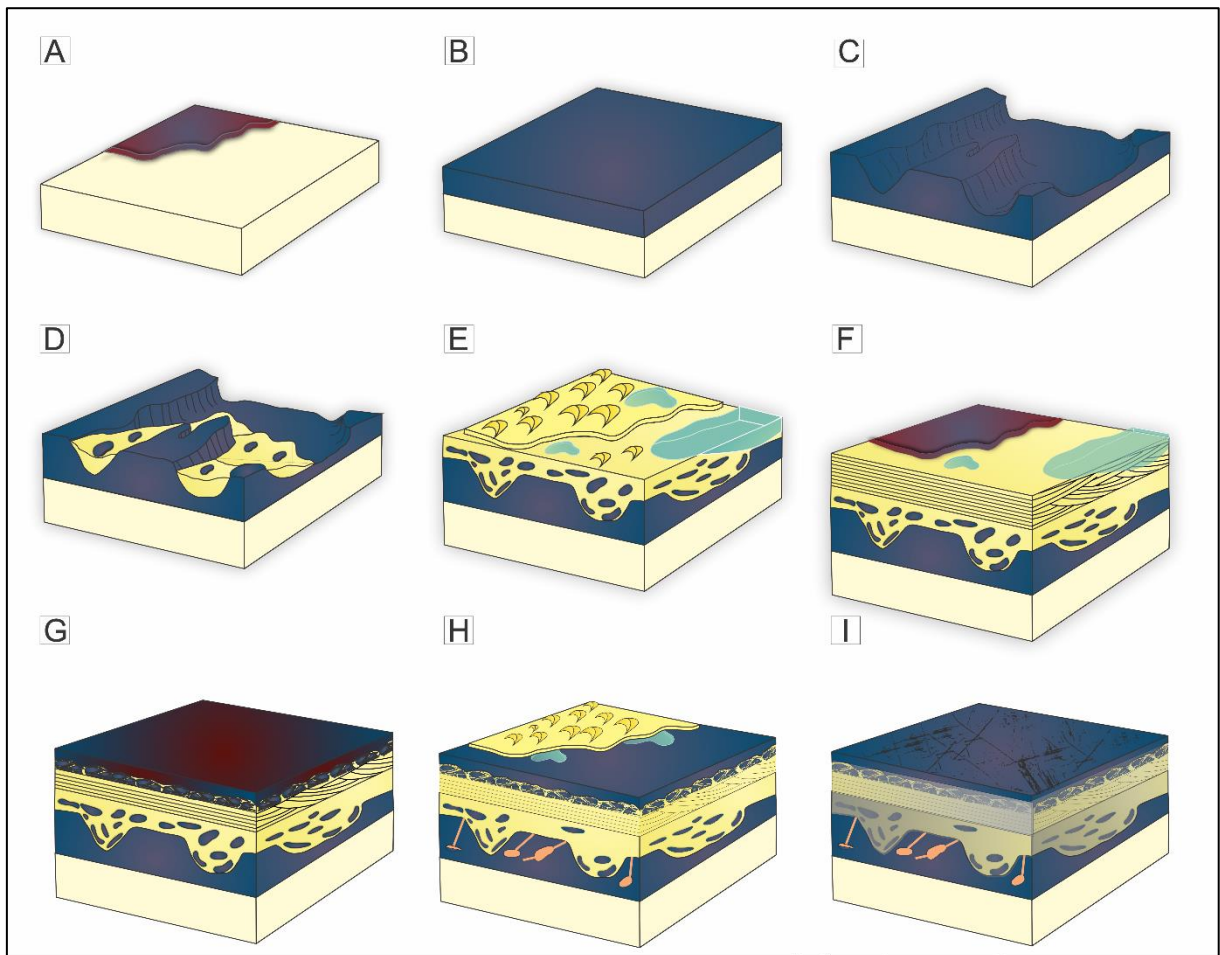


Figure 6. Geological reconstruction proposed for the vulcano-sedimentary environment. A- Lava flows spread over a sedimentary substrate. B- A thick succession of magmatic fluid crystalized as solid rock. C- Volcanic rock exposed to weathering and erosion. D- Sediments and active dunes reworks underneath volcanic rocks, embracing their fragments. E- Sediments input enhance dunes and stratification of the desert. F- Lava encounter the sediments and local water bodies may be present. G- Volcanic flows decrease temperature and forming vulcano-sedimentary features and some cavities may be formed by degassing processes. H- Sediments can be deposited into the cavities through factures forming SGS and VGS features. I- Silicification migrates through fractures precipitating in the sediments feature.

The presence of biotite in this environment is really unusual, but indicates a peraluminous source, maybe either a granite, metapelites or micaceous sediments. The micaceous mineral also appears mainly oriented in the features as demonstrated in the micrography (Fig. 4). Thus, the biotite is detrital and only aqueous flow is able to carry and dispose mica along with the rock lamination, or even decant it, which explains the finer fraction (siltstone/fine sandstone). Additionally, biotite borders are slightly eroded and well-preserved demonstrating that its origin is not relatively far.

The water presence is inferred for this scenario and probably small pounds and water streams would be able to transport mica to SGS and VGS samples at desert environment. In

addition, groundwater contribution is not excluded to the process. In order to support the subaqueous occurrence, negative Ce anomaly found by the REE analysis (Fig. 7a) is useful to take a hint about the biotite placement.

The negative Ce anomaly is present and may be elucidated analogously from the Ce anomalies studies described so far. Hence, the general interpretation for a negative Ce anomaly is that oxygenated modern marine settings display a strong negative Ce anomaly (German et al., 1991; De Baar et al., 1988; Bau et al., 1997; De Carlo and Green, 2002) and enrichments or depletions in Ce compared to other REE is suitable to track redox cycling in rivers, lakes and oceans over several decades (De Baar et al., 1988; German and Elderfield, 1990; German et al., 1991). Consequently, Ce anomalies are useful for understanding the oxygen availability.

Despite these examples have been approached in seawater, Ce chemical changes react independently of salt presence. In oxygenated waters, Ce^{3+} is partially oxidized to Ce^{4+} abiotically (Bau, 1999; Koeppenkastrop and De Carlo, 1992) or by microbial action (Moffett, 1990).

Ce(IV)-oxide particles can subtly form, and the Ce oxidation generally occurs on the surface of metal oxide minerals. Oxidized Ce^{4+} is insoluble and finishes to participate in exchange reactions with dissolved Ce^{3+} , in turn, Ce progressively accumulate on the solid surface through time. This results in a positive Ce anomaly in metal oxides and an equivalent negative Ce anomaly in oxic waters (Sholkovitz et al., 1994).

Two possibilities may happen to metal oxides, they may be fully buried in sediments below oxic waters level or they encounter manganoous or anoxic waters and undergo reductive dissolution, releasing excess Ce. Subsequently, waters beneath a Mn(IV)/Mn(II) redoxcline commonly display either no Ce anomaly or a positive Ce anomaly (Tostevin, 2021).

In contrast, continental water environment shows contributions of Mn and also Fe that seem to be related to Ce anomalies (Smedley, 1991; Dupré et al., 1996; Gaillardet et al., 1997; Braun et al., 1998; Dia et al., 2000; Nakajima and Terakado, 2003; Otsuka and Terakado, 2003; Gruau et al., 2004).

In stream waters and groundwaters compilation of Ce anomaly (Seto and Akagi, 2008) the negative Ce anomaly develops when $\sum Fe$ and $\sum Mn$ concentrations are low suggesting that Ce anomaly may not reflect the REE patterns of parental rocks but rather reflect the extent of Ce(III) oxidation. In these continental Ce water interaction either “independent” precipitations of Ce(IV) from Fe(III) or Mn(IV) precipitation, reflecting in situ pH-Eh condition, or from the oxidative scavenging of Ce with Fe and Mn oxyhydroxides (Seto and

Akagi, 2008). In other words, whether seawater or continental waters (stream water and groundwater) may indicate the oxidation of Ce probably by Mn and Fe contribution.

The overall examples approach Ce water anomalies, however the sediment that interacts with the water lacks explanation. In the modern, oxic ocean, for instance, only samples deposited in a sedimentary environment undergoing oxic diagenesis would be expected to preserve a negative Ce anomaly (German and Elderfield, 1990). Consequently, researches have demonstrated that REE patterns better reflect the redox conditions of the sediments in which they were deposited, instead of the redox conditions of the overlying contemporary water column.

Returning to the Ce anomaly samples, only SGS samples show a negative anomaly while VGS ones show a slightly positive anomaly (Fig. 7a). The negative curve for SGS may reflect the oxidation of Ce by the oxic water proposed as restricted small lakes and water streams. Oxygenated waters are able partially oxidize Ce abiotically, since there is no organic matter to interact with (Bau, 1999; Koepfenkastrof and De Carlo, 1992).

Ce oxide particles are generated in this conditions and Ce oxidation precipitates on metal oxide minerals surface, probably Mn or Fe oxyhydroxides (Seto and Akagi, 2008). Generally, these oxide minerals are displayed as nodules which were not found in the samples. However, continental Ce water interaction may produce “independent” precipitations of Ce(IV) from Fe(III) or Mn(IV) precipitation (Seto and Akagi, 2008) which is more reasonable. As Ce anomaly patterns better reflect the redox conditions of the sediments in which they were deposited (German and Elderfield, 1990), oxic conditions must have persisted during the deposition of SGS preserving a negative Ce anomaly.

Conversely, VGS shows slightly positive Ce anomaly and the lack of ubiquitous mica as found in SGS shows that these geodes had low or any influence of water column and probably had no Ce oxidation. Recent research also validates that at the edge of the Botucatu desert, floodplain and residual channel deposits were recognized and even the ichnofossils (tracks of Theropoda and Ornithopoda) validate water requirement during that time (Manes et al., 2021).

Moreover, CIA values of 70.74 for SGS and 67.65 for VGS (Fig. 7b) indicate intermediate chemical weathering (CIA = 60–80) (Fedo et al., 1995). The irregular layers found in VGS is credited to silicification and zeolite crystallization (see Fig. 3b). Both SGS and VGS show Eu negative anomaly precisely at the same point. As rocks derived from the mantle frequently have no Eu anomalies, substantial negative or positive Eu anomalies remain in crustal rocks as a result of intracrustal fractionation separating granitic melts from residues containing feldspar, which is the major host of Eu^{2+} in rocks (Gao and Wedepohl, 1995).

Moreover, both features hold very similar REE patterns and hence they may share the same provenance.

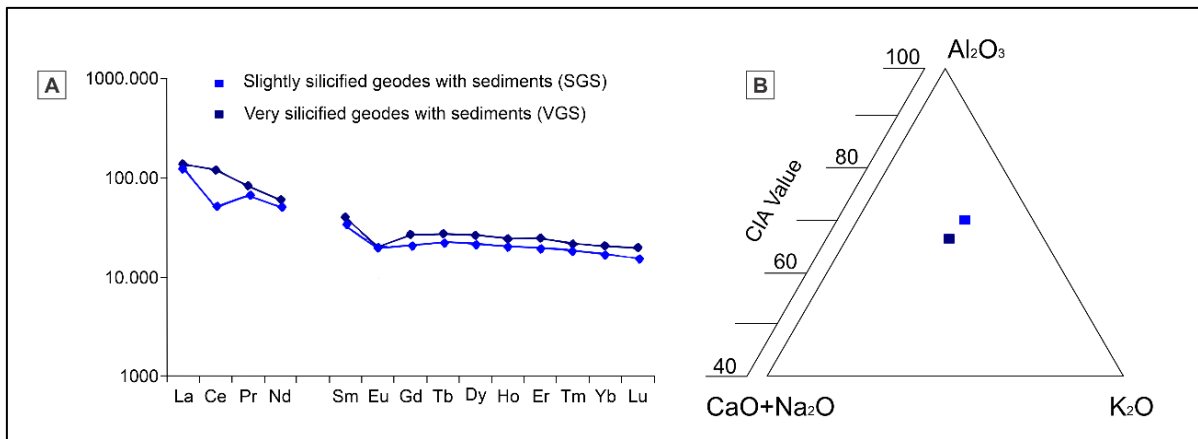


Figure 7. A- Chondrite-normalized (Boynton, 1984) REE patterns for SGS and VGS. B- Al₂O₃-(CaO + Na₂O)-K₂O ternary diagrams showing the oxides proportions for SGS and VGS. CIA values for SGS (70.74) and VGS (67.65) marked by the ruler.

The acidic and basic rocks of the area have been analyzed in terms of REE and a negative Eu anomaly is also present as the only one anomaly (Michelin, 2014). The interpretation attributed to explain it (Hanson, 1980) is that fractionation of feldspars and the evolution of magmas in a reducing environment. In general, the REE behavior of the volcanic rocks of the area shows a slight Eu negative curve. Consequently, sedimentary features (SGS and VGS) and volcanic rocks hold the Eu negative anomaly and silicification may contribute to this. However, this affirmation may not be accurate since the agate REE analysis (Michelin, 2014) shows no elements inward.

In conclusion, the study herein approaches the geodes with sediments feature (SGS and VGS) (Fig. 08a). Therefore, in a volcano-sedimentary environment geodes may be filled entirely by siliceous fluid (e.g. geode of agate), sometimes filled by silica and sediments (Michelin, 2014) and also can be filled completely by sediments either slightly silicified (SGS) (Fig. 08) or very silicified (VGS) (Fig. 08c).

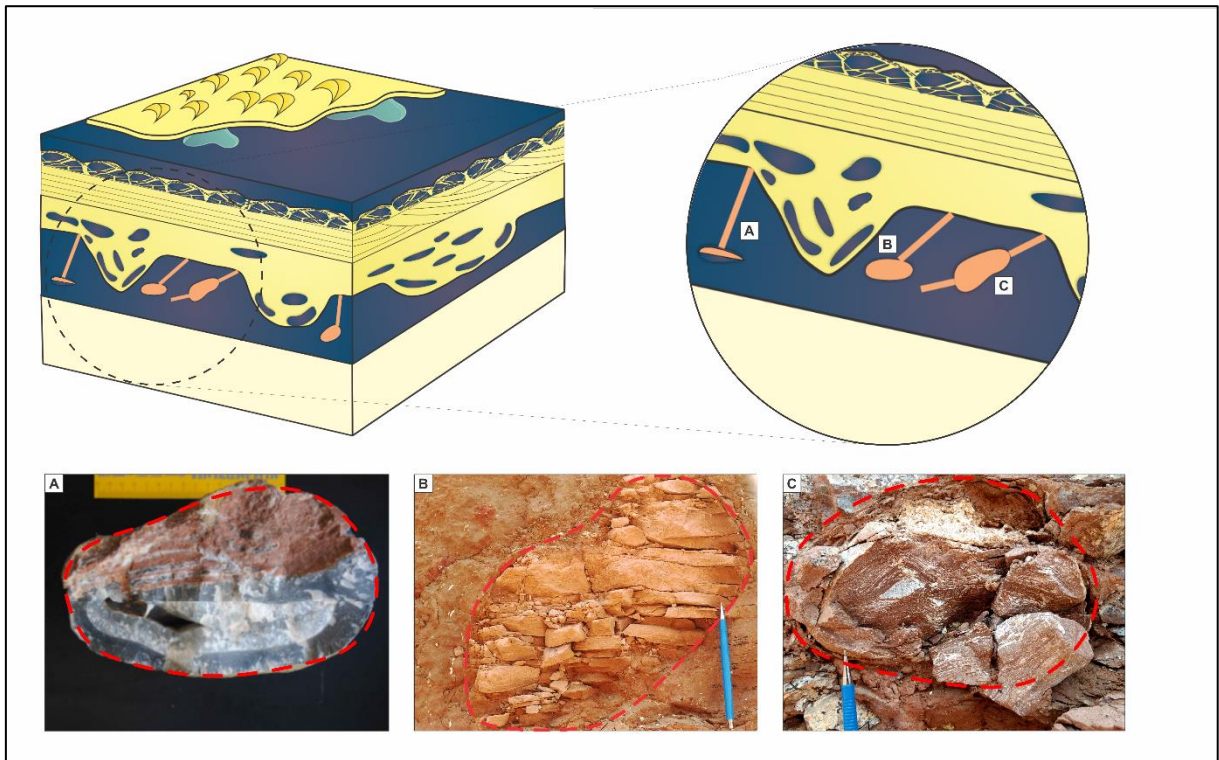


Figure 8. Geological placement of geodes in volcano-sedimentary context. A- Geode filled with agate and sediments (e.g. Michelin, 2014). B- Slightly silicified geode with sediments (SGS). C- Very silicified geode with sediments (VGS).

7. Conclusions

The occurrence of oriented mica identified as biotite in a classic Botucatu desert has been approached by multiple analyses that reunited demonstrate new information about paleoenvironment and paleoweathering for the volcano-sedimentary interaction of Botucatu and Serra Geral formations.

Although the pervading silicification through the features, biotite was recognized and its orientation in a fine fraction rock is attributed to water transportation through fractures and porosity of the rock, possibly from an aluminous source. The negative Ce anomaly in SGS fragment implies that the water column had oxic conditions to oxidize Ce and until deposition, the oxic conditions prevailed. The sedimentary portion defined as VGS shows a slight positive Ce anomaly showing the primary composition of the REE sediments had low or no contribution of column water during deposition and preservation of Ce values can have influence due to the intense silicification. However, the similar REE patterns for the features indicate that they share the same provenance source.

When it comes to silicification, once meteoric water migrates through the volcano-sedimentary interaction and becomes an enriched silica solution, this fluid is able to spread over the rock porosity and permeability.

Ultimately, CIA values demonstrated that the sedimentary features undergone moderate paleoweathering and for the SGS slightly more, possibly due to the interaction with the water column. After the silicification of the features, mica remains physically preserved from current weathering exposing its morphology and giving a hint of ancient restricted water conditions for the classic dry Botucatu desert.

Acknowledgements

The first author acknowledges Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for the doctorate grant (process number: 141346/2017-5) and also Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) and Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGGEO) for the entire laboratorial and financial support during the research.

References

- Almeida, F.F.M., 1954. Botucatu, um deserto triássico da América do Sul. DNPM Div. Geol. Min., Notas Prel. e Estudos, vol. 86. 21 pp.
- Arioli, E.E., Licht, O.A.B., Vasconcellos, E.M.G., Bonnet, K.L., Santos, E.M., 2008. Faciologia vulcânica da Formação Serra Geral na região de Guarapuava, Paraná. In: IV Simpósio De Vulcanismo E Ambientes Associados, 4., 2008. Foz do Iguaçu. Anais... Foz do Iguaçu, SBG. 1CD-ROM.
- Bahlburg, H., Dobrzinski, N., 2015. A review of the Chemical Index of Alteration (CIA) and its application to the study of Neoproterozoic glacial deposits and climate transitions. *The Geological Record of Neoproterozoic Glaciations*. Geological Society, London, *Memoirs*, 36, 81–92. <https://doi.org/10.1144/M36.6>
- Bau, M., Möller, P., Dulski, P., 1997. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. *Mar. Chem.* 56, 123–31. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(96\)00091-6](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(96)00091-6).
- Bau, M., 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 67–77. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00014-9).
- Bigarella, J.J., Salamuni, R., 1961. Early Mesozoic wind patterns as suggested by dune bedding in the Botucatu Sandstone of Brazil and Uruguay. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 72, 1089–1105. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1961\)72\[1089:EMWPAS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1961)72[1089:EMWPAS]2.0.CO;2)

- Boggs, S. Jr., 2012. Principles of Sedimentology and Stratigraphy, 5th Edition. University of Oregon, 585 pp.
- Boynton, W. V., 1984. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies. *Developments in Geochemistry*, 63–114. doi:10.1016/b978-0-444-42148-7.50008-3.
- Braun, J. J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J. and Muller, J., 1998. Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62(2), 273–299. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00344-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00344-X)
- Busby-Spera, C., White, J.L., 1987. Variation in peperite textures associated with differing host-sediment properties. *Bulletin of Volcanology*, 49: 765-776. <https://doi.org/10.1007/BF01050641>
- Da Silva, Y., do Nascimento, C.W.A., Biondi, C.M., van Straaten, P., da Silva, Y., 2018. Rare earth element geochemistry during weathering of S-type granites from dry to humid climates of Brazil. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 181, 938–953. <https://doi.org/10.1002/jpln.201700440>
- De Baar, H. J. W., German, C. R., Elderfield, H., Van Gaans, P., 1988. Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1203–19. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90275-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90275-X).
- De Carlo, E. H., Green, W. J., 2002. Rare earth elements in the water column of Lake Vanda, McMurdo Dry Valleys, Antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1323–33. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00861-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00861-4).
- Dia, A., Gruau, G., Olivie-Lauquet, G., Riou, C., Molenat, J. and Curmi, P., 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64(24), 4131–4151. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00494-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00494-4)
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D. and Allègre, C. J., 1996. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1301–1321. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00043-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00043-9)
- Fedo, C. M., Nesbitt, H. W., Young, G. M., 1995. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, v. 23, no. 10, p. 921–924. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1995\)023%3C0921:UTEOPM%3E2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023%3C0921:UTEOPM%3E2.3.CO;2)
- Feitosa, M.M., Agra Bezerra da Silva, Y.J., Biondi, C.M., Alcantara, V.C., Araujo do Nascimento, C.W., 2020. Rare Earth elements in rocks and soil profiles of a tropical

- volcanic archipelago in the Southern Atlantic. *Catena*. 194, 104674. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104674>
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C. J., Négrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chem. Geol.* 142, 141–173. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00074-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00074-0)
- Gao, S., Wedepohl, K.H., 1995. The negative Eu anomaly in Archean sedimentary rocks: Implications for decomposition, age and importance of their granitic sources. *Earth and Planetary Science Letters*. 133, 81-94. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(95\)00077-P](https://doi.org/10.1016/0012-821X(95)00077-P)
- German, C. R., Elderfield, H., 1990. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules. *Paleoceanography* 5, 823–33. <https://doi.org/199010.1029/PA005i005p00823>.
- German, C. R., Holliday, B. P., Elderfield, H., 1991. Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 3553–8. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90055-A](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90055-A).
- Ghosh, A. K., Sarkar, S., 2013. Facies analysis and paleoenvironmental interpretation of Piacenzian carbonate deposits from the Guitar Formation of Car Nicobar Island, India. *Geoscience Frontiers* 4 (2013) 755-764. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2013.01.010>
- Glennie, K.W., 1987. Desert sedimentary environments, present and past - A summary. *Sedimentary Geology*, 50. 135-165. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(87\)90031-5](https://doi.org/10.1016/0037-0738(87)90031-5)
- Gruau, G., Dia, A., Olivié-Lauquet, G., Davranche, M. And Pinay, G., 2004. Controls on the distribution of rare earth elements in shallow groundwaters. *Water Res.* 38, 3576–3586. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(87\)90031-5](https://doi.org/10.1016/0037-0738(87)90031-5)
- Hanson, G.N., 1980. Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 8: 371-406. <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.08.050180.002103>
- Hausman, A., 1966. Comportamento do freático nas áreas basálticas do Rio Grande do Sul. *Boletim Paranaense de Geografia, Curitiba*, n. 18-20, p. 177-214.
- Havholm, K.G. and Kocurek, G., 1994. Factors controlling aeolian sequence stratigraphy: clues from super bounding surface features in the Middle Jurassic Page Sandstone. *Sedimentology*, 41, 913–934. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1994.tb01432.x>
- Hole, M., Jolley, D., Hartley, A., Leleu, S., John, N., Ball, M., 2013. Lava–sediment interactions in an Old Red Sandstone basin, NE Scotland. *Journal of the Geological Society*, 170: 641-655. <https://doi.org/10.1144/jgs2012-107>
- Holz, M., Soares, A.P., Soares P.C., 2008. Preservation of aeolian dunes by pahoehoe lava: An example from the Botucatu Formation (Early Cretaceous) in Mato

- Grosso do Sul state (Brazil), western margin of the Paraná Basin in South America. *Journal of South American Earth Sciences* v. 25, p. 398–404. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2007.10.001>
- Jerram, D., Stollhofen, H., 2002. Lava-sediment interaction in the desert settings; are all peperite-like textures the result of magma-water interaction? *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 114: 231-249. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(01\)00279-7](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(01)00279-7)
- Koepfenkastro, D., De Carlo, E. H., 1992. Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach. *Chem. Geol.* 95, 251–63. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90015-W](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90015-W)
- Leonardi, G., Carvalho, I. S., Fernandes, M. A., 2007. The Desert Ichnofauna from Botucatu Formation (UPPER Jurassic – Lower Cretaceous), Brazil. Editora Interciência. *Paleontologia: Cenários de Vida*. 379-391. ISBN 978-85-7193-184-8.
- Linol, B., Wit, M. J., Milani, E. J., Guillocheau, F., Scherer, C., 2015. New Regional Correlations Between the Congo, Paraná and Cape-Karoo Basins of Southwest Gondwana. *Geology and Resource Potential of the Congo Basin, Regional Geology Reviews*, 245-268. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-29482-2_13
- Luchetti, A. C. F., Nardy, A. J. R., Machado, F. B., Madeira, J. E. O., Arnosio, J. M., 2014. New insights on the occurrence of peperites and sedimentary deposits within the silicic volcanic sequences of the PMP. *Solid Earth*, 5: 121–130. <https://doi.org/10.5194/se-5-121-2014>
- Ma, L., Jin, L., Brantley, S.L., 2011. How mineralogy and slope aspect affect REE release and fractionation during shale weathering in the Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory. *Chem. Geol.* 290, 31–49. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.08.013>
- Machado, F.B., Nardy, A.J.R., Rocha Jr., E.R.V., Marques, L.S., Oliveira, M.A.F., 2009. *Geologia e litogeoquímica da Formação Serra Geral nos estados de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul*. *Geociências-Universidade Estadual Paulista*, 28: 523–540.
- Manes, M. I. L., Silva, R. C., Scheffler, S. M., 2021. Dinosaurs and rivers on the edge of a desert: A first recognition of fluvial deposits associated to the Botucatu Formation (Jurassic/Cretaceous), Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 110, 103339. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103339>
- Melfi, A.J., Piccirillo, E.M., Nardy, A.J.R., 1988. Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin an introduction. In: Piccirillo, E.M., Melfi, A.J. (Eds.), *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: Petrogenetic and Geophysical Aspects*. IAGUSP, pp. 1–13.

- Meunier, A., 2005. *Clays*. Springer-Verlag, Berlin, 472 pp.
- Michelin, C.R.L., 2007. Sequência de formação das cavidades no basalto e seu preenchimento com zeólitas, arenito, ágata e ametista, Derrame Miolo, São Martinho da Serra, Rio Grande do Sul, Brasil. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 50p.
- Michelin, C.R.L., 2014. Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) - uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas. Porto Alegre, 162p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Milani, E. J., 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental. Porto Alegre, 225p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Milani, E.J., 2004. Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná. *In: MANTESSO NETO, V., BARTORELLE, A., CARNEIRO, C.D.R., BRITO-NEVES, B.B. (Eds.), Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo: Beca: p. 265-279.
- Milani, E.J., Faccini, U.F., Scherer, C.M.S., Araujo, L.M., Cupertino, L.M., 1999. Sequences and stratigraphic hierarchy of the Paraná Basin (Ordovician to Cretaceous), Southern Brazil. *Bol. IG USP, Série Científica* 29, 125–173.
- Milani, E.J., Melo, J.H.G.; Souza, P.A., Fernandes, L.A., França, A.B., 2007. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 15(2), 265-287.
- Moffett, J. W., 1990. Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature* 345, 421–3. <https://doi.org/10.1038/345421a0>.
- Nakajima, T. and Terakado, Y., 2003. Rare earth elements in stream waters from the Rokko granite area, Japan: Effect of weathering degree of watershed rocks. *Geochem. J.* 37, 181–198. <https://doi.org/10.2343/geochemj.37.181>
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 48. Pp. 1523-1534. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90408-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90408-3)

- Northfleet, A., Medeiros, R.A., Muhlmann, H., 1969. Reavaliação dos dados geológicos da Bacia do Paraná. *Boletim Técnico da Petrobrás*, Rio de Janeiro, 12, p.291-346.
- Okon, E. E., Ojong, R. A., 2019. *Paleoenvironmental Analysis and Its Significance in Sedimentology: Case Study of the Conglomerate Facies of the Awi Formation, Calabar Flank, Southeast Nigeria*. eBook ISBN: 978-93-89246-44-5.
- Otsuka, M. and Terakado, Y., 2003. Rare Earth element abundance in high phosphorus and low iron groundwaters from the Nishinomiya district, Japan: Variation in Ce anomaly, redox state and heavy rare earth enrichment. *Geochem. J.* 37, 1–19. <https://doi.org/10.2343/geochemj.37.1>
- Pellenard, P., Deconinck, J.F., 2006. Mineralogical variability of Callovoe Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. *Comptes Rendus Geoscience* 338, 854-866. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crte.2006.05.008>
- Perinotto, J.A.J., Etchebehere, M.L.C., Simões, L.S.A., Zanardo, A., 2008. Diques clásticos na Formação Corumbataí no nordeste da Bacia do Paraná, SP: Análise sistemática e significações estratigráficas, sedimentológicas e tectônicas. *Geociências*, 27: 469–491.
- Petry, K., 2006. Feições de interação vulcano-sedimentares: seu uso como indicadores de contemporaneidade no magmatismo Rodeio Velho (meso-ordoviciano) e no vulcanismo Serra Geral (cretáceo inferior). São Leopoldo, 88p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade do Vale do Rio do Sinos.
- Petry, K., Jerram, D.A., Almeida, D.P.M., Zerfass, H., 2007. Volcanic-sedimentary features in the Serra Geral Fm., Paraná Basin, southern Brazil: Examples of dynamic lavasediment interactions in an arid setting. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 159: 313–325. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2006.06.017>
- Raucsik, B., Varga, A., 2008. Climato-environmental controls on clay mineralogy of the Hettangian-Bajocian successions of the Mecsek Mountains, Hungary: An evidence for extreme continental weathering during the early Toarcian oceanic anoxic event. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 265, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.02.004>
- Raigemborn, M.S., Gómez-Peral, L.E., Krause, J.M., Matheos, S.D., 2014. Controls on clay minerals assemblages in an early Paleogene nonmarine succession: Implications for the volcanic and paleoclimatic record of extra-andean patagonia, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*. 52, 1-23. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2014.02.001>

- Rios, F.R., Mizusaki, A.M.P., Michelin, C.R.L., 2018. Feições de interação vulcanosedimentares – exemplos na Bacia do Paraná (RS). São Paulo, UNESP, *Geociências*, v. 37, n. 3, p. 483-495. <https://doi.org/10.5016/geociencias.v37i3.12172>
- Santos, E.L., Maciel, L.A.C., Zir Filho, J.A., 1998. Distritos mineiros do Estado do Rio Grande do Sul, Brasília, DNPM, 35p.
- Scherer, C.M.S., 1998. Análise estratigráfica e litofaciológica da Formação Botucatu (Cretáceo Inferior da Bacia do Paraná) no Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 202p. Tese (Doutorado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Scherer, C.M.S., 2000. Eolian dunes of the Botucatu Formation (Cretaceous) in Southernmost Brazil: morphology and origin. *Sedimentary Geology*, v. 137, p. 63–84. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(00\)00135-4](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00135-4)
- Scherer, C.M.S., 2002. Preservation of aeolian genetic units by lava flows in the Lower Cretaceous of the Paraná Basin, southern Brazil. *Sedimentology*, v. 49, p. 97-116. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.2002.00434.x>
- Scherer, C.M., Lavina, E.L., 2006. Stratigraphic evolution of a fluvial–eolian succession: the example of the Upper Jurassic-Lower Cretaceous Guar´a and Botucatu formations, Paraná a Basin, Southernmost Brazil. *Gondwana Res.*, 9, 475–484. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2005.12.002>
- Schnyder, J., Ruffell, A., Deconinck, J.F., Baudin, F., 2006. Conjunctive use of spectral gamma-ray logs and clay mineralogy in defining late Jurassic–early Cretaceous palaeoclimate change (Dorset, U.K.). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 229, 303-320. [10.1016/j.palaeo.2005.06.027](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.06.027)
- Self, S., Thordarson, T., Keszthelyi, L., Walker, G. P. L., Hon, K., Murphy, M. T., Long, P., Finnemore, S., 1996. A new model for the emplacement of Columbia River basalts as large, inflated pahoehoe lava flow fields. *Geophysical Research Letters*, Washington, v. 23, n. 19, p. 2689-2692, Sept. 15. <https://doi.org/10.1029/96GL02450>
- Seto, M., Akagi, T., 2008 Chemical condition for the appearance of a negative Ce anomaly in stream waters and groundwaters. *Geochemical Journal*, Vol. 42, pp. 371 to 380. <https://doi.org/10.2343/geochemj.42.371>
- 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, 1567–79. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90559-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90559-2).

- Skilling, I.P., White, J.D.L., McPhie, J., 2002. Peperite: a review of magma–sediment mingling. In: SKILLING, I.P., WHITE, J.D.L., MCPHIE, J. (Eds.), Peperite: Processes and products of Magma-Sediment Mingling. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 114, p. 1–17. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(01\)00278-5](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(01)00278-5)
- Smedley, P., 1991. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenelis area, southwest England. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2767–2779. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90443-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90443-9)
- Squire, R.J., McPhie, J., 2002. Characteristics and origin of peperito involving coarse-grained host sediment: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 114: 45-61. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(01\)00289-X](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(01)00289-X)
- Tostevin, R., 2021. Cerium Anomalies and Paleoredox. *Cambridge Elements. Geochemical Tracers in Earth System Science*. pp. 21. <https://www.cambridge.org/core/terms>. <https://doi.org/10.1017/9781108847223>.
- Velde, B., 1995. Composition and mineralogy of clay minerals. In: Velde, B. (Ed.), *Origin and Mineralogy of Clays*. Springer-Verlag, New York, pp. 8-42.
- Waichel, B.L., Lima, E.F., Lubachesky, R., Sommer, C.A., 2006. Pahoehoe flows from the central Paraná Continental Flood Basalts. *Bulletin of Volcanology*, 68(7/8): 599-610. <http://dx.doi.org/10.1007/s00445-005-0034-5>
- Waichel, B.L., Lima, E.F., Sommer, C.A., Lubachesky, R., 2007. Peperite formed by lava flows over sediments: An example from the central Paraná Continental Flood Basalts, Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 159: 343-354. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2006.07.009>
- Waichel, B.L., Scherer, C.M.S., Frank, H.T., 2008. Basaltic lavas covering active Aeolian dunes in the Paraná Basin in Southern Brazil: features and emplacement aspects. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 169: 59–72. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2007.11.004>
- Zerfass, H., 2003. História tectônica e sedimentar do Triássico da Bacia do Paraná (Rio Grande do Sul, Brasil) e comparação geológica com as bacias de Ischigualasto e de Cuyo (Argentina). Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 191p.
- Zimanowski, B., Büttner, R., 2002. Dynamic mingling of magma and liquefied sediments: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 114, p. 37-44, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(01\)00281-5](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(01)00281-5)

5.4 CARTA DE SUBMISSÃO - ARTIGO 2

Dear MSc. Rodrigues,

Your submission entitled "Title: Tourmaline and REE analysis applied to sediments provenance in a volcano-sedimentary context, southern Brazil." has been received by Sedimentary Geology.

Your paper will be considered as belonging to the category Research Paper. Please contact us if this is not correct.

The submission has been assigned the following manuscript number: SEDGEO9271.

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/sedgeo/> as Author.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Editorial Manager
Sedimentary Geology

This journal uses the Elsevier Article Transfer Service. This means that if an editor feels your manuscript is more suitable for an alternative journal, then you might be asked to consider transferring the manuscript to such a journal. The recommendation might be provided by a Journal Editor, a dedicated Scientific Managing Editor, a tool assisted recommendation, or a combination. For more details see the journal guide for authors.

#AU_SEDGEO#

5.5 ARTIGO 2

Title: **Tourmaline and REE analysis applied to sediments provenance in a volcano-sedimentary context, southern Brazil.**

Authors: **Isaque C. Rodrigues¹, Ana M. P. Mizusaki¹, Glaucia N. Queiroga³, Cassiana R. L. Michelin², Fernando R. Rios¹**

¹Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências -PPGGEO- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500; 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil.

²Instituto de Geociências, Departamento de Mineralogia e Petrologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500; 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil.

³Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro s/n – Bauxita Ouro Preto - 35400-000- Ouro Preto, Minas Gerais.

ABSTRACT

The study of hundreds of tourmaline compositions through microprobe analysis combined with REE analysis of sediments in a volcano-sedimentary context, in Paraná Basin were performed to identify provenance contributions. The sediments are included into or between volcanic lava flows, while the volcanic rocks are attributed to Serra Geral Formation and the sedimentary rocks to Botucatu Formation. Nonetheless, the studied sedimentary succession varies from fine grained to very coarse sediments, which this granulometry is different from the regular fine to medium sandstones of Botucatu Formation. Therefore, the studied regions demonstrate two major and reliable contributions, due to the large volume of tourmalines in the petrogenetic fields: meta-pelites and meta-psamites between low and high aluminum; and contribution of lithium-poor granitoids. The studied area is subdivided into regions A, B, and C from the center of the state to eastern respectively. The results indicate predominance of meta-pelites and meta-psamites in region A, while in region C there is a prevalence of granitoids contribution, while region B is a transition area showing contributions of both meta-pelites, meta-psamites and granitoids that are attributed to some units of the Sul-rio-

grandense Shield. Moreover, REE data and patterns are used to corroborate provenance and contribute to specific geochemical analysis in the samples.

Keywords: Provenance, tourmaline, REE

1. Introduction

The provenance study attempt to establish the connection between source areas and sedimentary basin defining the composition of the material that contributed to the sedimentary deposition. In this regard, tourmaline compositions and REE analysis were integrated to the provenance study.

Tourmaline is a mineral with complex chemical composition and crystalline structure and it is present in sedimentary, igneous and metamorphic rocks (Hawthorne and Henry, 1999; Henry and Dutrow, 1996; Jiang, 1997; Rosenberg and Foit, 1979). Tourmaline is usually found in granite, pegmatite, metapelite, sedimentary and metamorphic rocks (Henry and Dutrow, 1996; Henry and Guidotti, 1985). Due to its chemical and mechanical durability and resistance, tourmaline remains stable such as zircon and rutile during deposition, deep burial diagenesis and even multiple recycling (Garzanti, 2017), hence tourmaline is a remarkable heavy-mineral that can be used to provenance analysis (Henry and Dutrow, 1992; Henry and Guidotti, 1985; Marschall et al., 2006; Slack et al., 1993; Van Hinsberg et al., 2011a, 2011b).

Regarding the Rare Earth Elements (REE), they have similar chemical properties and are consistently resistant to fractionation in supracrustal environments (Nesbitt, 1979). Their compositions and distribution patterns are generally stable and are not altered by weathering, transportation process, sedimentation, and diagenesis. In other words, the provenance information that REE holds remain basically unchanged giving reliability to the REE as a trace sediment provenance (Taylor and McLennan, 1985; McLennan, 1989; Nesbitt et al., 1990; Murray et al., 1991; Nesbitt and Young, 1996; Jiang et al., 2009).

In the current border of Paraná Basin there are some volcano-sedimentary features that include sediments which are generally associated with the jurassic-cretaceous desertic environment in this basin, named Botucatu Formation. Nonetheless, these sediments show variability of granulometry from fine grained to very coarse which is not the regular description for the medium sandstones from the Botucatu. In order to elucidate these sediments provenance, this study aims to provide information about source composition, better explain the REE compositional patterns and indicate the possible main sources contribution for the sediments.

2. Geological Setting

Paraná Basin in southern Brazil (Fig. 1) and holds successions of interaction between sedimentary and volcanic rocks represented by Botucatu and Serra Geral formations respectively. The intraplate Paraná Basin (1,600,000 million km²) deposition ranges from Paleozoic to Mesozoic (460 to 65 Ma) in South American Platform (Northfleet et al., 1969).

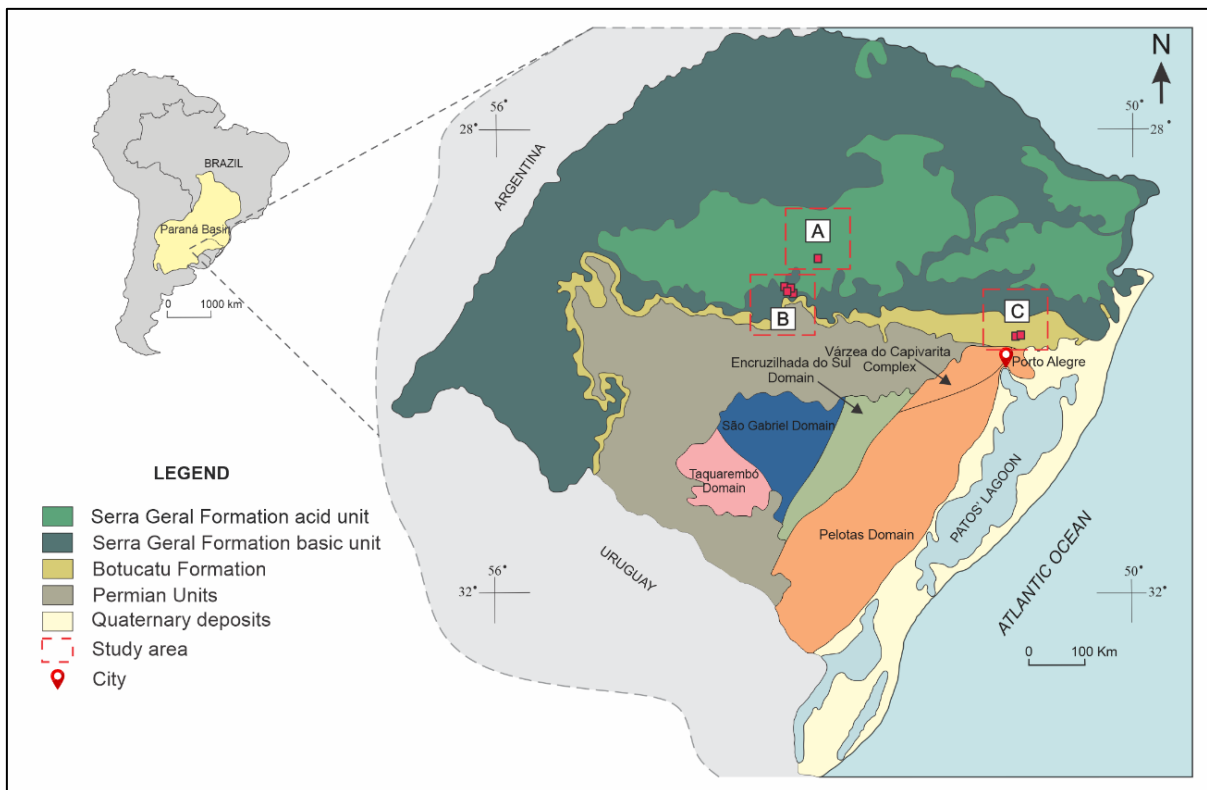


Figure 1. Geological map of Paraná Basin in Southern Brazil showing three regions studied subdivided into A, B and C (Modified from Milani 2004).

The basement includes different domains from Archean to Paleoproterozoic cratonic terrains and Neoproterozoic mobile belts attributed to the Pan-African and Brasiliano orogenies. The basement is characterized by several cratonic blocks and intervening mobile belts which influenced sedimentation through subsidence and uplift of the tectonic blocks (Holz et al., 2008).

The sedimentation is controlled by eustatic and tectonic cycles generating a stratigraphic record marked by numerous interruptions caused by erosion and non-depositional periods (Milani, 1997; Milani et al., 1998, 2007) subdivided into 6 second-order supersequences: Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, Gondwana II, Gondwana III and Bauru ranging from Late Ordovician to Late Cretaceous. The present work herein embraces the Gondwana III Supersequence which includes Botucatu and Serra Geral Formations (Fig. 2).

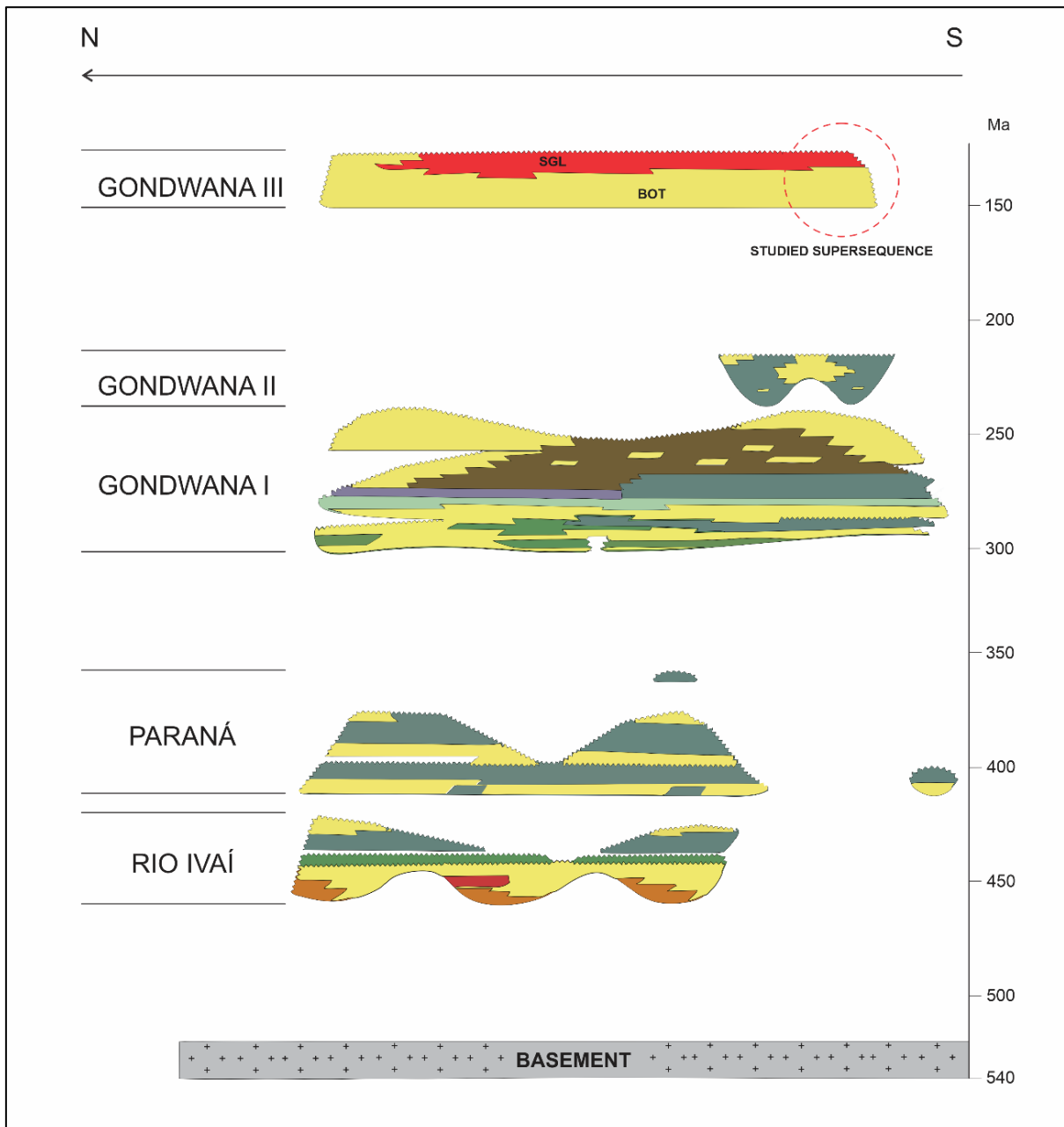


Figure 2. Stratigraphic supersequences of Paraná Basin and the studied supersequence emphasized. (Modified from Milani et al., 2007).

The study area is in Paraná Basin where volcano-sedimentary interaction is present, mainly on its current border where Salto do Jacuí Mining District (SJMD), one of the studied portions of the Paraná Basin is located. The SJMD covers 250 km² mainly included at Salto do Jacuí town and it is known by the high amount of agate extraction and jewel commerce (Santos et al., 1998). As part of Paraná Basin SJMD exposes interaction between Botucatu and Serra Geral Formations.

Prior to the interaction, the break-up of Gondwana and the opening of the South Atlantic induced by volcanic flow succession over desertic sedimentary deposits in

Cretaceous. Sedimentary content comprises Botucatu Formation and the volcanic rocks are attributed to Serra Geral Formation including basic and acid flows (Michelin, 2014).

Botucatu Formation is defined as a desert with huge erg, characterized by large cross-stratification (1-30m) and is interpreted as residual deposits of wind dunes. Botucatu thickness is mainly variable, probably due to the preservation of the paleo-morphology of dunes, reaching up to 100 m thick. Reddish to pink quartz sandstones, fine to medium granulometry and rounded grains with a matte aspect are the main appearance (Almeida 1954; Bigarella and Salamuni, 1961; Scherer, 1998; Scherer, 2000; Scherer, 2002; Scherer and Lavina, 2006).

The volcanic content is represented by Serra Geral Formation and includes strong magmatism. This magmatic event originated one of the largest basaltic provinces on the planet (~1,700 m thickness), the Paraná-Etendeka Magmatic Province, which is in south-central of South America (Melfi et al., 1988; Zalán et al., 1990; Milani et al., 1998).

The mixture of volcanic flows and aeolian sandstones forms some interaction feature such as breccias, sediment dikes, fractures filled by sediments (Milani 1997; Michelin, 2014; Rios et al., 2018). Since the volcano-sedimentary features reunite several conditions and characteristics, they are better described subsequently.

3. Volcano-sedimentary features

Lava and sediments interactions are generally found in desertic environments including in Paraná Basin (Scherer, 2002; Petry, 2006; Waichel et al., 2006; Petry et al., 2007; Waichel et al., 2007; Arioli et al., 2008; Holz et al., 2008; Luchetti et al., 2014; Michelin, 2014; Rios et al., 2018). Accordingly, these features are generated by the contact of lava flows over sediments that may be or not consolidated or unconsolidated, water saturated or unsaturated.

Inside Paraná Basin context the Cretaceous magmatism as Serra Geral Formation exposes a thick register of basic, acidic flows (smaller amount) and intrusive bodies. The magmatic flows covered active eolian dunes of Botucatu Formation and along the contact between these units, volcano-sedimentary interaction features are persistent due to the great extension and volume of the magmatic event, which appear at different portions of the Basin (Petry, 2006; Waichel et al., 2006; Michelin, 2007; Petry et al., 2007; Waichel et al., 2008; Rios et al., 2018).

Igneous conditions appear simultaneously with the sedimentary deposition; hence interaction properties are influenced, in terms of igneous settings, by lava composition,

temperature, flow velocity, volatile content and igneous body emplacement (intrusive or subaerial). While the sedimentary conditions include sediments granulometry, composition, compaction degree, sorting, porosity, permeability, and water degree saturation (Busby-Spera and White, 1987; Jerram and Stollhofen, 2002; Skilling et al., 2002; Squire and McPhie, 2002; Zimanowski and Büttner, 2002; Petry et al., 2007; Waichel et al., 2007; Hole et al., 2013).

As a result, volcano-sedimentary interaction generates a variety of features, such as: vulcanoclastic breccias, sedimentary breccias, sediment dikes, intertraps, geodes and fractures filled by sediments. It is important to explain that intertraps is a common regional feature defined as a siliciclastic deposit between volcanic flows (Petry et al., 2007; Michelin, 2014; Nogueira et al., 2021).

Another feature known as geodes with sediments appear locally in SJMD. This feature is generated inside big vesicles or cavities (around 50 cm) (Hausman, 1966) into the volcanic host rock and can be partially or fully filled by sediments. (Frank, 2008; Michelin, 2014).

4. Methodology

In order to proceed the work, the current border of Paraná Basin was selected since this area comprises features in volcano-sedimentary context. The sedimentary portion of the interaction includes a great number of tourmaline grains and the REE analysis can be used as well in this context. The area was identified, studied in literature and during the fieldwork the sampling was accomplished from representative points to embrace an appropriate coverage area the submit the samples to a variety of chemical analyses.

4.1. Petrography

The intertraps present in the current border of Paraná Basin and Salto do Jacuí Mining District (SJMD) were selected due to the presence of tourmalines in the sedimentary features.

Petrography was performed to study minerals, textures, structures, the overall lithological characteristics and through macroscopy and microscopy the volcanic and sedimentary rocks were identified and photomicrographs were taken. Moreover, micro features were identified by thin sections to obtain information of mineralogical composition and textures.

4.2. Electron Microprobe analysis

Detrital tourmalines were collected from many sedimentary portions of volcano-sedimentary context in order to investigate the sediments provenance. The samples were ground in an industrial crusher. The tourmaline grains were isolated using magnetic techniques, submitted to density separation in a heavy liquid comprising polytungstate (density of 2.9 g/cm³), and then handpicked (Mange and Maurer, 1992).

A total of 628 tourmaline microprobe analysis composition from samples of volcano-sedimentary features in the current border of the basin (Fig. 1). The tourmalines were separated according to Al–Fe–Mg tourmaline provenance diagram of tourmaline chemistry to rock type (Henry and Guidotti., 1985). The tourmalines were subdivided into Li-poor granite, metapelite/metapsammite, calc-silicate rocks and metapelites, Li-rich granite and hydrothermally altered granites.

Electron microprobe analyses were undertaken at Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Laboratório de Microscopia e Microanálises (LMIC) of the Department of Geology using a JEOL JXA-8230 microprobe, equipped with five wave length dispersive spectrometers (WDS). Analytical procedures followed methodology established at UFOP. Operating conditions were 15 kV accelerating voltage, 20 nA beam current and 5 µm beam diameter.

4.3. Rare Earth Elements analysis and proxy interpretation

Rare Earth Elements analysis was undertaken at Geosol company in Minas Gerais State and performed by decomposition of the whole rock sample through multi-acid digestion (HCl, HNO₃, HClO₄ and HF) for determination of different elements. Atomic absorption interpretation is applicable only for geochemical rock samples. Silicates are dissolved and refractory minerals have undergone partial decomposition with semi-full opening of the analysis.

5. Results

5.1. Sediments in geodes and intertraps

The sediments studied are in the sedimentary portion of the volcano-sedimentary context and features are named geodes with sediments and intertraps. The geodes with sediments compose mainly reddish siltstone to fine with layered stratification. These features

have a rounded globular shape and generally rounded borders and they are connected to fractures filled by sediments that sometimes are associated to other globes.

The geodes with sediments (Fig. 3a) can be visually divided as very silicified and slightly silicified. The very silicified ones are intensely cemented by silica and with high hardness while the slightly silicified are relatively friable, the silica cementation is moderate. Generally, the very silicified geodes are smaller (~10 to 20 cm diameter) present irregular horizontal stratification and intense silicification. The slightly silicified are bigger (~20 to 50 cm in diameter) and show regular planar stratification but less silicification.

The intertraps feature are placed between flows of volcanic rocks and they vary approximately from some centimeters to couple of meters (Fig 3b). The intertraps layers are generally pinky-reddish quartz sandstones and occasionally show incipient cross-bedding with moderate textural maturity, fine to coarse granulometry and sub-rounded to rounded grains. Compositionally, it has monocrystalline quartz and, secondarily, alkali feldspar, volcanic lithics, tourmaline, apatite, garnet and zircon. The sediments are cemented by chalcedony, zeolite and calcite.

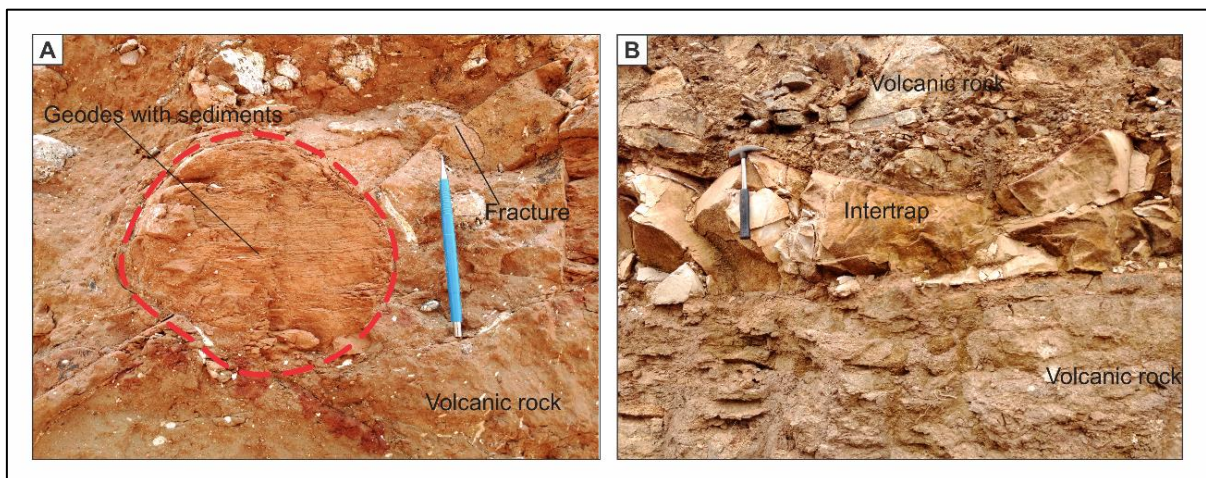


Figure 3. The features from where the sediments were sampled in a volcano-sedimentary context. A- Geodes with sediments feature. B- Intertrap feature.

5.2. Tourmaline compositions and environment

The samples were divided through eight different points covering some parts of the basin current border. The sampling was distributed in three regions defined as A, B and C (see Fig. 1).

The region A includes samples SJ01 and SJ01B which are sediments found into the geodes. The region B includes samples NP17, NP02, NP18 and NP01, and region C embraces samples EV and RB which all of them are defined as intertraps. In order to better distribute

and analyze the samples they are set from fine grained to coarse grained following accordingly SJ01B, SJ01, NP01, NP18, RB, EV, NP02, NP17 (see Fig. 9).

In region A (Fig. 4), 99 tourmalines were separated from sediments mainly rounded to subrounded and are well sorted with approximately 150 μm . Some subangular tourmalines may appear. Plotted on the Al-Fe(tot)-Mg environmental diagram (Henry and Guidotti., 1985) the tourmalines are mainly in fields (4) Metapelites coexisting with an Al-saturating phase and (5) Metapelites without an Al-saturating phase and minorly in (2) Li-poor granitoids and associated pegmatites and aplites and (6) Fe³⁺ rich quartz-tourmaline rocks, calc-silicate rocks and metapelites.

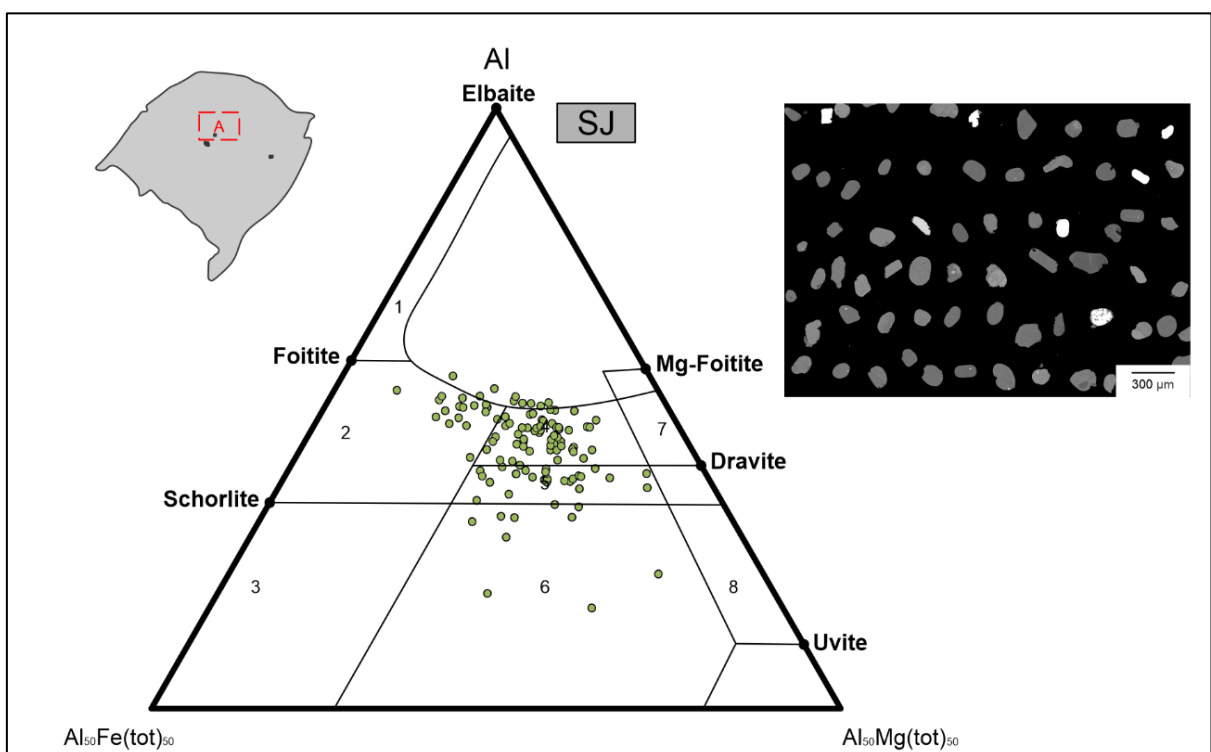


Figure 4. Area A and the respective tourmaline compositions plotted in the Henry and Guidotti (1985) diagram. The grains aspect is showed on the right and grey ones are tourmaline. The light grains are not tourmaline and were not used.

The region B (Fig. 5) resulted in 125 tourmalines from the intertraps samples. In the sample NP17 the tourmalines are rounded to subrounded, well sorted and around 100 μm in diameter. Set in the Al-Fe(tot)-Mg environmental diagram (Henry and Guidotti., 1985), the tourmalines are mainly in fields according to more quantity to less quantity: (4) Metapelites coexisting with an Al-saturating phase and (2) Li-poor granitoids and associated pegmatites and aplites; (5) Metapelites without an Al-saturating phase in and (6) Fe³⁺ rich quartz-tourmaline rocks, calc-silicate rocks and metapelites.

The NP02 includes 67 tourmalines are mainly dark green, subrounded but some few tourmalines are subangular. The tourmalines diameter is varied (~60 μm - 200 μm). Plotted on Al-Fe(tot)-Mg diagram (Henry and Guidotti., 1985) the tourmalines are mainly well distributed in: (4) Metapelites coexisting with an Al-saturating phase, (5) Metapelites without an Al-saturating phase and (2) Li-poor granitoids and associated pegmatites and aplites; only few points are in (6) Fe³⁺ rich quartz-tourmaline rocks, calc-silicate rocks and metapelites and (1) Li-rich granitoid pegmatites and aplites.

The NP18 is the most tourmaline scarce sample with 14 compositions. The tourmalines are angular to subangular and have approximately 100 μm in diameter. The points plotted on the Al-Fe(tot)-Mg diagram (Henry and Guidotti., 1985) the tourmalines are mainly in (5) Metapelites without an Al-saturating phase and the other points are distributed in (6) Fe³⁺ rich quartz-tourmaline rocks, calc-silicate rocks and metapelites, (4) Metapelites coexisting with an Al-saturating phase, and (1) Li-rich granitoid pegmatites and aplites.

The NP01 includes 131 tourmaline compositions and grains are rounded to subrounded and have mainly 150 μm in diameter. Analyzed in the Al-Fe(tot)-Mg environmental diagram (Henry and Guidotti., 1985) the tourmalines are mostly in fields: (2) Li-poor granitoids and associated pegmatites and aplites; and (4) Metapelites coexisting with an Al-saturating phase and the other points are distributed in (5) Metapelites without an Al-saturating phase; (6) Fe³⁺ rich quartz-tourmaline rocks, calc-silicate rocks and metapelites; and (3) Fe³⁺rich quartz-tourmaline rocks (hydrothermally altered granites) (see Fig. 5).

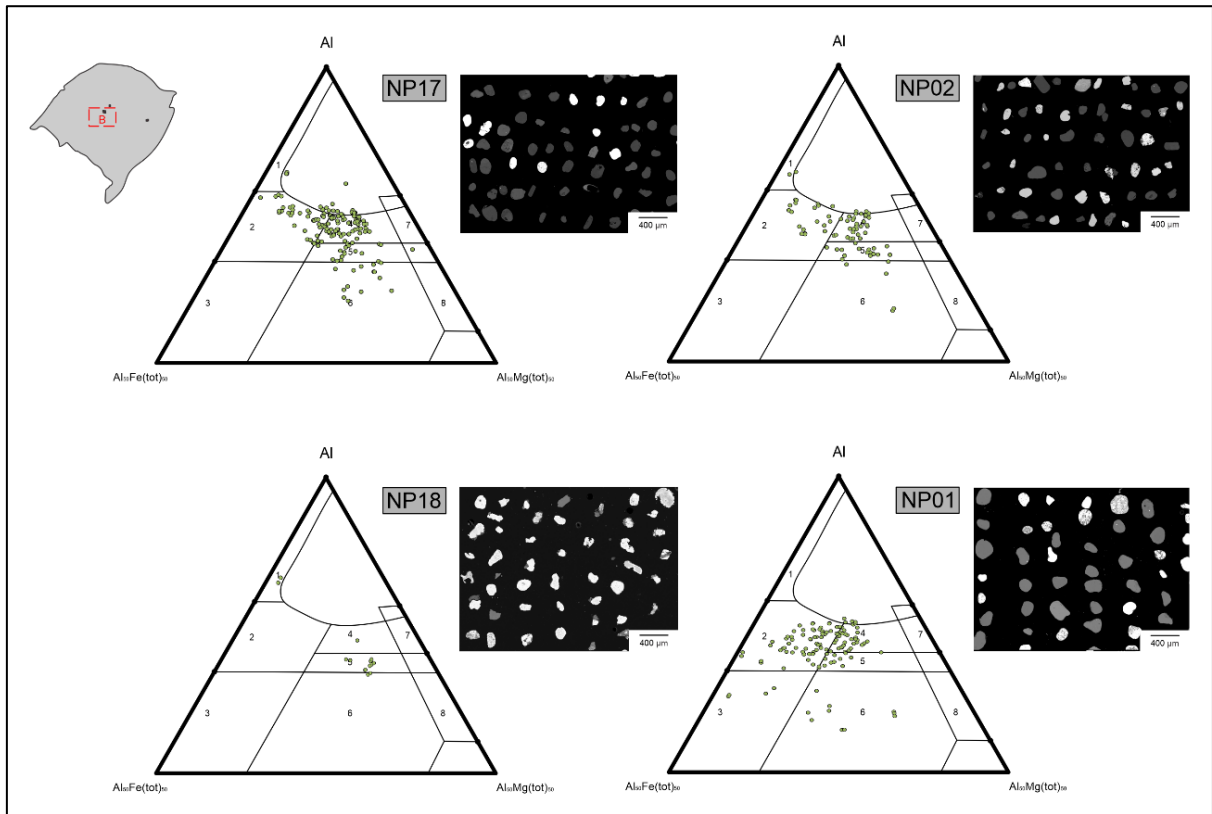


Figure 5. Area B and the corresponding tourmaline compositions plotted in the Henry and Guidotti (1985) diagram. The grains aspect is showed beside each diagram and grey ones are tourmaline. The light grains are not tourmaline and were not used.

The region C (Fig. 6) includes EV sample containing 40 tourmaline compositions and the grains are subangular to subrounded and vary from 100 μm to 200 μm in diameter with moderate sorting. The points plotted on the Al-Fe(tot)-Mg diagram (Henry and Guidotti., 1985) the tourmalines are mainly in (4) Metapelites coexisting with an Al-saturating phase and (2) Li-poor granitoids and associated pegmatites and aplites; the other points are in (5) Metapelites without an Al-saturating.

The other sample from region C comprises RB that holds 152 tourmaline compositions and grains are moderately sorted varying from 100 μm to 200 μm in diameter. The points plotted on the Al-Fe(tot)-Mg diagram (Henry and Guidotti., 1985) the tourmalines are predominantly in (2) Li-poor granitoids and associated pegmatites and aplites the minor points are in (4) Metapelites coexisting with an Al-saturating phase, (5) Metapelites without an Al-saturating phase, (6) Fe³⁺ rich quartz-tourmaline rocks, calc-silicate rocks and metapelites; and (3) Fe³⁺rich quartz-tourmaline rocks (hydrothermally altered granites) (see Fig. 6).

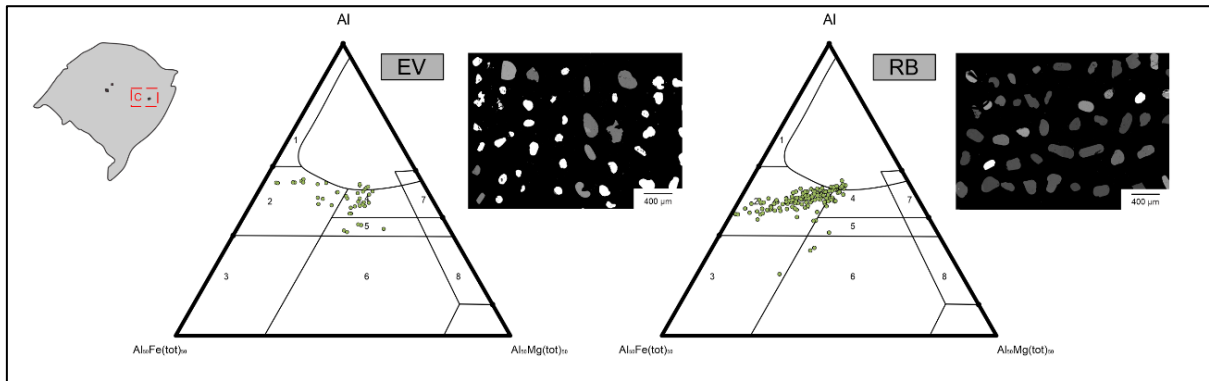


Figure 6. Area C and the equivalent tourmaline compositions plotted in the Henry and Guidotti (1985) diagram. The grains aspect is showed beside each diagram and grey ones are tourmaline. The light grains are not tourmaline and were not used.

5.3. Rare Earth Elements analysis

The results of whole-rock REE analysis of the samples are shown in table 1. The variation of Σ REE demonstrate that SJ01B and SJ01 from the region A has the higher values of 86.95 and 173.70 $\mu\text{g/g}$ respectively. The NP01, NP18, RB, EV and NP02 show the intermediate values of Σ REE ranging from 31.86 to 57.25 $\mu\text{g/g}$ with an average of 44.55 $\mu\text{g/g}$. The NP17 is the sample with the lowest values of Σ REE showing 15.61 $\mu\text{g/g}$.

whole rock data $\mu\text{g/g}$	SJ01	SJ01B	EV	RB	NP01	NP02	NP17	NP18
La	32.40	29.60	7.00	11.30	13.50	6.50	3.90	10.60
Ce	73.70	30.90	11.07	15.50	21.60	19.3	7.40	19.90
Pr	7.85	6.30	1.72	2.31	3.03	1.29	0.55	2.60
Nd	27.90	23.80	6.50	8.90	10.80	5.00	1.90	8.90
Sm	6.10	5.00	1.40	1.80	2.10	0.90	0.30	1.80
Eu	1.16	1.15	0.33	0.52	0.44	0.23	0.09	0.36
Gd	6.80	5.34	1.23	1.62	1.75	1.01	0.30	1.52
Tb	1.02	0.84	0.19	0.24	0.24	0.15	0.05	0.25
Dy	6.73	5.48	1.03	1.39	1.41	0.98	0.34	1.43
Ho	1.39	1.15	0.18	0.27	0.29	0.20	0.10	0.30
Er	4.10	3.23	0.58	0.78	0.85	0.56	0.29	0.87
Tm	0.55	0.47	0.09	0.12	0.14	0.10	0.05	0.14
Yb	3.50	2.90	0.50	0.70	1.00	0.60	0.30	0.90
Lu	0.50	0.39	0.04	0.07	0.10	0.05	0.04	0.12
Σ REE	173.70	86.95	31.86	45.52	57.25	36.87	15.61	49.69
Σ LREE	149.11	67.15	28.02	40.33	51.47	33.22	14.14	44.16
Σ HREE	24.59	19.80	3.84	5.19	5.78	3.65	1.47	5.53

Table 1. REE content ($\mu\text{g/g}$) of the samples.

The REE distribution patterns after normalized with chondrite following Boynton (1984) are displayed in Figure 7. The patterns from SJ01 and SJ01B are very similar to each other but with a remarkable negative Ce anomaly in SJ01B and a slight positive Ce anomaly in SJ01, moreover, both patterns show an Eu negative anomaly. The patterns from NP01, NP18, RB, EV and NP02 are mostly very alike despite of a strong Ce positive anomaly in NP02. Conversely, the NP17 shows a pattern intensely different from the other samples and a huge depletion in \sum HREE with 1.47 $\mu\text{g/g}$.

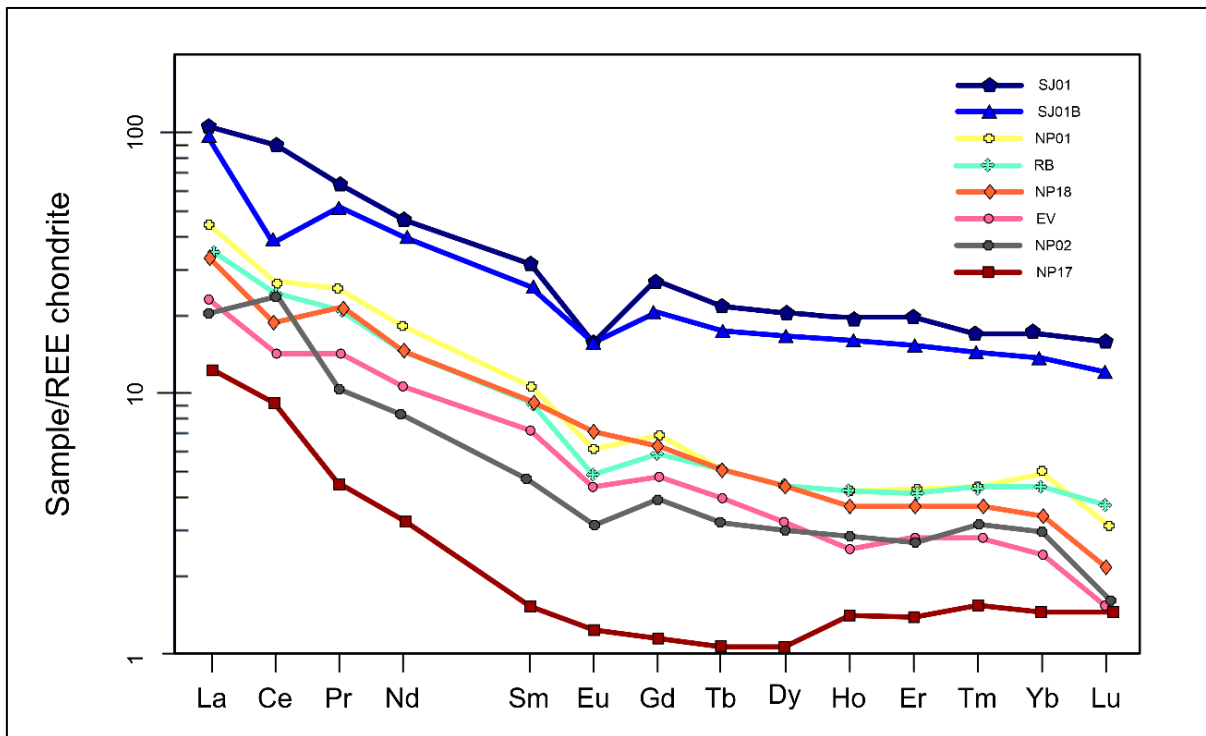


Figure 7. Chondrite normalized REE distribution patterns for the studied samples following Boynton (1984).

5.4. REE characteristic parameters

Chondrite values are generally used as parameters to normalize values in REE-based provenance researches. The REE ratios provide some chemical information such as \sum LREE/ \sum HREE, δEu (Eu/Eu^*) that indicates Eu anomaly (Gallet et al., 1996; Li et al., 2019). δCe (Ce/Ce^*) demonstrates Ce anomaly (Elderfeld et al., 1990), where $\delta\text{Ce} = (\text{La}_N)0.666^*(\text{Nd}_N)0.333$. The index “N” represents the chondrite-normalized concentration of a given REE (Boynton, 1984). The LREE/HREE and $(\text{La}/\text{Yb})_N$ can specify the fractionation degree between LREE and HREE in sediments (Inguaggiato et al., 2017). Similarly, \sum LREE/ \sum HREE and $(\text{La}/\text{Sm})_N$ and $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ indicate the fractionation degree of LREE and HREE in sediments, respectively (Benabdelkader et al., 2019). The REE parameters $(\text{La}/\text{Yb})_N$, $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$, $(\text{La}/\text{Sm})_N$, $(\text{La}/\text{Gd})_N$ Sm/Nd, and Ce/Nd, reflect the compositions of

materials in the source regions, but are also influenced by weathering and pedogenesis. The REE ratios can be better seen in Table 2.

Index	SJ01	SJ01B	EV	RB	NP01	NP02	NP17	NP18
Ce/Ce*	1.01	0.48	0.73	0.65	0.73	1.42	1.02	0.83
Eu/Eu*	0.55	0.68	0.77	0.93	0.70	0.74	0.92	0.67
(La/Yb) _N	6.24	6.88	9.10	10.88	9.10	7.30	8.76	7.94
(Gd/Yb) _N	1.56	1.48	1.98	1.86	1.41	1.35	0.80	1.36
(La/Sm) _N	3.34	3.72	3.14	3.94	4.04	4.53	8.16	3.70
(La/Gd) _N	3.98	4.63	4.75	5.83	5.83	5.37	10.84	5.82
L/HREE	6.06	3.39	7.29	7.77	8.90	9.10	9.61	7.98
Sm/Nd	0.21	0.21	0.21	0.20	0.19	0.18	0.20	0.20
Ce/Nd	2.64	1.29	1.80	1.74	2.00	3.86	3.89	2.23

Table 2. REE characteristic parameters for the studied samples.

Comparing the $\sum\text{LREE}/\sum\text{HREE}$ values, the degree of fractionation is lower in the samples from region A (SJ01B, SJ01) with 3.39 and 6.06 $\mu\text{g/g}$. The region C (EV, RB) has similar values with 7.29 and 7.77 $\mu\text{g/g}$. The region B (NP01, NP02, NP17, NP18) displays the higher degrees ranging from 7.98 to 9.61 $\mu\text{g/g}$. The $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ values also corroborate the fewer levels for region A (SJ01, SJ01B) with 6.24 and 6.88 $\mu\text{g/g}$. The region B (EV, RB) shows the higher levels with 9.10 and 10.88 $\mu\text{g/g}$. Meanwhile, the region C still holds high values from 7.30 to 9.10 $\mu\text{g/g}$.

The $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ values demonstrate the degree of fractionation of the LREE and in general, the values show certain similarity from 3.14 to 4.53. The only exception is the NP17 that has values almost the double of average with 8.16 $\mu\text{g/g}$. The same disparity occurs to $(\text{La}/\text{Gd})_{\text{N}}$ with values ranging from 3.98 to 5.83 $\mu\text{g/g}$ however NP17 have 10.84 $\mu\text{g/g}$. The δCe ranges from 0.48 to 1.42 and apparently there is no clear trend in studied regions. Nonetheless, SJ01B is the finer fraction with 1.01 $\mu\text{g/g}$ and the coarser samples NP02 and NP17 have the higher levels with 1.42 and 1.02 $\mu\text{g/g}$.

The δEu data reveals Eu depletion for all the samples and values are quite similar varying from 0.55 to 0.93. The Sm/Nd values are similar to each other oscillating from 0.18 to 0.21 $\mu\text{g/g}$. The Ce/Nd values for region A show a variation from 1.29 to 2.64 $\mu\text{g/g}$. The region B values from 2.00 to 3.89 $\mu\text{g/g}$ and for region C the numbers are relatively near with 1.74 and 1.80 $\mu\text{g/g}$.

6. Discussion

Microprobe data applied to detrital tourmaline and whole-rock REE analysis are both helpful tools to indicate provenance as well as provide chemical information and supply the sedimentological study. Concerning tourmaline analysis, this heavy mineral is very stable and has a wide compositional range which makes tourmaline a good mineral to define source rocks (Henry and Guidotti, 1985; Henry and Dutrow, 1992; Slack et al., 1993; Jiang et al. 1999; Preston et al., 2002; Marschall et al., 2006; Nascimento et al. 2007)

The REE interpretation appear as good provenance instrument due to the low mobility during the sedimentation and their low residence time in seawater (Bhatia, 1985; Bhatia and Crook, 1986; Castor and Hendrik, 2006). During the sedimentary processes these elements are transported and remain nearly unfractionated in the sedimentary content (Condie, 1991). The stability in REE may replicate the elements signature in the source rocks (Asiedu et al., 2004; McLennan et al., 1983; Taylor and McLennan, 1985). Nevertheless, some researches demonstrate that REE may be influenced by weathering and hydraulic sorting (Nesbitt, 1979; Cullers et al, 1987, 1988; Condie, 1991; Condie et al., 1995; Wronkiewicz and Condie, 1987; Zhang et al., 1998). Consequently, hydraulic sorting during transportation and sedimentation can enhance REE fractionation in different grain sizes and different mineral contents (Condie, 1991; Xu et al., 2007). Therefore, it is important to analyze the influence of hydraulic sorting and weathering on REE compositions before defining the provenance of sediments by REE interpretation.

6.1. Tourmaline interpretation

The tourmaline compositions for the studied area indicates multiple sources contribution however there is more influence of certain rocks depending of the basin region. The minerals from region A are predominantly derived from metapelites and metapsammites with more contribution of (4) Metapelites coexisting with an Al-saturating phase and (5) Metapelites without an Al-saturating phase. The proportions are 79% of the tourmalines have contribution from metapelites, including the fields 4 and 5 of the diagram (Henry and Guidotti., 1985). The (2) Li-poor granitoids and associated pegmatites and aplites and (6) Fe³⁺ rich quartz-tourmaline rocks, calc-silicate rocks and metapelites are present minorly. The remaining proportions are 13% for (2) and 8% for (6).

The contribution of metapelites starts to decrease in region B and the samples are described towards east side. The NP17 proportion for metapelites is 75% and the (2) Li-poor granitoids increase to 16% while the (6) Fe³⁺ rich quartz-tourmaline rocks are 9%. The NP02 shows 74% for metapelites, the (2) Li-poor granitoids keep rising to 19%; the (6) Fe³⁺ rich quartz-tourmaline rocks are 6% and (1) Li-rich granitoid pegmatites and aplites appears with

1%. The NP18 displays a slight decrease for metapelites with 72% and shows equal proportions for (6) Fe³⁺ rich quartz-tourmaline rocks and (1) Li-rich granitoid pegmatites and aplites with 14% demonstrating an enhancement in (6) and (1) fields. It is crucial to emphasize that despite this sample holds the fewest tourmaline amount, the compositions and proportions are similar to NP02 in the fields (4), (5), (6) and (1) except for the lack of (2) Li-poor granitoids contribution. Conversely, the NP01 is plenty of tourmalines and shows that the contribution of metapelites is declining to 40% and the influence of (2) Li-poor granitoids is rising to 50%. The (6) Fe³⁺ rich quartz-tourmaline rocks are 8% and (3) Fe³⁺rich quartz-tourmaline rocks (hydrothermally altered granites) appear with 3%.

The tourmalines from region C demonstrate that in EV 65% have contribution from metapelites and 35% from (2) Li-poor granitoids contribution while in RB the increase of (2) Li-poor granitoids contribution is remarkable reaching 84% and the decrease of metapelites is noticeable to 14%. Minor contributions appear in (6) Fe³⁺ rich quartz-tourmaline rocks are 1.5% and (3) Fe³⁺rich quartz-tourmaline rocks (hydrothermally altered granites) appear with 0.5%.

According to tourmalines composition of region A and B demonstrate a greater influence from metapelites specially the (4) metapelites coexisting with an Al-saturating phase with minor contribution of Li-poor granitoids. In area B the metapelites keep a slight decrease and the Li-poor granitoids slowly increase. Even if the NP01 holds few tourmalines this sample confirms less proportion for metapelites and more influence of Li-poor granitoids. The proportions for (6), (1) and (3) display few discrepancies. In region C is clear that towards this direction the metapelites contribution is diminishing and Li-poor granitoids is prominent. In RB diagram (Henry and Guidotti., 1985) for instance, the tourmalines disposition is well aligned and the nearly all the points are in the field (2) and remaining tourmalines from the other fields of the diagram are bordering the (2), probably reflecting a single source. The proportions of tourmalines composition are represented in Figure 8 according to the studied regions.

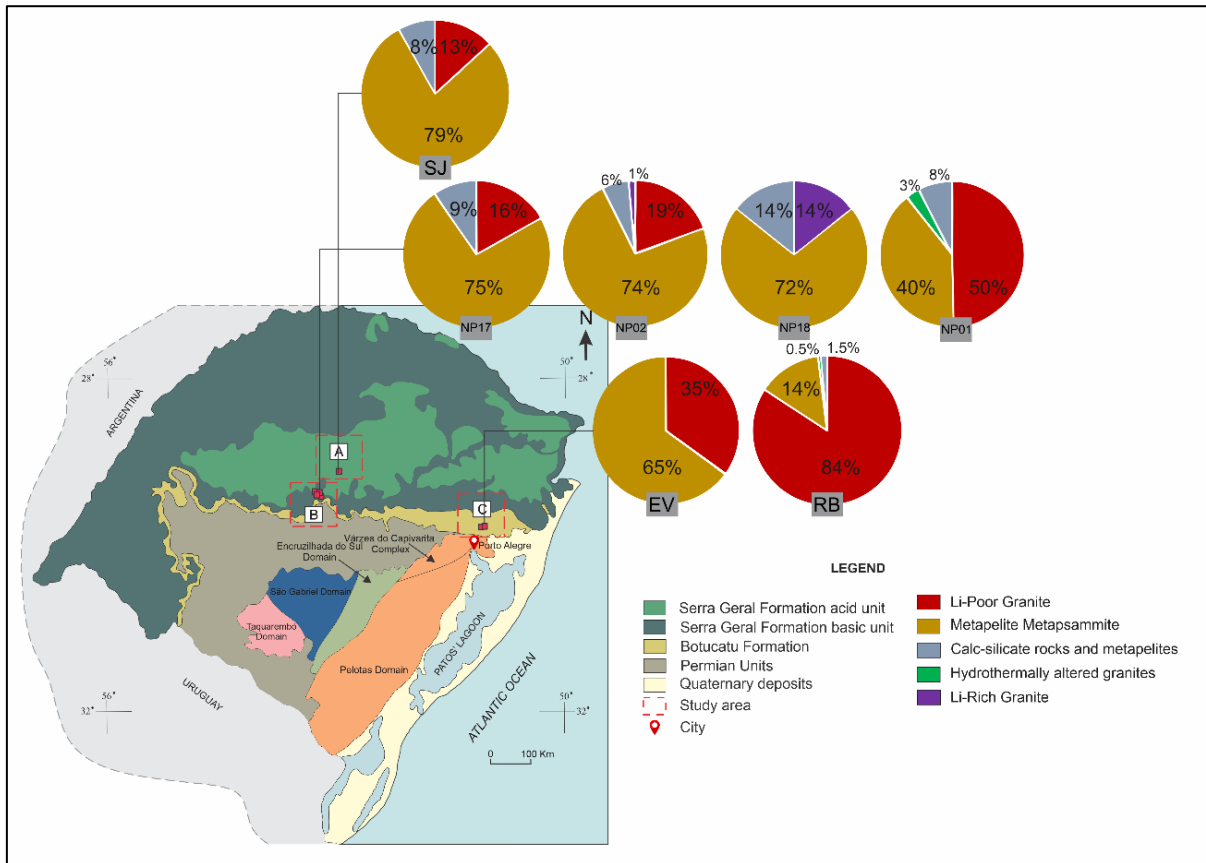


Figure 8. Simplified geological map of Paraná Basin and the respective proportions of the petrogenetic results for areas A, B and C.

6.2. REE compositions

The grain size of studied samples is directly related to the REE abundance. The SJ01 and SJ01B are the finer samples and with the higher amount of $\sum\text{REE}$. As the granulometry increase the amount of $\sum\text{REE}$ decline (Fig. 9a). The fine-grained size influences the enrichment of REE abundance in the sediments since the grain-size sorting is a parameter controlling its composition. The weathering in finer fractions provides more adsorption by clay minerals specially in LREE (Li et al., 2006; Ma et al., 2004; Wu et al., 1991).

In order to find a pattern in the samples, some distribution graphs were done with the most relevant REE values. The $\sum\text{REE}$ vs. δEu (Fig. 9b) demonstrate similar values for mainly the samples from the lower border specially NP01, NP18, NP02. The RB sample from region C and the sample NP17 from region B have similar values. Even if the SJ01 and SJ01B are not so close to each other they have higher levels specially because of the Ce anomalies that interfere with the $\sum\text{REE}$ amount and can be influenced by local conditions.

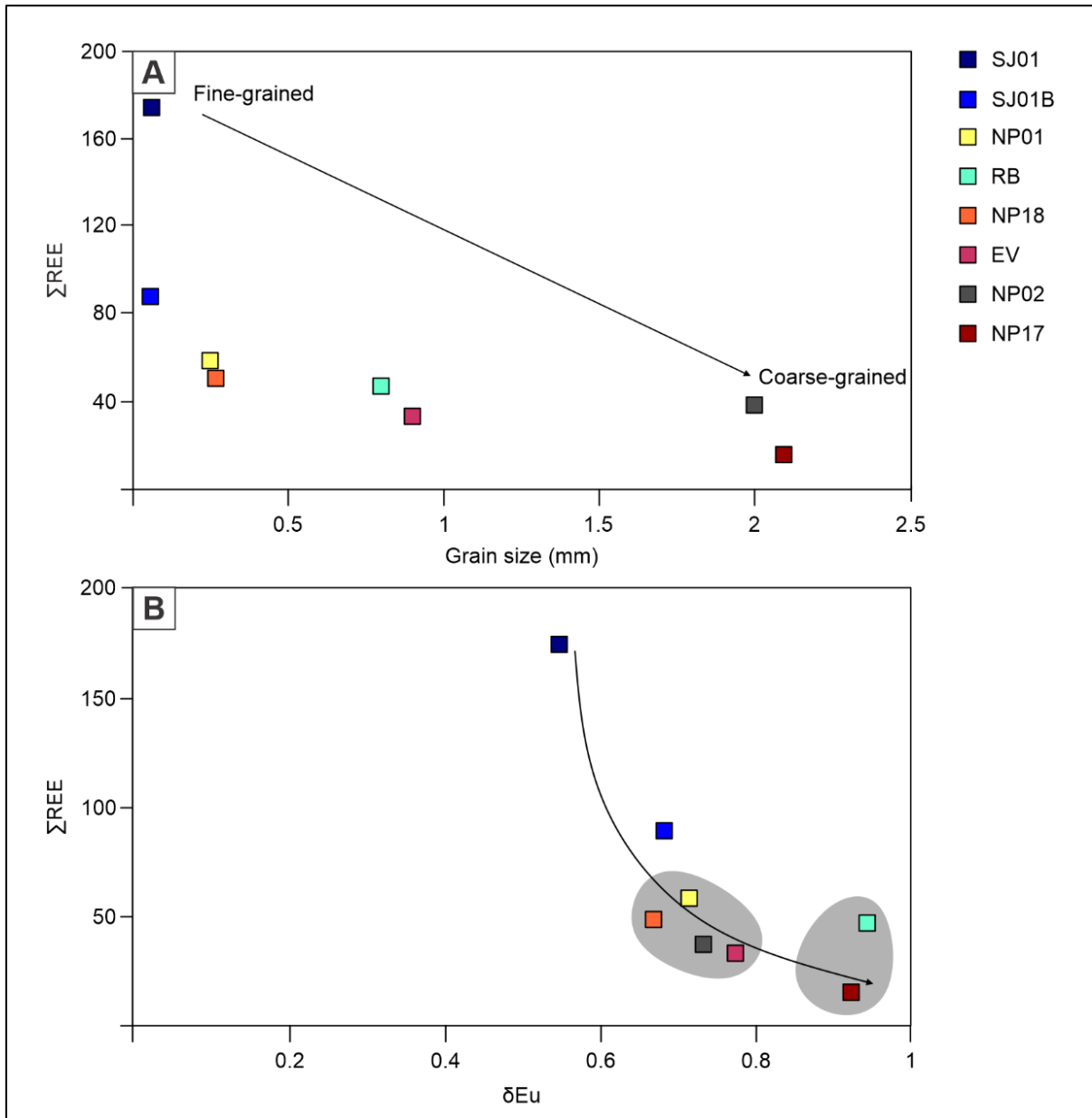


Figure 9. Scatter diagrams for ΣREE compared to grain size (A) and to δEu (B).

The LREE/HREE vs. δEu (Fig. 10a) illustrates better that the samples from region A are more similar while the region B samples, in general, have closer values (NP01, NP18, NP02). The EV sample in this case is similar to the samples from region B while the NP17 from this region is more comparable to RB from the region C. The LREE/HREE vs. La_N (Fig. 10b) likewise defines the region A samples in one group, the samples from region B (NP18, NP01) and region C (EV, RB) in another group but still very close to the samples from region B (NP02, NP17). It is important to remark the NP17 is more distant from the other samples in all the diagrams.

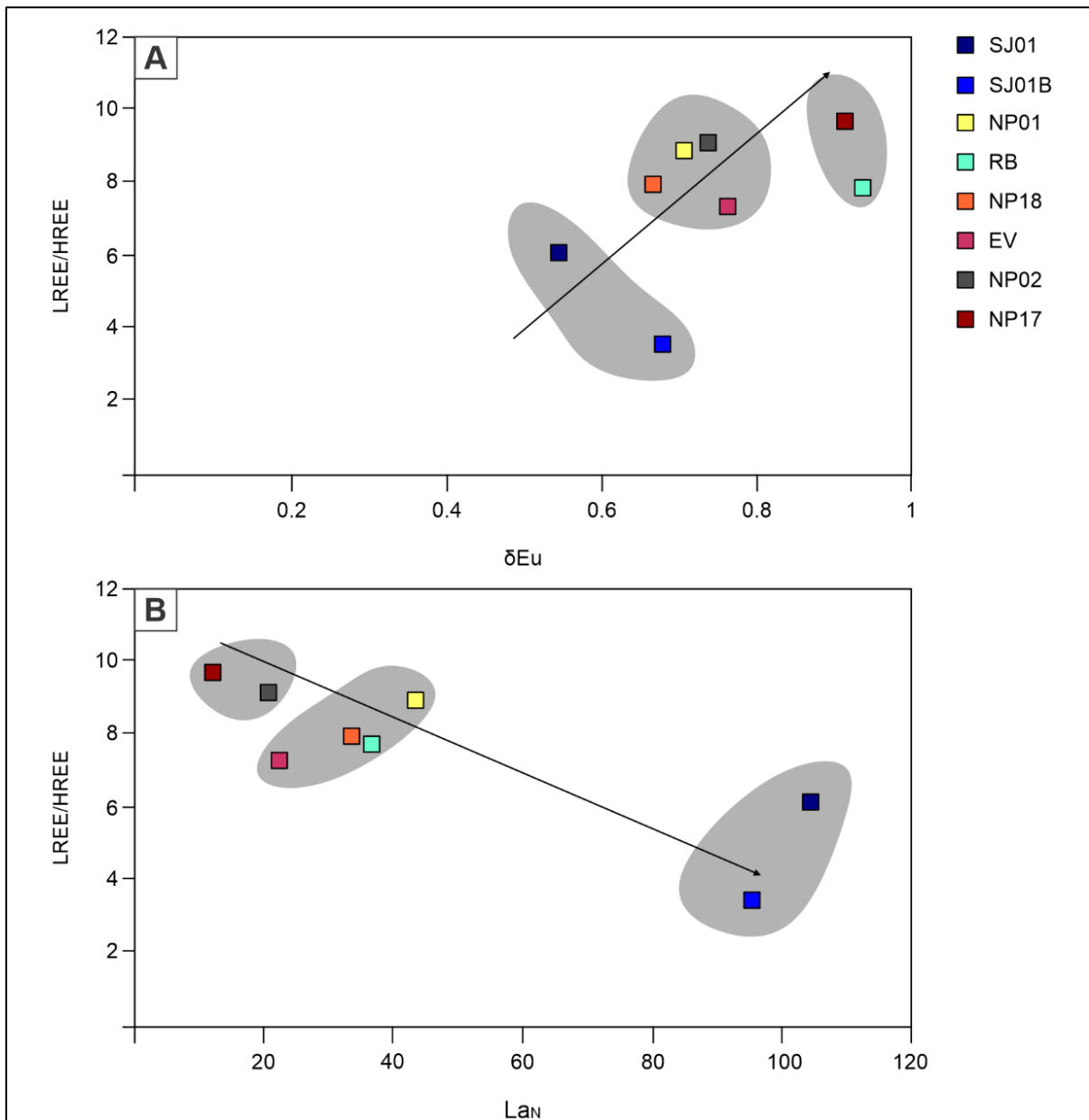


Figure 10. Scatter diagrams comparing LREE/HREE vs. δEu (A) and vs. La_N (B).

6.3. Sediments provenance

The sediments of volcano-sedimentary features found in Paraná Basin is generally attributed to the aeolian system from Botucatu Formation which is a very uniform formation marked by fine to medium sandstones with large-scale cross stratification and rounded grains are the main appearance (Bertolini et al., 2020; Bertolini et al., 2021; Scherer, 1998; Scherer, 2000; Scherer, 2002; Scherer and Lavina, 2006).

Nonetheless, in Paraná basin there are sediments interacting with volcanic rocks varying from fine fractions to very coarse granulometry. The sediments studied are included in basically two features named as geodes with sediments and intertraps. The attempt here is to define whether the sediments have similar geochemical patterns and provenance.

The samples are distributed into region A, B and C along the current border of the basin. The tourmaline compositions indicate a heavier (4), (5) metapelite input for the region A and B, mainly rocks coexisting with an Al-saturating phase. In regions A and B there are minor contribution of (2) Li-poor granitoids and associated pegmatites and aplites and a discreet influence of (6), (1) and (3) according to Al-Fe(tot)-Mg diagram (Henry and Guidotti., 1985).

As the samples are towards areas B and C, they decrease the input of metapelite and the contribution of Li-poor granites surpasses the aluminous influence. In the samples from region C the number of different contributions essentially reduces to only (2) Li-poor granitoids and (4), (5) metapelite demonstrating that the sediments provenance through the border of the basin have multiple sources.

The minor contributions of (6) Fe³⁺ rich quartz-tourmaline rocks, (1) Li-rich granitoid pegmatites and aplites, and (3) Fe³⁺rich quartz-tourmaline rocks (hydrothermally altered granites) show that these sources become scarce and almost absent onto the east of the basin.

Since the main contributions are from (2) Li-poor granitoids and (4), (5) metapelites the most similar lithologies in Rio Grande do Sul state is the Pelotas Domain (Philipp et al., 2002; 2005) which includes subalkaline, alkaline and A-type granitoids and the other contribution is attributed to Várzea do Capivarita complex (Fernandes et al., 1990) holding metapelites and metamarls.

The NE paleowind patterns defined by Bertolini et al (2021) for the sediments of Botucatu corroborate the possible sources contribution specially for region C (Fig. 11). Regions A and B can be also influenced by these sources, however according to the current location of Várzea do Capivarita complex and Pelotas Domain the paleowind directions are not aligned, nonetheless these regions could have contributions of sources that were already eroded and not available anymore. The sediments from regions A and B could also have been reworked by other geological environments before the establishment of the Botucatu desert. Moreover, the distribution and origin of heavy-detrital minerals in the beach sands from northern coast of Rio Grande do Sul State indicate granitoids and metapelite sources as well (Barros et al., 2008).

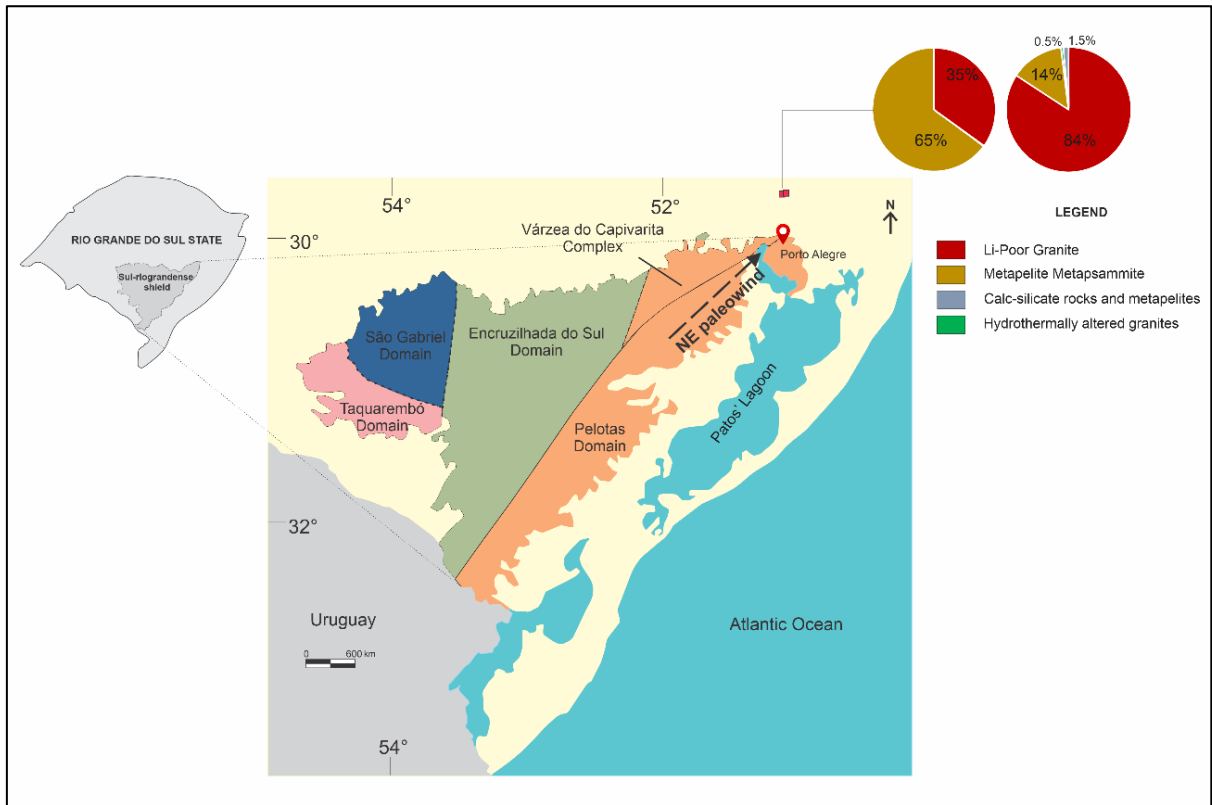


Figure 11. Sul-rio-grandense Shield main Domains with the most reliable sources for area C: the granitoids from Pelotas Domain and the metapelites from Várzea do Capivarita. Note the proximity and the NE paleowind direction. (Modified from CPRM, 2008; Bastos, 2020).

As a complementary provenance tool, the REE analysis improves the interpretation of the area. The REE elements composition show some similarities and some variations. In the upper border the samples SJ01 and SJ01B are respectively from a very silicified and a slight silicified sediments in geodes and both are fine grained. The REE values are basically the same and the samples only differ by a Ce negative anomaly in SJ01B.

In the context of stream waters and groundwaters compilation (Seto and Akagi, 2008) the negative Ce anomaly advances when $\sum\text{Fe}$ and $\sum\text{Mn}$ concentrations are low hence the Ce anomaly may not be part of the REE patterns of parental rocks. Instead, the values actually demonstrate a Ce(III) oxidation. In these continental Ce water some “independent” precipitations of Ce(IV) from Fe(III) or Mn(IV) precipitation may occur, as a result of the in situ pH-Eh condition or from the oxidative scavenging of Ce with Fe and Mn oxyhydroxides (Seto and Akagi, 2008).

Therefore, in the samples studied the Ce negative anomaly is attributed to the oxidation of Ce by the oxic water, since they even present fine stratification which corroborate that the influence of water altering the Ce values and oxygenated waters are able partially oxidize Ce (Bau, 1999; Koepfenkastro and De Carlo, 1992). In terms of

provenance, the samples from area A holds essentially the same provenance with only the Ce anomaly related to the *in situ* conditions.

Regarding the samples from regions B and C, the overall patterns of sample/REE chondrite show some similarity between the samples except the NP17 sample which is below the average values and display some variation in the REE pattern. The other samples (NP01, RB, NP18, EV, NP02) have similar patterns, in general. The main difference is the Ce positive anomaly in NP02 which can be explained as a preservation of Ce and low influence of oxic water avoiding Ce oxidation (Bau, 1999; Koepfenkastro and De Carlo, 1992; Seto and Akagi, 2008).

The patterns displayed in $\sum\text{REE}$ vs. δEu , LREE/HREE vs. δEu and LREE/HREE vs. La_N demonstrate that there is trend of fractionation which separates the samples into three groups. The first one is the samples from the region A which clearly have higher values for $\sum\text{REE}$ and fractionation is similar to each other. For the samples from regions B and C the values intercalate when compared to δEu and La_N . When compared to δEu , RB and NP17 become very separated from the others, while compared to La_N , NP02 and NP17 cluster away from the samples. Although a clear boundary is difficult to define the NP17 show a different pattern in all the comparable values. Meanwhile the RB sample from region C shows a different fractionation in $\sum\text{REE}$ vs. δEu , LREE/HREE vs. δEu .

The REE analysis is a useful provenance indicator and it shows the similarities between the elements patterns however it is important to examine the context where the sediments were deposited and other factors controlling the composition. Accordingly, the study herein adds another provenance tool which is tourmaline compositions. The REE allied to tourmaline results and the petrography demonstrate that the samples from region B have similar provenance, majorly metapelite and minor Li-poor granite contribution. Some samples from this region have more reliability and concise values in terms of $\sum\text{REE}$ vs. δEu and LREE/HREE vs. δEu which are (NP01, NP18, EV, NP02) showing that they have a similar signature.

The tourmalines composition validate that these samples have similar sources. The compared values of LREE/HREE vs. δEu and REE/HREE vs. La_N show that RB and NP02 intercalate their position closer to the previous region B samples. It may happen because of the small amount of $\sum\text{REE}$ and the positive Ce anomaly in NP02. Nonetheless the RB sample has undoubtedly a different source supported by the tourmaline results with almost only Li-poor granite input.

The NP17 sample from region B analyzed by the tourmaline values show similar provenance to its sample pairs, still in the REE analysis it has a very different pattern and

differs in all the elements comparisons. Some of the reasons reside in the very coarse granulometry this sample holds since the fine-grained size influences the enrichment of REE abundance in the sediments and finer fractions contribute to adsorption by clay minerals (Li et al., 2006; Ma et al., 2004; Wu et al., 1991). It may explain why this sample has the lowest values of Σ REE.

Even though the region A samples (SJ01, SJ01B) have higher levels of Σ REE and even fractionation differences from region B (NP01, NP18, EV, NP02), the pattern shapes have similarities and the fine fraction that the region A samples hold is the key of understanding the reason in the Σ REE amount. Contrary to what happens in the NP17, the finer fractions in SJ01 and SJ01B include detrital clay that probably adsorb more REE enriching their amount (Li et al., 2006; Ma et al., 2004; Wu et al., 1991) and proportionally placing the values above the region B samples, but still sharing similar source contributions. The tourmalines data confirms this assumption as well.

Although the samples from region A hold a very fine grained granulometry, their provenance seems similar to those from region B and some local parameters are influencing the REE values.

In summary, the REE analysis and tourmalines compositions were helpful to track provenance contributions and supply sedimentary research. The study herein proposes the provenance of sediments that are included in a volcano-sedimentary context in Paraná Basin. Sediments were collected from geodes shape and intertraps in some regions defined as regions A, B and C from border of the basin. These sediments are classically attributed to Botucatu Formation; however, they show different granulometry varying from fine grained to very coarse. The results mainly indicate two sources: for areas A and B the contribution of metapelites is prominent and it may have influence of Várzea do Capivarita complex (Fernandes et al., 1990). From part of area B and specially in area C the influence of granitoids is remarkable possibly from Pelotas Domain (Philipp et al., 2002; 2005).

7. Conclusions

The analysis of sediments in volcano-sedimentary context in Paraná Basin were performed in order to identify provenance contributions to the sediments since the volcanic rocks are attributed to Serra Geral Formation and the sedimentary rocks to Botucatu Formation. In this context, Botucatu Formation includes a very defined and almost uniform stratification but the studied sediments vary from fine grained to very coarse sediments. Accordingly, tourmaline compositions and REE analysis were applied to the present study in order to clarify provenance.

The tourmaline compositions indicate a major contribution of metapelites with and without an Al-saturating phase for regions A and B with probable influence of the Várzea do Capivarita complex and the Pelotas Domain, but other contributions are not excluded. In area C, an overturn occur and the Li-poor granite strongly increase while the metapelites input diminish. The source of the tourmalines from area C is more reliably attributed to the Pelotas Domain and Várzea do Capivarita complex (to a lesser extent) also corroborated by the NE paleowind directions.

The REE analysis demonstrate that even if region A samples show a fine grained granulometry which is quite different from the classic Botucatu rocks they have similar REE patterns and the higher amount of Σ REE is due to the adsorption in fine grained samples by clay minerals. This assumption is validated through the values of Σ REE from the other samples which are directly related to the grain size .

Acknowledgements

The first author acknowledges Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for the doctorate grant (process number: 141346/2017-5) and also Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) and Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGGEO) for the entire laboratorial and financial support during the research.

References

- Almeida, F.F.M., 1954. Botucatu, um deserto triássico da América do Sul. DNPM Div. Geol. Min., Notas Prel. e Estudos, vol. 86. 21 pp.
- Arioli, E.E., Licht, O.A.B., Vasconcellos, E.M.G., Bonnet, K.L., Santos, E.M. 2008. Faciologia vulcânica da Formação Serra Geral na região de Guarapuava, Paraná. In: IV Simpósio De Vulcanismo E Ambientes Associados, 4., 2008. Foz do Iguaçu. Anais... Foz do Iguaçu, SBG. 1CD-ROM.
- Asiedu, D.K., Dampare, S.B., Sakyi, P.A., Yakubo, B.B., Osae, S., Nyarko, B.J.B.,Manu, J., 2004. Geochemistry of Paleoproterozoic metasedimentary rocks from the Birim diamondiferous field, southern Ghana: implications for provenance and crustal evolution at the Archean–Proterozoic boundary. *Geochem. J.* 38, 215–228. <https://doi.org/10.2343/geochemj.38.215>
- Barros, C.E., Nardi, L.V.S., Dillenburg, S.R., Baitelli, R., Dehnhardt, B.A., 2008. Distribuição e origem dos minerais detríticos pesados das areias praias holocênicas do

- litoral norte do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Geociências*. 38(2): 319-335. 10.25249/0375-7536.2008382319335
- Bastos, V. A., 2020. Química mineral, geotemobarometria e suas implicações na evolução do Complexo Pinheiro Machado, região de Monte Bonito, RS. Porto Alegre, 86p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Bau, M., 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 67–77. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00014-9)
- Benabdelkader, A., Taleb, A., Probst, J.L., Belaidi, N., Probst, A., 2019. Origin, distribution, and behaviour of rare earth elements in river bed sediments from a carbonate semi-arid basin (Tafna River, Algeria). *Appl. Geochem.* 106, 96–111. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.05.005>
- Bertolini, G., Marques, J. C., Hartley, A. J., Da-Rosa, A. A. S., Scherer, C. M. S., Basei, M. A. S., Frantz, J. C., 2020. Controls on Early Cretaceous desert sediment provenance in south-west Gondwana, Botucatu Formation (Brazil and Uruguay). *Sedimentology*, 67(5), 2672–2690. doi:10.1111/sed.12715
- Bertolini, G., Marques, J. C., Hartley, A. J., Basei, M. A. S., Frantz, J. C., & Santos, P. R., 2021. Determining sediment provenance history in a Gondwanan erg: Botucatu formation, Northern Paraná Basin, Brazil. *Sedimentary Geology*, 417, 105883. doi:10.1016/j.sedgeo.2021.105883
- Bigarella, J.J., Salamuni, R., 1961. Early Mesozoic wind patterns as suggested by dune bedding in the Botucatu Sandstone of Brazil and Uruguay. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 72, 1089–1105. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1961\)72\[1089:EMWPAS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1961)72[1089:EMWPAS]2.0.CO;2)
- Bhatia, M.R., 1985. Rare earth element geochemistry of Australian Paleozoic graywackes and mudrocks: provenance and tectonic control. *Sediment. Geol.* 45, 97–113. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(85\)90025-9](https://doi.org/10.1016/0037-0738(85)90025-9)
- Bhatia, M.R., Crook, K.A.W., 1986. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contrib. Mineral. Petrol.* 92, 181–193. <https://doi.org/10.1007/BF00375292>
- Boynton, W. V., 1984. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies. *Developments in Geochemistry*, 63–114. doi:10.1016/b978-0-444-42148-7.50008-3.

- Busby-Spera, C., White, J.L., 1987. Variation in peperite textures associated with differing host-sediment properties. *Bulletin of Volcanology*, 49: 765-776. <https://doi.org/10.1007/BF01050641>
- Castor, S.B., Hendrik, J.B., 2006. Rare earth elements. In: Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, S.T. (Eds.), *Industrial Minerals and Rocks: commodities, Markets, and Uses*, vol. 7. Society for Mining Mineralogy, United States, pp. 769-792.
- CPRM., 2008. *Companhia De Pesquisa E Recursos Minerais – Serviço Geológico o Brasil. Mapa geológico do Rio Grande do Sul. escala 1:750.000.*
- Condie, K.C., 1991. Another look at rare earth elements in shales. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2527–2531. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90370-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90370-K)
- Condie, K.C., Dengate, J., Cullers, R.L., 1995. Behavior of rare elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 279–294. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)00280-Y](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)00280-Y)
- Cullers, R.L., Barrett, T., Carlson, R., Robinson, B., 1987. Rare-earth element and mineralogical changes in Holocene soil and stream sediment: a case study in the wet mountains, Colorado, U.S.A. *Chem. Geol.* 63, 275–297. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90167-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90167-7)
- Cullers, R.L., Basu, A., Suttner, L.J., 1988. Geochemical signature of provenance in sand-size material in soils and stream sediments near the Tobacco Root Batholith, Monata, U.S.A. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 275–297. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90123-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90123-4)
- Elderfeld, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of oceanwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 971–991. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90432-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90432-K)
- Fernandes L.A.D., Tommasi A., Porcher, C.C., 1990. Esboço estrutural de parte do Batólito de Pelotas – região de Quitéria-Capivarita. *Acta Geol. Leopold.*, 13:117-138.
- Frank, H.T., 2008. *Gênese e padrões de distribuição de minerais secundários na Formação Serra Geral (Bacia do Paraná)*. Porto Alegre, 324p. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Gallet, S., Jahn, B., Torii, M., 1996. Geochemical characterization of the Luochuan loess–paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications. *Chem. Geol.* 133, 67–88. <https://doi.org/10.1016/S0009-2541%2896%2900070-8>
- Garzanti, E., 2017. The maturity myth in sedimentology and provenance analysis. *J. Sediment. Res.* 87, 353–365. <http://dx.doi.org/10.2110/jsr.2017.17>

- Hausman, A., 1966. Comportamento do freático nas áreas basálticas do Rio Grande do Sul. *Boletim Paranaense de Geografia*, Curitiba, n. 18-20, p. 177-214.
- Hawthorne, F. C. and Henry, D. J., 1999. Classification of the minerals of the tourmaline group. *European Journal of Mineralogy*, 11, 201-215.
- Henry, D. J., Dutrow, B. L., 1992. Tourmaline in a low grade clastic metasedimentary rock: an example of the petrogenetic potential of tourmaline. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 112, 203-218. <https://doi.org/10.1007/BF00310455>
- Henry, D. J., Dutrow, B.L., 1996. Metamorphic tourmaline and its petrologic applications. In Grew, E.S. and Anovitz, L.M., Eds., *Boron-Mineralogy, Petrology and Geochemistry: Reviews in Mineralogy* 33, 503-557. <https://doi.org/10.1515/9781501509223-012>
- Henry, D. J., Guidotti, C. V., 1985. Tourmaline in the staurolite grade metapelites of NW Maine: a petrogenetic indicator mineral. *American Mineralogist*, 70, 1-15.
- Inguaggiato, C., Burbano, V., Rouwet, D., Garzón, G., 2017. Geochemical processes assessed by Rare Earth Elements fractionation at “Laguna Verde” acidic-sulphate crater lake (Azufra volcano, Colombia). *Appl. Geochem.* 79, 65–74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.02.013>
- Hole, M., Jolley, D., Hartley, A., Leleu, S., John, N., Ball, M., 2013. Lava–sediment interactions in an Old Red Sandstone basin, NE Scotland. *Journal of the Geological Society*, 170: 641-655. <https://doi.org/10.1144/jgs2012-107>
- Holz, M., Soares, A.P., Soares P.C., 2008. Preservation of aeolian dunes by pahoehoe lava: An example from the Botucatu Formation (Early Cretaceous) in Mato Grosso do Sul state (Brazil), western margin of the Parana´ Basin in South America. *Journal of South American Earth Sciences* v. 25, p. 398–404. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2007.10.001>
- Jerram, D., Stollhofen, H., 2002. Lava-sediment interaction in the desert settings; are all peperite-like textures the result of magma-water interaction? *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 114: 231-249. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(01\)00279-7](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(01)00279-7)
- Jiang, S., Palmer, M. R., Peng, Q. and Yang, J., 1997. Chemical and stable isotope compositions of Proterozoic metamorphosed evaporites and associated tourmalines from the Houxianyu borate deposit, eastern Liaoning, China. *Chemical Geology*, 135, 189-211. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(96\)00115-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00115-5)
- Koepfenkastrof, D., De Carlo, E. H., 1992. Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach. *Chem. Geol.* 95, 251–63. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90015-W](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90015-W)

- Li, X.S., Han, Z.Y., Yang, D.Y., Chen, Y.Y., 2006. REE geochemistry of Xiashu loess in Zhenjiang, Jiangsu province. *Acta Pedol. Sin.* 43, 1–7 (in Chinese with English abstract).
- Li, Z., Chen, Q., Zhang, C., Yu, Q., Dong, S., Zhao, L., Wang, N., 2019. Environmental Significance of the Chemical Composition of Sediments in Groundwater-Recharged Lakes of the Badain Jaran Desert NW China. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 20, 1026–1040. <https://doi.org/10.1029/2018GC007967>
- Luchetti, A. C. F., Nardy, A. J. R., Machado, F. B., Madeira, J. E. O., Arnosio, J. M., 2014. Peperites and sedimentary deposits within the silicic volcanic sequences of the PMP. *Solid Earth*, 5: 121–130. <https://doi.org/10.5194/se-5-121-2014>
- Ma, Y.J.,Huo, R.K.,Xu, Z.F.,Zhang, H.,Liu, C.Q., 2004. REE behavior and influence factors during chemical weathering. *Adv. Earth Sci.* 19, 87–94 (in Chinese with English abstract).
- Mange M.A., Maurer H.F.W., 1992. *Heavy Minerals in Colour*. London, Chapman and Hall, 147 p.
- Marschall, H., Ludwig, T., Altherr, R., Kalt, A., Tonarini, S., 2006. Syros metasomatic tourmaline: evidence for very high- $\delta^{11}\text{B}$ fluids in Subduction zones. *J. Petrol.* 47, 1915–1942. <https://doi.org/10.1093/petrology/egl031>
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin, B.R., McKay, G.A. (Eds.), *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. *Rev Mineral*, 21, pp. 169–200. <https://doi.org/10.1515/9781501509032-010>
- Melfi, A.J., Piccirillo, E.M., Nardy, A.J.R., 1988. Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin an introduction. In: Piccirillo, E.M., Melfi, A.J. (Eds.), *The Mezosoic Flood Volcanism of tha Paraná Basin: Petrogenetic and Geophysical Aspects*. IAGUSP, pp. 1–13.
- Michelin, C.R.L., 2007. *Seqüência de formação das cavidades no basalto e seu preenchimento com zeólitas, arenito, ágata e ametista, Derrame Miolo, São Martinho da Serra, Rio Grande do Sul, Brasil*. Porto Alegre, 50p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Michelin, C.R.L., 2014. *Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) - uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas*. Porto Alegre, 162p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-

Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.


- Milani, E. J., 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental. Porto Alegre, 225p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Milani, E.J., 2004. Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: Mantesso Neto, V., Bartorelle, A., Carneiro, C.D.R., Brito-Neves, B.B. (Eds.), *Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo: Beca: p. 265-279.
- Milani, E.J., Faccini, U.F., Scherer, C.M.S., Araújo, L.M., Cupertino, J.A., 1998. Sequences and stratigraphic hierarchy of the Paraná Basin (Ordovician to Cretaceous), Southern Brazil. In: Amos, A.J., López-Gamudi, O. & Rocha-Campos, A.C. (Eds.). *Sedimentary basins of South America*, Amsterdam, Elsevier, p. 449.
- Milani, E.J., Melo, J.H.G.; Souza, P.A., Fernandes, L.A., França, A.B., 2007. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 15(2), 265-287.
- Murray, R.W., Brink, M.R.B., Brumsack, H.J., Gerlach, D.C., Russ, G.P., 1991. Rare earth elements in Japan Sea sediments and diagenetic behavior of Ce/Ce*: results from ODP Leg 127. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2453–2466. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90365-C](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90365-C)
- Nascimento M.S., Góes A.M., 2005. Distribuição estratigráfica e proveniência de minerais pesados das Formações Ipixuna e Barreiras, região do Rio Capim, sul da Sub-Bacia de Cameté. *Rev. Bras. Geoc.*, 35(1):49-58.
- Nesbitt, H.W., 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* 279, 206–210. https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/1979Natur.279..206N/doi:10.1038/279206a0
- Nesbitt, H.W., Young, G.W., 1996. Petrogenesis of sediment in the absence of chemical weathering: effects of abrasion and sorting on bulk composition and mineralogy. *Sedimentology* 43, 341–358. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.1996.d01-12.x>
- Nesbitt, H.W., MacRae, N.D., Kronberg, B.I., 1990. Amazon deep-sea fan muds: light REE enriched products of extreme chemical weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 100, 118–123. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(90\)90180-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(90)90180-6)
- Nogueira, A. C. R., Rabelo, C. E. N., Góes, A. M., Cardoso, A. R., Bandeira, J., Rezende, G. L., Santos, R. F. Truckenbrodt, W., 2021. Evolution of Jurassic intertrap deposits in the

- Parnaíba Basin, northern Brazil: The last sediment-lava interaction linked to the CAMP in West Gondwana. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, Vol. 572 doi:10.1016/j.palaeo.2021.110370
- Northfleet, A., Medeiros, R.A., Muhlmann, H., 1969. Reavaliação dos dados geológicos da Bacia do Paraná. *Bol.Tec.Petrobrás*, Rio de Janeiro, 12, p.291-346.
- Petry, K., 2006. Feições de interação vulcano-sedimentares: seu uso como indicadores de contemporaneidade no magmatismo Rodeio Velho (meso-ordoviciano) e no vulcanismo Serra Geral (cretáceo inferior). São Leopoldo, 88p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade do Vale do Rio do Sinos.
- Petry, K., Jerram, D.A., Almeida, D.P.M., Zerfass, H., 2007. Volcanic-sedimentary features in the Serra Geral Fm., Paraná Basin, southern Brazil: Examples of dynamic lavasediment interactions in an arid setting. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 159: 313–325. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2006.06.017>
- Philipp R.P., Machado R., Nardi L.V.S., Lafon J.M., 2002. O Magmatismo Granítico Neoproterozóico do Batólito Pelotas no Sul do Brasil: Novos Dados e Revisão da Geocronologia Regional. *Rev. Bras. Geoc.*, 32(2):277-290.
- Philipp, R. P., & Machado, R., 2005. The Late Neoproterozoic granitoid magmatism of the Pelotas Batholith, southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 19(4), 461–478. doi:10.1016/j.jsames.2005.06.010
- Preston, J., Hartley, A., Mange-Rajetzky, M., Hole, M., May, G., Buck, S. and Vaughan, L., 2002. The provenance of triassic continental sandstones from the Beryl Field, northern North Sea: Mineralogical, geochemical, and sedimentological constraints. *Journal of Sedimentary Research*, 72, 18-29. <http://dx.doi.org/10.1306/042201720018>
- Rios, F.R., Mizusaki, A.M.P., Michelin, C.R.L., 2018. Feições de interação vulcano - sedimentares – exemplos na Bacia do Paraná (RS). São Paulo, UNESP, *Geociências*, v. 37, n. 3, p. 483-495. <https://doi.org/10.5016/geociencias.v37i3.12172>
- Rosenberg, P.E., Foit, F.F., 1979. Synthesis and characterization of alkali-free tourmaline. *Am. Mineral.* 64, 180–186.
- Santos, E.L., Maciel, L.A.C., Zir Filho, J.A., 1998. Distritos mineiros do Estado do Rio Grande do Sul, Brasília, DNPM, 35p.
- Scherer, C.M.S. Análise estratigráfica e litofaciológica da Formação Botucatu (Cretáceo Inferior da Bacia do Paraná) no Rio Grande do Sul, 1998. Porto Alegre, 202p. Tese (Doutorado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Scherer, C.M.S., 2000. Eolian dunes of the Botucatu Formation (Cretaceous) in Southernmost Brazil: morphology and origin. *Sedimentary Geology*, v. 137, p. 63–84. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(00\)00135-4](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00135-4)
- Scherer, C.M.S., 2002. Preservation of aeolian genetic units by lava flows in the Lower Cretaceous of the Paraná Basin, southern Brazil. *Sedimentology*, v. 49, p. 97–116. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.2002.00434.x>
- Scherer, C.M., Lavina, E.L., 2006. Stratigraphic evolution of a fluvial–eolian succession: the example of the Upper Jurassic–Lower Cretaceous Guar and Botucatu formations, Paraná a Basin, Southernmost Brazil. *Gondwana Res.*, 9, 475–484. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2005.12.002>
- Seto, M., Akagi, T., 2008. Chemical condition for the appearance of a negative Ce anomaly in stream waters and groundwaters. *Geochemical Journal*, Vol. 42, pp. 371 to 380. <https://doi.org/10.2343/geochemj.42.371>
- Skilling, I.P., White, J.D.L., McPhie, J., 2002. Peperite: a review of magma–sediment mingling. In: SKILLING, I.P., WHITE, J.D.L., MCPHIE, J. (Eds.), *Peperite: Processes and products of Magma-Sediment Mingling*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 114, p. 1–17. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(01\)00278-5](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(01)00278-5)
- Slack, J.F., 1996. Tourmaline associations with hydrothermal ore deposits. In: Grew, E.S. A.L.M. (Ed.), *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, *Review in Mineralogy*, pp. 559–643. <https://doi.org/10.1515/9781501509223-013>
- Squire, R.J., McPhie, J., 2002. Characteristics and origin of peperite involving coarse-grained host sediment: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 114: 45–61. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(01\)00289-X](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(01)00289-X)
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks*. Blackwell Scientific Publication, Oxford, pp. 1–301.
- Van Hinsberg, V.J., Henry, D.J., Dutrow, B.L., 2011a. Tourmaline as a petrologic forensic mineral: a unique recorder of its geologic past. *Elements* 7, 327–332. <https://doi.org/10.2113/gselements.7.5.327>
- Van Hinsberg, V.J., Henry, D.J., Marschall, H.R., 2011b. Tourmaline: An ideal indicator of its host environment. *Can. Mineral.* 49, 1–16. <http://dx.doi.org/10.3749/canmin.49.1.1>
- Waichel, B.L., Lima, E.F., Lubachesky, R., Sommer, C.A., 2006. Pahoehoe flows from the central Paraná Continental Flood Basalts. *Bulletin of Volcanology*, 68(7/8): 599–610. <http://dx.doi.org/10.1007/s00445-005-0034-5>

- Waichel, B.L., Lima, E.F., Sommer, C.A., Lubachesky, R., 2007. Peperite formed by lava flows over sediments: An example from the central Paraná Continental Flood Basalts, Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 159: 343-354. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2006.07.009>
- Waichel, B.L., Scherer, C.M.S., Frank, H.T., 2008. Basaltic lavas covering active Aeolian dunes in the Paraná Basin in Southern Brazil: features and emplacement aspects. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 169: 59–72. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2007.11.004>
- Wronkiewicz, D.J., Condie, K.C., 1987. Geochemistry of Archean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: source-area weathering and provenance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 2401–2416. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90293-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90293-6)
- Wu, M.Q., Wen, Q.Z., Pan, J.Y., Diao, G.Y., 1991. Rare earth elements in the Malan loess from the middle reaches of the Huang He River. *Chin. Sci. Bull.* 36, 1380–1385.
- Xu, D.R., Gu, X.X., Li, P.C., Chen, G.H., Xia, B., Bachlinski, R., He, Z.L., Fu, G.G., 2007. Mesoproterozoic–Neoproterozoic transition: geochemistry, provenance and tectonic setting of clastic sedimentary rocks on the SE margin of the Yangtze Block, South China. *J. Asian Earth Sci.* 29, 637–650.
- Zalán, P.V., Wolff, S., Conceição, J.C.J. Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Appi, V.T., Neto, E.V.S., Cerqueira, J.R., Marques, A., 1990. The Paraná Basin, Brazil. In M.W. Leighton, D.R. Kolata, D.F. Oltz And J.I. Eidel, (Eds)., *Interior Cratonic Basins: AAPG Memoir 51*, v. 8, p. 81-708.
- Zhang, L.F., Sun, M., Wang, S.G., Yu, X.Y., 1998. The composition of shales from the Ordos basin, China: effects of source weathering and diagenesis. *Sediment. Geol.* 116, 129–141. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(97\)00074-2](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(97)00074-2)
- Zimanowski, B., Büttner, R., 2002. Dynamic mingling of magma and liquefied sediments: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 114, p. 37-44, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(01\)00281-5](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(01)00281-5)

5.6 CARTA DE SUBMISSÃO - ARTIGO 3

SAMES-D-23-00096 - Confirming your submission to Journal of South American Earth Sciences 

This is an automated message.

Title: Zeolite associated with silicification in a volcano-sedimentary context, southern Brazil.

Dear Mr Rodrigues,

We have received the above referenced manuscript you submitted to Journal of South American Earth Sciences. It has been assigned the following manuscript number: SAMES-D-23-00096.

To track the status of your manuscript, please log in as an author at <https://www.editorialmanager.com/sames/>, and navigate to the "Submissions Being Processed" folder.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Journal of South American Earth Sciences

More information and support

You will find information relevant for you as an author on Elsevier's Author Hub: <https://www.elsevier.com/authors>

FAQ: How can I reset a forgotten password?

https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28452/supporthub/publishing/

For further assistance, please visit our customer service site: <https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>

Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about Editorial Manager via interactive tutorials. You can also talk 24/7 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email

This journal uses the Elsevier Article Transfer Service. This means that if an editor feels your manuscript is more suitable for an alternative journal, then you might be asked to consider transferring the manuscript to such a journal. The recommendation might be provided by a Journal Editor, a dedicated Scientific Managing Editor, a tool assisted recommendation, or a combination. For more details see the journal guide for authors.

5.7 ARTIGO 3

Title: **Zeolite associated with silicification in a volcano-sedimentary context, southern Brazil**

Authors: **Isaque C. Rodrigues¹, Ana M. P. Mizusaki¹, Glaucia N. Queiroga³, Cassiana R. L. Michelin², Fernando R. Rios¹**

¹Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências -PPGGEO- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500; 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil.

²Instituto de Geociências, Departamento de Mineralogia e Petrologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500; 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil.

³Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro s/n – Bauxita Ouro Preto - 35400-000- Ouro Preto, Minas Gerais.

ABSTRACT

In Paraná Basin context, a volcano-sedimentary interaction is noticeable and some remarkable zeolite aggregates appear in the sediments deposited inside volcanic cavities (mega vesicles). Silicification likewise is associated to the sediments. Consequently, analysis such as petrography, X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy and mainly electronic microprobe confirmed the clinoptilolite. This type of zeolite, under the given conditions, is attributed as low temperature and they appear in a feature known as geodes with sediments. Clinoptilolite is formed from the alteration of the volcanic host rock. This alteration develops by dissolution, remobilization and precipitation and can form silicification and zeolitization. The study of this association contributes to the understanding of post magmatic processes, sedimentary processes, dissolution of the volcanic host rock, remobilization of silica and then precipitation of silica and zeolite as cementation in the sediments. Since this feature is in a context of volcanic alteration rocks and intense fracturing, the framework suggests a permeable and porous system which contributed to processes like infiltration, transportation; silicification and zeolitization as cementation. Furthermore, a formation and deposition model for the geodes with sediments feature are also suggested for this context.

Keywords: Zeolite, silicification, alteration

1. Introduction

The interaction between percolating fluids and rocks is important to better understand geological processes such as alteration of volcanic rocks and their products. Zeolite formation is commonly associated to this context by the alteration of volcanic glass or its interaction with water (Wise, 2013). Although, zeolite species can be distributed in other environments such as saline-lake systems, fresh water-lake or groundwater systems, marine environments and are also related to geological processes like weathering, low-grade burial metamorphism and hydrothermal systems (Iijima and Utada, 1966; Gottardi and Galli, 1985; Ogihara and Iijima, 1990).

In the intraplate paleozoic Paraná Basin context, zeolite appears in sediments as cementation, alteration and filling cavities of volcanic rocks. The sediments with zeolites are attributed to Botucatu Formation, a jurassic-cretaceous aeolian system (Scherer, 2000), although zeolite may also appear in other lithologic units of the basin to a lesser extent. Zeolite aggregates are included in the sedimentary processes however, the host rock is inserted in a volcano-sedimentary context which is formed when volcanic flows interact with the sedimentary content and form a variety of characteristic features (Michelin, 2007; Petry et al., 2007; Waichel et al., 2007; Arioli et al., 2008; Holz et al., 2008; Perinotto et al., 2008; Waichel et al., 2008; Michelin, 2014; Rios et al., 2018).

The process of silicification is associated to the zeolitization in the sediments' features which is related to processes such as dissolution, remobilization and precipitation of siliceous minerals. Therefore, the study of zeolite composition in this context can help to understand the alteration of the associated volcanic rocks which led to silicification, zeolitization and preservation of the features. Additionally, this study elucidates post magmatic processes that formed sedimentary features.

2. Geological Setting

2.1. Basin Framework

Paraná Basin is in southern Brazil (Fig. 1) and it is defined as an intraplate basin in South American Platform. The basin covers approximately 1.6 million km² including other countries such as Paraguay, Uruguay and Argentina. Geologic processes developed during the

basin's evolution for example: multiple subsidence, uplift, sedimentation, and magmatism. The Paraná basin includes sedimentary and volcanic register and the beginning of basin's evolution is in Paleozoic and upper deposits in Mesozoic (460 to 65 Ma) (Northfleet *et al.*, 1969; Zalán *et al.*, 1988; Zalán *et al.*, 1990; Milani, 1997; Milani *et al.*, 1998, Milani *et al.*, 2007).

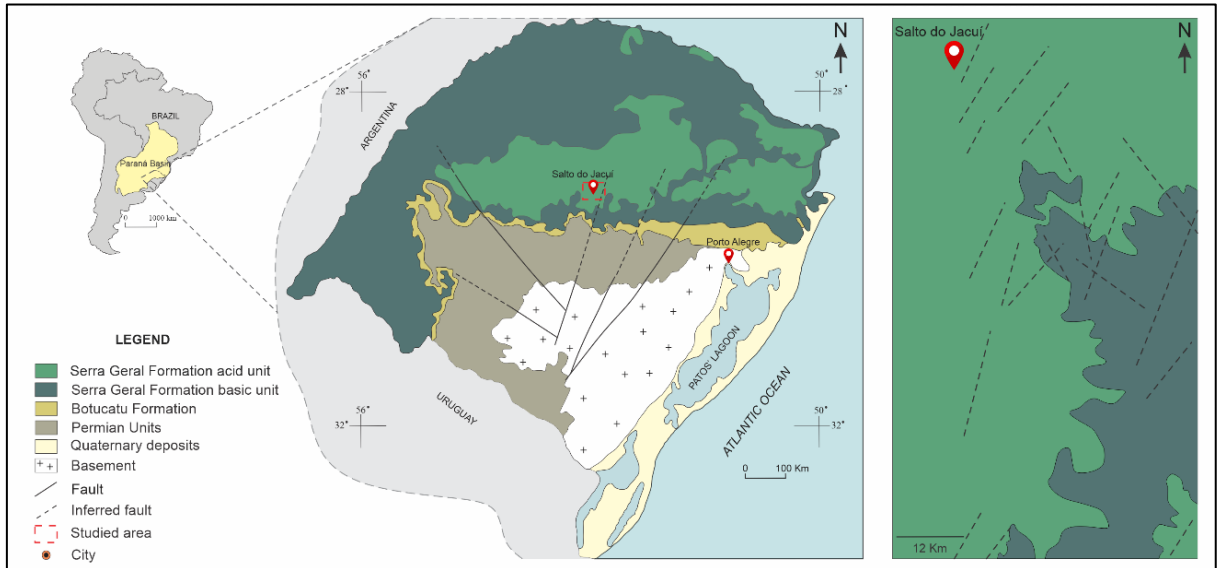


Figure 1. Simplified geological map of Paraná basin location and the study area at Salto do Jacuí in Rio Grande do Sul state, Brazil (Modified from Milani 2004).

In this context, the interaction between sedimentary rocks of Botucatu Formation and the volcanic rocks of Serra Geral in the current border of the basin form some volcano-sedimentary features provided by the break-up of Gondwana and the opening of the South Atlantic. The 7,000 m of rocks successions is defined by Milani (1997) into 6 second-order supersequences: Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, Gondwana II, Gondwana III and Bauru ranging from Late Ordovician to Late Cretaceous (Fig. 2) (Milani *et al.*, 2007).

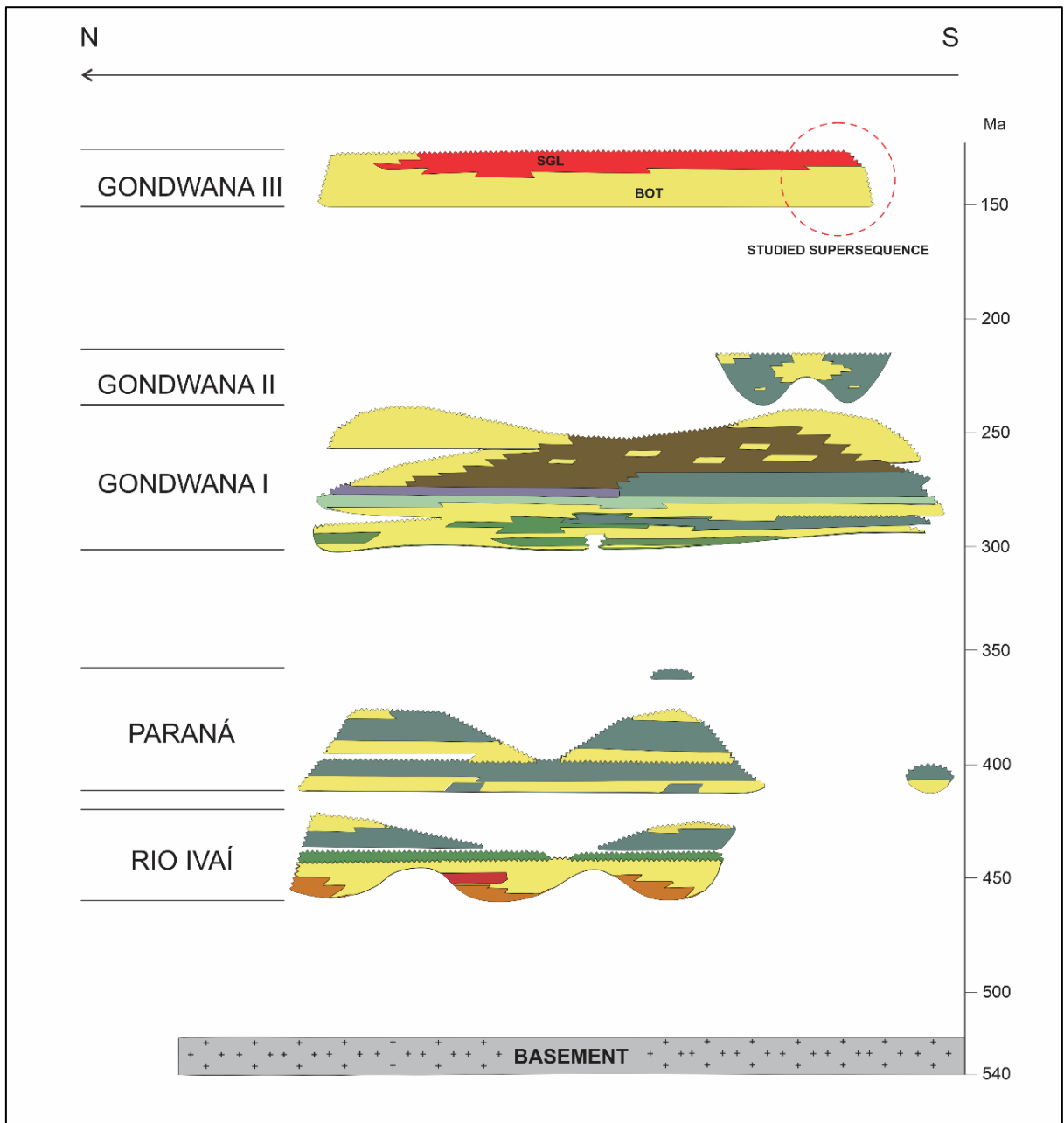


Figure 2. Lithostratigraphic column with the supersequences of Paraná basin defined by Milani (1997).

The present study approaches part of Gondwana III Supersequence which includes Botucatu and Serra Geral Formations. The sedimentary content is attributed to Botucatu Formation and the volcanic rocks are defined as Serra Geral Formation which holds volcanic flows (Scherer, 2002; Petry et al., 2007; Waichel et al., 2008; Michelin, 2014; Reis et al., 2014; Rios et al., 2018).

The register of Botucatu Formation is interpreted as a huge erg which expose outcrops with large cross-stratification (1-30m) defined as residual deposits of wind dunes. The Botucatu successions vary in width, possibly, due to the preservation of the paleo-morphology of dunes, reaching up to 100 m thick. The Botucatu facies are very characteristic, easily

recognizable and defined as reddish to pink quartz sandstones with fine to medium granulometry and rounded grains showing a matte aspect (Scherer, 1998, 2000, 2002; Scherer and Lavina, 2006).

On the other hand, Serra Geral Formation comprises intense magmatism. This volcanic action is related to the distension and breaking processes of Gondwana. This magmatic event originated one of the largest basaltic provinces on the planet (Melfi et al., 1988; Zalán et al., 1990; Milani et al., 1998).

The precise study area is in Salto do Jacuí Mining District (SJMD) which is located at Paraná Basin, in southern Brazil. The SJMD covers 250 km² mostly included at Salto do Jacuí city and it is known by the high amount of agate extraction and commerce (Santos et al., 1998). The SJMD of Paraná Basin includes volcano-sedimentary features of interaction between Botucatu and Serra Geral Formations. A summary about the volcano-sedimentary features is better detailed below.

2.2. Volcano-sedimentary features in Paraná Basin

Volcanic flows in contact with sediments may interact physically and/or chemically and are generally found in desertic environments including in Paraná Basin generating a variety of volcano-sedimentary features (Scherer, 2002; Petry, 2006; Waichel et al., 2006; Petry et al., 2007; Waichel et al., 2007; Arioli et al., 2008; Holz et al., 2008; Luchetti et al., 2014; Michelin, 2014; Rios et al., 2018).

In Paraná Basin framework the cretaceous magmatism of Serra Geral Formation generated lava flows. This volcanic flow interacts with active Botucatu Formation forming volcano-sedimentary features such such as volcanoclastic breccias, sedimentary breccias, sandstone dykes and fractures filled by sediments. (Petry, 2006; Waichel et al., 2006; Michelin, 2007; Petry et al., 2007; Waichel et al., 2008; Rios et al., 2018 Milani 1997; Michelin, 2014; Rios et al., 2018).

In the study region of SJMD, a feature known as geodes with sediments is remarkable. This feature is formed inside mega vesicles or cavities (around 50 cm) (Hausman, 1966) into the volcanic rock. Sediments, secondary minerals or silica can partially or totally deposit or precipitate inside the space of the cavity in different proportions, however geodes filled totally by sediments are briefly described in literature (Frank, 2008; Michelin, 2014). Accordingly, the geodes with sediments are the research subject.

3. Methodology

The current work is based on literature research and previous information about the study area. After the references investigations, the area of Salto do Jacuí for the sampling, followed by petrography, X-ray diffraction, electron microprobe analysis and Scanning Electron Microscopy.

3.1 Petrography

The sampling was mainly in the (sedimentary portion) of the geodes with sediments which are in the volcano-sedimentary context and the host rock (volcanic portion) was described. Therefore, the macroscopy and microscopy of the rocks characterized minerals, granulometry, lithology, textures, and structures. The petrographic thin sections were described with a Leitz Laborluz 12 microscope and photographs from the micro sections were taken.

3.2 X-ray diffraction

The mineralogical characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD) and diffractograms were acquired at X-ray Diffractometry Laboratory of Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), using a D-5000 diffractometer - Siemens (BRUKER-AXS), equipped with a curved graphite monochromator in the secondary beam operating at 40 kV/ 30 mA (Cu K α radiation = 1,54178 Å). It was used for whole rock analysis the angular range from 2 to 72° 2 θ , scan speed of 0.02°/1s with divergence and anti-scattering slits of 1°- and 0.2-mm receiving slit in the detector.

3.3 Scanning electron microscopy

In order to perform the scanning electron microscopy (SEM) analysis, at some portions of the samples it was possible to collect some zeolite aggregates as millimetric fragments and they were mounted to be analyzed. The equipment belongs to IDEIA – Microscopy and Microanalysis Center of the Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul (PUC-RS). The samples chip of aggregates was gold-coated for scanning electron microscopy (SEM) using a Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM Inspect F50 FEI) in order to study the morphology and textural features of the aggregates.

3.4 Electron microprobe analysis

In order to precisely define the zeolite composition, the Electron microprobe analyses) were undertaken at Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Laboratory of Microscopy

and Microanalysis using a JEOL JXA-8230 microprobe at Laboratório de Microscopia e Microanálises (LMic) of the Department of Geology of Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Operating conditions were 15 kV accelerating voltage, 20 nA beam current and 5 μm beam diameter. The compositions are given in major oxides and they are later plotted in a (Ca + Mg)-K- Na diagram to confirm which type of zeolite was found.

4. Results

4.1. Zeolite and silicification in geodes with sediments

The geodes with sediments are formed in the cavities of the volcanic register which is the host rock. The sediments fill rounded cavities and they can be visually divided into slightly silicified and very silicified while the silicification appear as cementation. The slight silicified geodes with sediments are reddish siltstones to fine sandstone with planar layered stratification and the outer shape of these features is globular (Fig. 3a). These geodes with sediments are relatively friable and have around 20cm to 50 cm in diameter.

In contrast, the very silicified geodes with sediments are composed of quartz-feldspar oxidated siltstone to fine sandstone; they equally have a globular shape but are smaller (~10 to 20 cm) but expose an irregular stratification and intense silicification associated to zeolite aggregates through the layers and covering the outer part of the geodes (Fig. 3b).

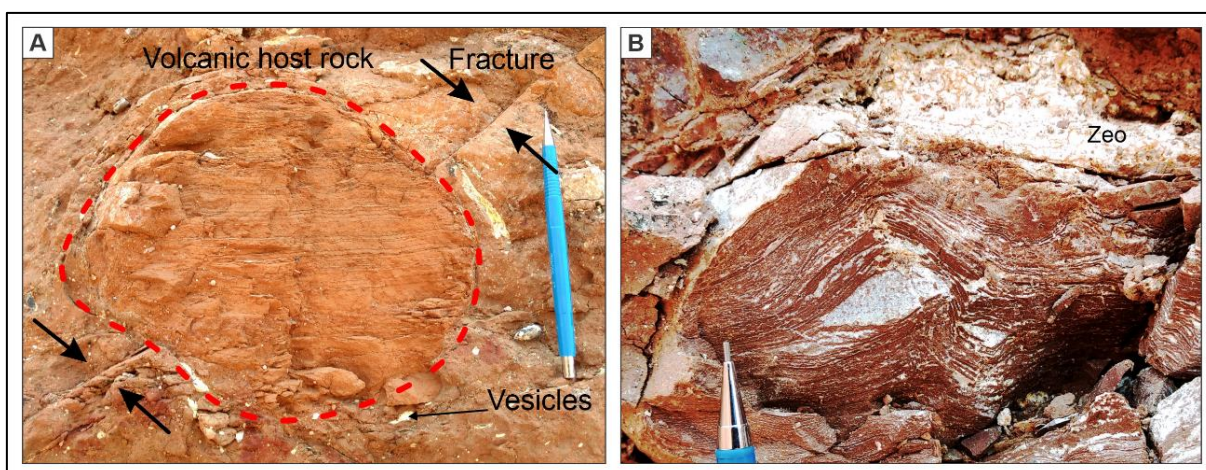


Figure 3. The sedimentary features named as geodes with sediments deposited into the spaces of the basalt (cavity). A- Geode with sediment with fine layered sediments (siltite) filling the whole available space of the basalt. The geode is connected to a fracture filled by sediments highlighted by the arrows. B- Geode of sediment partially filled with fine sediments and silicification. Zeolitization is precipitated through the layers and specially on the surface of the feature forming aggregates. In this case, the stratification is disturbed and altered by the silicification with remarkable silica core in the middle of the sample. Zeo- zeolite.

Microscopically, zeolite appears more discreet in the slight silicified geodes with sediments and the cementation by silica is prominent as microcrystalline quartz (Fig. 4a). Meanwhile, in the very silicified geodes with sediments, silicification permeates as a microcrystalline quartz and sometimes as fibro-radial quartz filling the available spaces (cavities); the zeolite crystals here are well-developed ranging from 100 μm to 500 μm (see Fig.4) in situ aggregates that pervades with the silica the micro spaces (Fig. 4b). The hardness is remarkable and the silica is more concentrated between the layers as microcrystalline quartz. The silica growths forming a core in the center of the original horizontality producing an irregular layering (see Fig. 3b).

The volcanic host rock is a hypocrystalline basalt with a light gray to reddish color, with very fine to fine granulation, composed of plagioclase, clinopyroxene and opaques. Plagioclase phenocrysts are subhedral, with glomeroporphyritic texture. There is a significant volume of vesicles (see Fig. 3a), filled or partially filled with clay minerals, zeolites and calcite. An important feature is the intensity of dissolution of the vitreous matrix (Fig. 4c). The investigated flows show some alteration feature, evidenced by the formation of a secondary mineralogy (clay minerals, zeolites and calcite) and the basalt show intense fracturing. Besides the vesicles, the basalt holds cavities (~10 to 50 cm in diameter) which can be filled by silica, silica and sediments or totally filled with sediments. The region with vesicles and cavities that form the geodes are mainly in the upper portion of the volcanic flow.

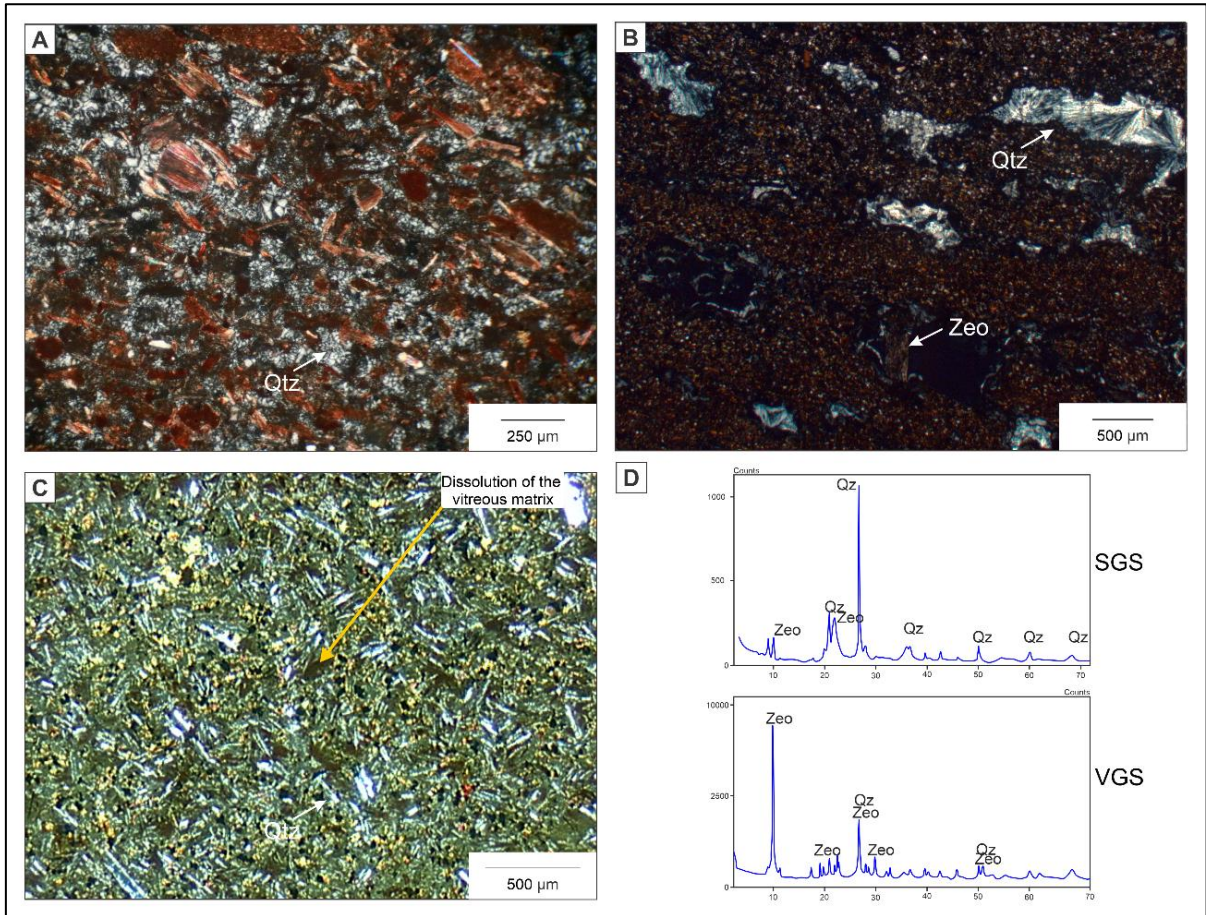


Figure 4. A- Silicification as cementation of microcrystalline quartz filling the intergranular porosity of SGS feature. B- Silicification as fibro-radial quartz and zeolites filling the spaces in the VGS feature. C- HypocrySTALLINE basalt with fine granulation, composed of plagioclase, clinopyroxene. The dissolution of the vitreous matrix is evidenced by the dark portions and one of them is indicated by the arrow. D- XRD analysis with the presence of zeolite and quartz for both features. Qz- quartz; Zeo- zeolite.

4.2. Chemical analysis

The whole-rock X-Ray Diffraction (XRD) showed for both types of geodes with sediments, the presence of Quartz (Qz) and Zeolite (Zeo) (Fig. 4d). The Scanning Electron Microscopy (SEM) was used in the well-developed zeolite aggregates showing a prominent tabular habit. The zeolites are euhedral and growing out of the siliceous mass (Fig. 5a,b). In the very silicified geodes with sediments the zeolite crystals grow even out of the sediments forming a crust plenty of the bigger zeolites (500 μm). The zeolites can precipitate bordering and into the spaces (Fig. 5c) and sometimes they only border the spaces and the remaining is filled by silicification (Fig. 5d).

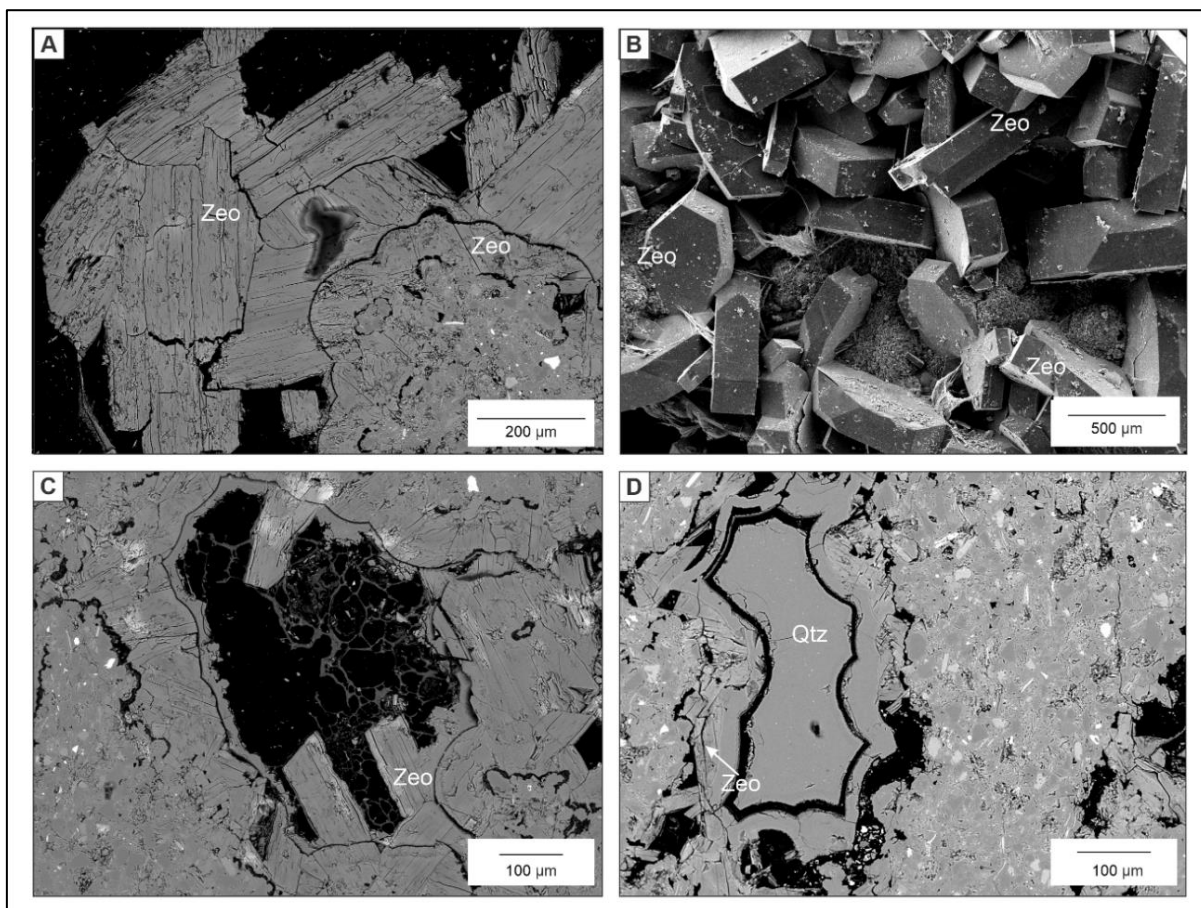


Figure 5. Zeolites and silicification images in the geodes with sediments. A-Backscattered electron image of well-developed zeolite aggregates on the surface of the geodes with sediments. B- SEM image of the zeolite aggregates showing a tabular habit growing out of the siliceous mass. C- Zeolite bordering and precipitating into the spaces. D- Zeolites bordering and microcrystalline quartz fulfilling the spaces. Qz- quartz; Zeo- zeolite.

The Electron Microprobe analysis was executed in 62 points plotted in zeolite crystals. The zeolites oxides show SiO_2 values varying from ~57% to ~69 % with an average of ~65%. The Al_2O_3 values range from ~10% - 19% with an average of ~14%. The compositions display similar values and the oxides data in detail are described in table 1. Furthermore, the values of Mg, Ca, K and Na were normalized and plotted in the (Ca + Mg)-K- Na diagram proposed by Pe-Piper and Miller (2002) from the proportion of the oxides given by the microprobe analysis.

Sample	Na_2O	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	K_2O
1	0,087	65,91	14,619	0,527	5,083	1,54
2	0,105	64,805	14,524	0,571	4,859	1,408
3	0,075	64,587	14,57	0,898	4,677	1,278
4	0,093	65,524	15,128	0,824	4,673	1,387

5	0,052	65,7	14,38	1,431	3,995	0,966
6	0,087	65,862	14,634	1,296	4,324	1,208
7	0,083	68,572	13,836	1,485	3,367	1,073
8	0,078	65,678	14,987	1,229	4,381	1,199
9	0,113	65,907	14,842	1,012	3,894	1,41
10	0,072	65,275	15,034	1,693	4,088	0,891
11	0,126	66,021	15,016	0,572	5,153	1,661
12	0,097	65,865	14,842	0,675	4,951	1,35
13	0,111	65,437	14,488	0,739	4,673	1,719
14	0,13	67,221	14,75	0,524	5,131	1,684
15	0,12	65,709	14,171	0,714	4,306	1,692
16	0,087	64,765	14,451	0,553	5,03	1,508
17	0,091	65,227	14,577	0,622	5,078	1,564
18	0,135	67,136	14,185	0,763	4,376	1,88
19	0,144	65,635	14,927	0,639	4,777	1,661
20	0,052	65,016	13,842	1,496	3,673	1,177
21	0,089	68,684	13,226	1,35	3,39	0,984
22	0,057	66,559	14,523	1,638	3,969	1,147
23	0,151	65,416	14,482	0,735	4,794	1,46
24	0,17	66,202	14,619	0,561	5,141	1,53
25	0,146	66,228	14,422	0,478	5,196	1,586
26	0,19	64,594	14,541	0,458	4,976	1,748
27	0,265	61,566	13,672	0,548	4,36	2,114
28	0,136	64,102	13,789	0,633	4,261	1,753
29	0,091	66,184	13,276	1,265	3,543	0,841
30	0,065	65,189	14,73	1,402	4,689	0,915
31	0,098	63,774	13,506	0,876	4,371	1,326
32	0,094	65,742	14,607	1,311	3,451	1,124
33	0,08	65,561	14,454	1,448	3,977	1,173
34	0,084	67,338	13,228	1,287	3,327	1,019
35	0,114	68,572	12,891	1,359	3,322	0,847
36	0,05	64,959	14,297	1,16	4,086	1,14
37	0,046	65,748	12,481	1,232	3,221	0,59
38	0,052	67,141	14,286	1,423	3,74	0,7
39	0,073	67,382	12,75	1,286	3,324	0,521
40	0,107	67,228	12,645	0,884	3,187	0,997
41	0,083	64,209	11,883	0,948	3,056	0,922
42	0,099	67,903	11,799	0,952	3,014	0,955
43	0,088	65,09	14,237	1,382	3,504	0,937
44	0,061	63,114	13,511	1,348	3,971	0,721
45	0,084	66,465	14,585	1,529	3,694	0,834

46	0,065	62,53	13,186	1,392	3,654	0,904
47	0,05	64,399	13,846	1,35	3,423	0,718
48	0,058	63,559	13,326	1,199	3,233	0,778
49	0,065	63,812	12,857	1,197	3,668	0,886
50	0,058	65,163	12,122	0,918	2,989	1,065
51	0,074	57,816	10,882	0,897	3,448	0,942
52	0,069	66,735	13,543	1,385	3,634	0,929
53	0,06	69,184	14,058	1,405	3,337	0,967
54	0,045	63,725	13,598	1,516	3,828	0,663
55	0,092	64,789	14,65	1,425	3,833	0,946
56	0,065	64,164	14,423	1,559	3,899	0,8
57	0,084	65,255	14,337	1,465	3,758	1,164
58	0,033	63,116	12,306	1,064	3,27	1,043
59	0,072	63,031	12,463	1,114	3,259	0,659
60	0,049	61,904	11,834	1,177	3,734	0,816
61	0,067	62,758	13,242	1,337	3,886	0,874
62	0,058	61,544	11,323	1,136	3,416	1,015

Table 1: Oxide compositions of the studied zeolites.

This diagram shows the compositional variations of the zeolites and help classify them. The zeolites from the region demonstrate very similar composition and trend inside the field of heulandite group. Clinoptilolite and heulandite are isostructural, and are at the end of a continuous solid-solution series (Boles, 1972; Alietti, 1972; Alberti, 1975; Gottardi and Galli, 1985). In order to define which, the zeolite the mineral is, the composition for clinoptilolite is $Si/A1 > 4.0$ (Mason and Sand, 1960; Boles, 1972) (Fig. 5).

In this sense, all the zeolites studied have $Si/A1 > 4.0$ with minimum of 4.33, maximum of 5.75 and an average of 4.75 (see table 1). Consequently, all the studied zeolites can be classified as clinoptilolite.

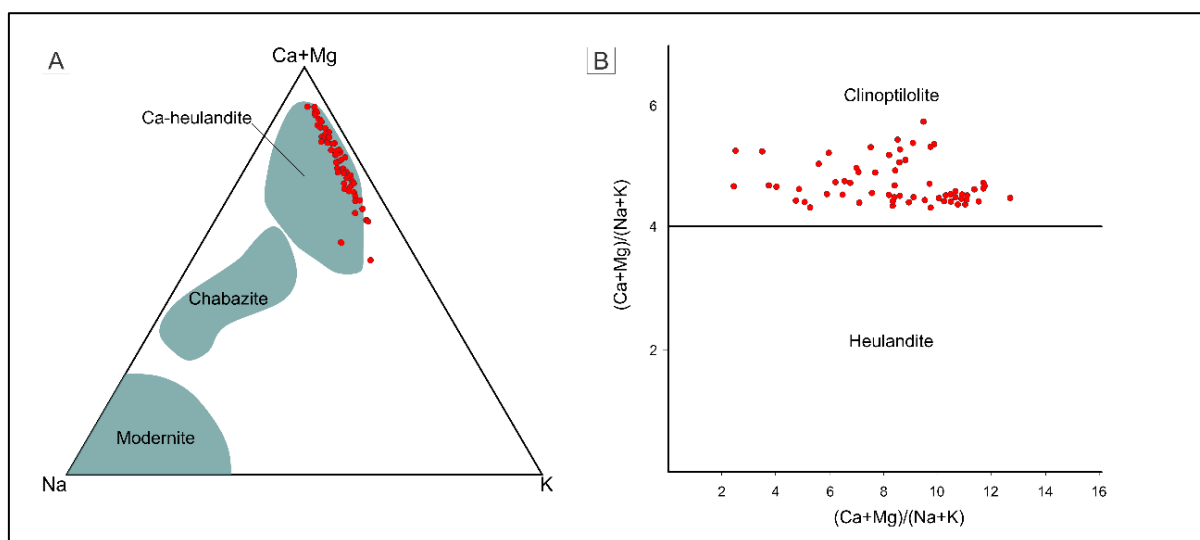


Figure 6. Compositional diagrams of zeolites. A- (Ca+Mg) – Na – K compositional diagram showing that the studied zeolites are inside the heulandite group (Pe-Piper and Miller, 2002). B- The zeolite Si/Al ratio ≥ 4 is classified as clinoptilolite, (Mason and Sand, 1960; Boles, 1972; Pe-Piper and Miller, 2002).

5. Discussion

In Salto do Jacuí region, the association of zeolite and silicification are found in sediments included into the available spaces of lava flows (cavities). The host rock is a basalt with remarkable alteration evidenced by the presence of secondary minerals, vesicles, fractures and dissolution of the vitreous matrix and the cavities give space to sediments eventually deposit and form the geodes with sediments.

The generation of these cavities is attributed to the accumulation of bubbles during the lava emplacement (Hausman, 1966; Self et al., 1996) and only after this process the sediments are transported and deposited inside them. Together with these sediments, silicification appear in different levels (slightly or intensely) and some geodes with sediments hold zeolite aggregates.

These features can appear in at least two ways into the volcanic layers: in the first case, the sediments are transported by infiltrating water that carries the sediments through the fractures and microfractures, decant and form the stratification. This process may be formed by many water discharges through time, until the filling of the entire space with sediments which show no alteration of the stratification. Posteriorly, a moderate silicification pervades the sediments and probably migrate through the same spaces of the meteoric water (Fig. 7a).

In the second case, the sediments are equally transported by infiltrating water through the fractures and microfractures, decant and form the stratification. However, before the sediments fulfill the available space, a silica flow precipitates and grow through sediments

altering and disturbing the stratification. The silicification, in this case is intense, forming nodules in the middle of the sample. Subsequently, the silica input decreases and the composition of fluids that feed this process possibly changed, precipitating clinoptilolite through the layers and on the surface of the geodes with sediments as aggregates (Fig. 7b).

In Paraná basin, zeolites appear predominantly in volcanic rocks, nonetheless, in the studied region, zeolite appears in the sedimentary portion. The zeolite with the most similarities with clinoptilolite is heulandite, which mainly appear in basic rocks and rarely in acid flows (Frank, 2008). Clinoptilolite is part of the heulandite group and they both are isostructural. When the Si/Al ratio is ≥ 4 , the zeolite is defined as clinoptilolite, (Mason and Sand, 1960; Boles, 1972) then the entire studied zeolites are inside the clinoptilolite field composition (see fig. 6b). As a novelty, even if it is locally, the clinoptilolite aggregates appear in a sedimentary feature in contact with the basalt.

In general, zeolites are commonly formed from partial or complete dissolution products of volcanic rocks (Iijima, 1980; Wise, 2013; Karakaya et al., 2015) and in the context of Salto do Jacuí, clinoptilolite formation is attributed as a low temperature type of zeolite and it can be formed by weathering processes and percolating water environment approximately from 20° to 50°C (Iijima, 1980; Mumpton, 1981; Michelin 2014).

In the present study, clinoptilolite formation is credited to the volcanic basic host rock alteration contributed by water input, probably meteoric. The characteristics of alteration in basaltic host rock such as secondary minerals, vesicles, fractures and dissolution of the vitreous matrix corroborates with this assumption. The water contribution to the clinoptilolite and silica context is likewise evidenced by the stratification of the sediments into the volcanic spaces, which compose the geodes with sediments feature.

The transportation of the sediments and precipitation of silica and zeolite into the cavities is only possible, in this context, due to the fractures that prevail in the basalt. The silicification is possibly provided by the dissolution of the vitreous matrix of the basalt while the percolation of meteoric waters migrate through the fractures of the host rock and the silica can precipitate into the cavities. This assumption is corroborated by other researches that essentially propose a permeable and porous system for silica remobilization (Michelin, 2014; Reis et al., 2014).

Therefore, zeolite can be a helpful tool mineral to analyze geological processes, and the clinoptilolite found in the samples contribute to understand the post magmatic processes and indicate a possible low temperature precipitation. Furthermore, the association of clinoptilolite and silicification, in this case, suggests alteration processes of volcanic rocks and a later cementation of the sediments.

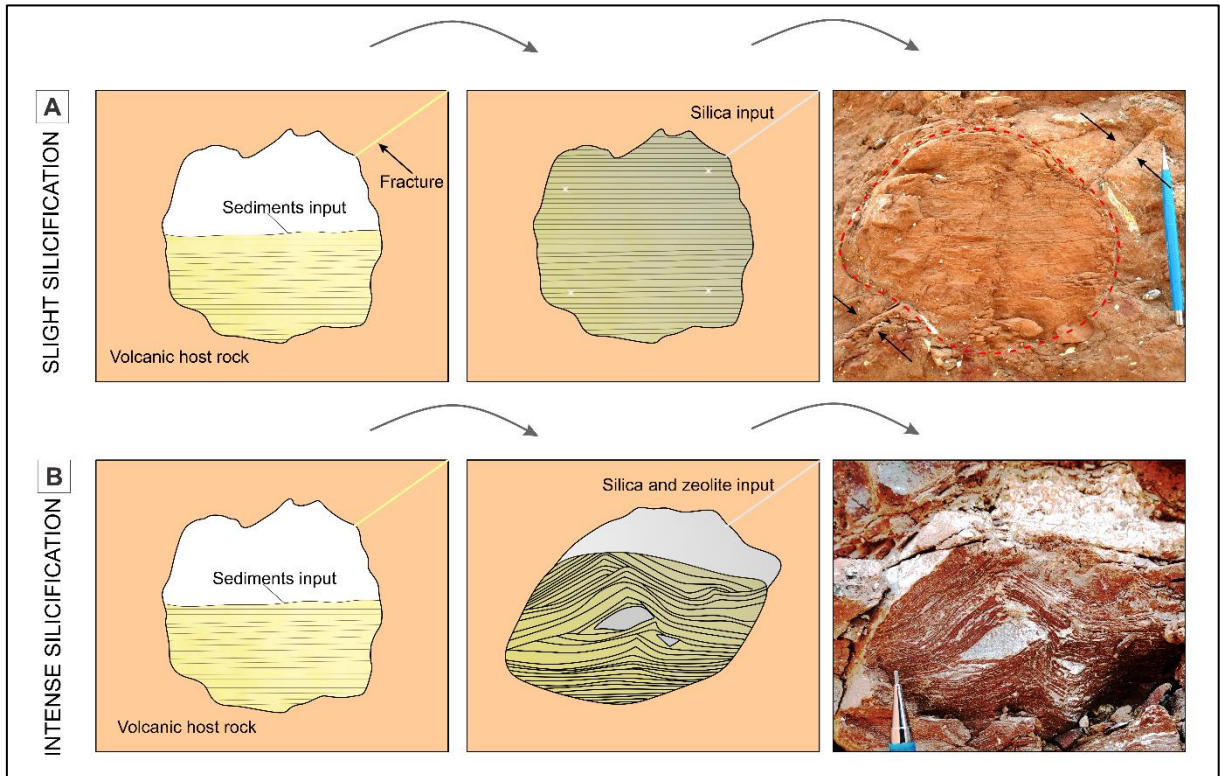


Figure 7. Deposition ways of the geodes with sediments. A- In this case, the sediments deposited and fulfill the provided spaces followed by a slight silicification preserving the stratification. B- In this case, the sediments partially fill the available spaces and before the sedimentation fulfilling there is a silica input and a precipitation that disturbs the original stratification followed by a zeolitization through the layers and covering the sediments.

6. Conclusions

Clinoptilolite is a type of zeolite attributed as alteration mineral formed in low temperature conditions and it can be used to better understand the development of a sedimentary feature name geodes with sediments and are deposited in the spaces of the host volcanic rocks.

The study of clinoptilolite contributes to improve the knowledge about the post magmatic processes such as the deposition of the sediments into the volcanic available spaces and depositionary processes, since the development of the geodes with sediments indicates the process of meteoric water infiltration, decanting of sediments and a later precipitation of siliceous fluids from volcanic dissolution, such as the cementation of silica and clinoptilolite.

The presence of fractures in the volcanic rocks supply the permeable and porous system which contributed to the infiltration and transportation of the sediments and likewise, silicification and zeolitization possibly took place by the same means. Consequently, the

association of clinoptilolite and silicification in the geodes with sediments enhance the comprehension of sedimentary and volcanic processes of the area.

Acknowledgements

The first author acknowledges Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for the doctorate grant (process number: 141346/2017-5) and also Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) and Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGGEO) for the entire laboratorial and financial support during the research.

References

- Alberti, A., 1975. The crystal structure of two clinoptilolites. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 22, 25-37.
- Alietti, A. (1972) Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites. *American Mineralogist*, 57, 1448-1462. <https://doi.org/10.1007/BF01081301>
- Arioli, E.E., Licht, O.A.B., Vasconcellos, E.M.G., Bonnet, K.L., Santos, E.M., 2008. Faciologia vulcânica da Formação Serra Geral na região de Guarapuava, Paraná. In: IV Simpósio De Vulcanismo E Ambientes Associados, 4., 2008. Foz do Iguaçu. Anais... Foz do Iguaçu, SBG. 1CD-ROM.
- Boles, J.R., 1972. Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites. *American Mineralogist*, 57, 1463-1493.
- Frank, H.T., 2008. Gênese e padrões de distribuição de minerais secundários na Formação Serra Geral (Bacia do Paraná). Porto Alegre, 324p. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Gottardi, G., Galli, E., 1985. *Natural Zeolites*. Springer Verlag, Berlin, 409 pp. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-46518-5>
- Hausman, A., 1966. Comportamento do freático nas áreas basálticas do Rio Grande do Sul. *Boletim Paranaense de Geografia*, Curitiba, n. 18-20, p. 177-214.
- Holz, M., Soares, A.P., Soares P.C., 2008. Preservation of aeolian dunes by pahoehoe lava: An example from the Botucatu Formation (Early Cretaceous) in Mato Grosso do Sul state (Brazil), western margin of the Paraná Basin in South America. *Journal of South American Earth Sciences* v. 25, p. 398-404. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2007.10.001>
- Iijima, A., Utada, M., 1966. Zeolites in sedimentary rocks with reference to the depositional environments and zonal distribution. *Sedimentology*, 7, 327-357. <https://doi.org/10.1002/9781444304459.ch30>

- Iijima, A., 1980. Geology of natural zeolites and zeolitic rocks Proceedings Fifth Int'l Conf. on Zeolites, Heyden, London, 175-198. <https://doi.org/10.1351/pac198052092115>
- Luchetti, A. C. F., Nardy, A. J. R., Machado, F. B., Madeira, J. E. O., Arnosio, J. M., 2014. Peperites and sedimentary deposits within the silicic volcanic sequences of the PMP. *Solid Earth*, 5: 121–130. <https://doi.org/10.5194/se-5-121-2014>
- Mason, B. and Sand, L.B., 1960. Clinoptilolite from Patagonia. The relationship between clinoptilolite and heulandite. *American Mineralogist*, 45, 341-350.
- Melfi, A.J., Piccirillo, E.M., Nardy, A.J.R., 1988. Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin an introduction. In: Piccirillo, E.M., Melfi, A.J. (Eds.), *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: Petrogenetic and Geophysical Aspects*. IAGUSP, pp. 1–13.
- Michelin, C.R.L., 2007. Sequência de formação das cavidades no basalto e seu preenchimento com zeólitas, arenito, ágata e ametista, Derrame Miolo, São Martinho da Serra, Rio Grande do Sul, Brasil. Porto Alegre, 50p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Michelin, C.R.L., 2014. Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) - uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas. Porto Alegre, 162p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Milani, E.J., 2004. Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: Mantesso Neto, V., Bartorelle, A., Carneiro, C.D.R., Brito-Neves, B.B. (Eds.), *Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo: Beca: p. 265-279.
- Milani, E. J., 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental. Porto Alegre, 225p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Milani, E.J., Faccini, U.F., Scherer, C.M.S., Araújo, L.M., Cupertino, J.A., 1998. Sequences and stratigraphic hierarchy of the Paraná Basin (Ordovician to Cretaceous), Southern Brazil. In: Amos, A.J., López-Gamudi, O. & Rocha-Campos, A.C. (Eds.). *Sedimentary basins of South America*, Amsterdam, Elsevier, p. 449.
- Milani, E.J., Melo, J.H.G.; Souza, P.A., Fernandes, L.A., França, A.B., 2007. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 15(2), 265-287.

- Mumpton, F. A., 1981. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy, v. 4. <https://doi.org/10.1515/9781501508585>
- Northfleet, A., Medeiros, R.A., Muhlmann, H., 1969. Reavaliação dos dados geológicos da Bacia do Paraná. Bol.Tec.Petrobrás, Rio de Janeiro, 12, p.291-346.
- Ogihara, S. and Iijima, A., 1990. Exceptionally K-rich clinoptilolite-heulandite group zeolites from three offshore boreholes off northern Japan. European Journal of Mineralogy, 2, 819-826. <https://doi.org/10.1127/ejm/2/6/0819>
- Pe-Piper, G.; Miller, L., 2002. Zeolite minerals from the North Shore of the Minas Basin, Nova Scotia. Atlantic Geology, 38: 11-28. <http://dx.doi.org/10.4138/1252>
- Perinotto, J.A.J., Etchebehere, M.L.C., Simões, L.S.A., Zanardo, A., 2008. Diques clásticos na Formação Corumbataí no nordeste da Bacia do Paraná, SP: Análise sistemática e significações estratigráficas, sedimentológicas e tectônicas. Geociências, 27: 469–491.
- Petry, K., 2006. Feições de interação vulcano-sedimentares: seu uso como indicadores de contemporaneidade no magmatismo Rodeio Velho (meso-ordoviciano) e no vulcanismo Serra Geral (cretáceo inferior). São Leopoldo, 88p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade do Vale do Rio do Sinos.
- Petry, K., Jerram, D.A., Almeida, D.P.M., Zerfass, H., 2007. Volcanic-sedimentary features in the Serra Geral Fm., Paraná Basin, southern Brazil: Examples of dynamic lavasediment interactions in an arid setting. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 159: 313–325. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2006.06.017>
- Reis, G.S., Mizusaki, A.M.P., Roisenberg, A., Rubert, R.R., 2014. Formação Serra Geral (Cretáceo da Bacia do Paraná): um análogo para os reservatórios ígneo-básicos da margem continental brasileira. Pesquisas em Geociências, 41 (2): 155-168.
- Rios, F.R., Mizusaki, A.M.P., Michelin, C.R.L., 2018. Feições de interação vulcanosedimentares – exemplos na Bacia do Paraná (RS). São Paulo, UNESP, Geociências, v. 37, n. 3, p. 483-495. <https://doi.org/10.5016/geociencias.v37i3.12172>
- Santos, E.L., Maciel, L.A.C., Zir Filho, J.A., 1998. Distritos mineiros do Estado do Rio Grande do Sul, Brasília, DNPM, 35p.
- Scherer, C.M.S., 1998. Análise estratigráfica e litofaciológica da Formação Botucatu (Cretáceo Inferior da Bacia do Paraná) no Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 202p. Tese (Doutorado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Scherer, C.M.S., 2000. Eolian dunes of the Botucatu Formation (Cretaceous) in Southernmost Brazil: morphology and origin. *Sedimentary Geology*, v. 137, p. 63–84. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(00\)00135-4](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00135-4)
- Scherer, C.M.S., 2002. Preservation of aeolian genetic units by lava flows in the Lower Cretaceous of the Paraná Basin, southern Brazil. *Sedimentology*, v. 49, p. 97-116. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.2002.00434.x>
- Scherer, C.M., Lavina, E.L., 2006. Stratigraphic evolution of a fluvial–eolian succession: the example of the Upper Jurassic-Lower Cretaceous Guarará and Botucatu formations, Paraná Basin, Southernmost Brazil. *Gondwana Res.*, 9, 475–484. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2005.12.002>
- Self, S., Thordarson, T., Keszthelyi, L., Walker, G. P. L., Hon, K., Murphy, M. T., Long, P., Finnemore, S., 1996. A new model for the emplacement of Columbia River basalts as large, inflated pahoehoe lava flow fields. *Geophysical Research Letters*, Washington, v. 23, n. 19, p. 2689-2692, Sept. 15. <https://doi.org/10.1029/96GL02450>
- Waichel, B.L., Lima, E.F., Lubachesky, R., Sommer, C.A., 2006. Pahoehoe flows from the central Paraná Continental Flood Basalts. *Bulletin of Volcanology*, 68(7/8): 599-610. <http://dx.doi.org/10.1007/s00445-005-0034-5>
- Waichel, B.L., Lima, E.F., Sommer, C.A., Lubachesky, R., 2007. Peperite formed by lava flows over sediments: An example from the central Paraná Continental Flood Basalts, Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 159: 343-354. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2006.07.009>
- Waichel, B.L., Scherer, C.M.S., Frank, H.T., 2008. Basaltic lavas covering active Aeolian dunes in the Paraná Basin in Southern Brazil: features and emplacement aspects. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 169: 59–72. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2007.11.004>
- Wise, W. S., 2013. MINERALS | Zeolites. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.02906-7>
- Zalán, P.V. Wolff, S. Conceição, J.C.J. Astolfi, M.A.M. Vieira, I.S., Appi, V.T., Zanotto, O.A., Marues, Q., 1988. Tectonics and sedimentation of the Paraná basin. In: *Simpósio Do Gondwana, Anais*. São Paulo [s. n.].
- Zalán, P.V., Wolff, S., Conceição, J.C.J. Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Appi, V.T., Neto, E.V.S., Cerqueira, J.R., Marques, A. 1990. The Paraná Basin, Brazil. In M.W. Leighton, D.R. Kolata, D.F. Oltz And J.I. Eidel, (Eds.), *Interior Cratonic Basins: AAPG Memoir 51*, v. 8, p. 81-708.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Na Bacia do Paraná, porção sul, ocorrem minerais incluídos em feições de contexto vulcano-sedimentar. As feições abrangem *intertraps* e geodos com sedimentos. Nesses sedimentos foram encontradas turmalinas detríticas, biotita detrítica e clinoptilolita autigênica.

A partir do estudo desses minerais a pesquisa discorre sobre diferentes abordagens para a área de estudo fornecendo conclusões em relação a proveniência, contribuições de paleointemperismo, paleoambiente, compreensão de processos pós-magmáticos, processos sedimentares das feições e processos de alteração da rocha vulcânica hospedeira.

Assim sendo, conclui-se que a mica encontrada é definida como biotita em rocha de granulometria fina (silte a areia fina) com estratificação plano-paralela. A biotita foi possivelmente transportada por *input* de água, através de fraturas, da porosidade e permeabilidade das rochas. A anomalia negativa de Ce nos geodos levemente silicificados (em inglês SGS) implica que a coluna de água tinha condições óxicas capazes de retirar o Ce do sistema. Enquanto que nos geodos intensamente silicificados (em inglês VGS) ocorre uma ligeira anomalia positiva de Ce mostrando que ocorreu baixa ou nenhuma contribuição da oxidação de Ce pela coluna de água durante a deposição. A intensa silicificação encontrada em VGS também pode ter contribuído para a não oxidação e preservação de Ce nos padrões de ETR, evitando posterior oxidação pela água.

Os padrões muito semelhantes de ETR para as feições SGS e VGS demonstram que possuem proveniência similar e que passaram por processos geológicos similares, exceto pelas anomalias de Ce que indicam condições específicas que ocorreram nas feições.

Em última análise, os valores de índice químico de alteração (em inglês CIA) demonstraram que as feições sedimentares sofreram paleointemperismo moderado e a feição SGS um pouco mais, possivelmente devido à interação com a coluna de água. Após a silicificação das feições, a biotita permanece relativamente preservada do intemperismo atual, expondo suas morfologias. Dado o contexto em que foi transportada, aliado a análises químicas e processos de sua preservação, propõe-se condições úmidas restritas para o clássico deserto de Botucatu.

Além de conclusões relacionadas às condições paleoambientais e paleointempéricas, também foi investigada a proveniência dos sedimentos por meio da classificação petrogenética de centenas de turmalinas e análise de ETR em rocha total.

A partir das composições das turmalinas, foi concluído que ocorre uma maior contribuição de metapelitos com e sem fase de saturação de Al para as regiões A e B. Na área C, ocorre uma maior contribuição de granitoides enquanto que a contribuição de metapelitos diminui. Os granitoides são atribuídos ao Domínio de Pelotas e também corroborados pelas direções NE de paleoventos.

As possíveis áreas fontes para os sedimentos são o Complexo Várzea do Capivarita que apresenta metapelitos e o Domínio Pelotas (ou Batólito Pelotas) que possui diversos granitoides. De acordo com a direção NE de paleoventos encontrada na literatura é possível afirmar, com maior confiabilidade para a área C essas áreas fonte.

As áreas A e B podem também ter contribuições dessas regiões, porém as direções de paleoventos não coincidem com a posição atual dessas áreas fontes. Apesar de existir a possibilidade desses sedimentos terem sido retrabalhados por outros ambientes geológicos, antes da instalação do deserto do Botucatu. Ainda, os sedimentos podem ter contribuições de outras fontes, que porém atualmente não são encontradas no registro geológico.

A análise de ETR demonstrou que mesmo que as amostras da região A apresentem uma granulometria de granulação fina bastante diferente das rochas clássicas de Botucatu, elas têm padrões de ETR semelhantes, porém a maior quantidade de Σ ETR se deve à adsorção que ocorre devido a minerais argilosos comumente presentes em frações finas. Esta hipótese é validada através dos valores de Σ ETR que em comparação com as outras amostras, são os que possuem os maiores valores.

Em alguns geodos com sedimentos ocorre a precipitação de agregados de zeolitas nos sedimentos e conclui-se que esses agregados são de clinoptilolita. Esse tipo de zeolita é formado a partir da dissolução da matriz vítrea da rocha vulcânica hospedeira e, que sob condições locais, foi formado em condições de baixa temperatura.

O estudo da clinoptilolita contribui para melhorar o conhecimento sobre os processos pós-magmáticos como a deposição dos sedimentos nas cavidades e processos deposicionais, como os que ocorrem a partir de infiltração de água meteórica, decantação de sedimentos e deposição de sedimentos finos na forma de estratificação plano-paralela.

Além disso, a formação da clinoptilolita ocorre devido a um processo de precipitação posterior de fluidos silicosos, que foram remobilizados a partir da

dissolução da matriz vítrea vulcânica, e então precipitados nos sedimentos na forma de cimentação por quartzo microcristalino e clinoptilolita.

A presença de fraturas nas rochas vulcânicas e o próprio arcabouço de formação dos geodos com sedimentos sugere um sistema permeável e poroso que contribuiu para a infiltração e transporte dos sedimentos e igualmente propicia a precipitação de fluídos na forma de silicificação e zeolitização.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Addad, J.E., 2001. *Minerais Pesados: Uma Ferramenta para Prospecção, Proveniência, Paleogeografia e Análise Ambiental*. Imprensa Universitária, UFMG, 68p.
- Almeida, F.F.M., 1954. Botucatu, um deserto triássico da América do Sul. DNPM Div. Geol. Min., Notas Prel. e Estudos, vol. 86. 21 pp.
- Almeida, F.F.M., 1986. Distribuição regional e relações tectônicas do magmatismo pós-paleozóico no Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 16(4): 325-349.
- Allen, R.L., 1992. Reconstruction of the tectonic, volcanic and sedimentary setting of strongly deformed Zn-Cu massive sulfide deposits at Benambra, Victoria, Australia. *Econ. Geol.* 87: 825-854.
- Arioli, E.E., Licht, O.A.B., Vasconcellos, E.M.G., Bonnet, K.L., Santos, E.M., 2008. Faciologia vulcânica da Formação Serra Geral na região de Guarapuava, Paraná. In: IV Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados, 4., 2008. Foz do Iguaçu. Anais... Foz do Iguaçu, SBG. 1CDROM.
- Auricchio, C., Ottolini, L. and Pezzotta, F., 1999. Electron- and ion-microprobe analyses, and genetic inferences of tourmalines of the foitite-schorl solid solution, Elba Island (Italy). *Tourmaline 1997 International Symposium on Tourmaline, Abstract Volume*. 117-118.
- Bahlburg, H., Dobrzinski, N., 2015. A review of the Chemical Index of Alteration (CIA) and its application to the study of Neoproterozoic glacial deposits and climate transitions. *The Geological Record of Neoproterozoic Glaciations*. Geological Society, London, Memoirs, 36, 81–92.
- Batisti, V.S., Tatsch, A.L., 2012. O Arranjo Produtivo Local (APL) gaúcho de gemas e joias: estruturas produtiva e comercial, arranjos institucional e educacional e relações interorganizacionais. *Ensaio FEE*, 33(2): 513-538.
- Battisti, M. A., de Fátima Bitencourt, M., da Silva Schmitt, R., Nardi, L. V. S., Martil, M. M. D., De Toni, G. B., ... Konopásek, J., 2022. Reconstruction of a volcano-sedimentary environment shared by the Porongos and Várzea do Capivarita complexes at 790 Ma, Dom Feliciano Belt, southern Brazil. *Precambrian Research*, 378, 106774.
- Benabdelkader, A., Taleb, A., Probst, J.L., Belaidi, N., Probst, A., 2019. Origin, distribution, and behaviour of rare earth elements in river bed sediments from a carbonate semi-arid basin (Tafna River, Algeria). *Appl. Geochem.* 106, 96–111.
- Bonaparte, J.F., 1996. Late Jurassic vertebrate communities of eastern and western Gondwana. *Georesearch Forum*, 1/2:427-432.

- Bottinga, Y., Javoy, M. Morb., 1990. Degassing: bubble growth and ascent. *Chemical Geology*, Amsterdam, v. 81, p. 255-270.
- Bottinga, Y., Javoy, M., 1991. The degassing of Hawaiian Tholeiite. *Bulletin of Volcanology*, Berlin, v. 53, p. 73-85.
- Boulter, C.A., 1993. High-level peperitic sills at Rio Tinto, Spain: implications for stratigraphy and mineralization. *Trans. Inst. Min. Metall.* 102: 30-38.
- Boynton, W. V., 1984. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies. *Developments in Geochemistry*, 63–114. doi:10.1016/b978-0-444-42148-7.50008-3.
- Branney, M., Suthren, R. 1988. High-level peperitic sills in the English Lake District: distinction from block lavas, and implications for Borrowdale Volcanic Group stratigraphy. *Geol. J.* 23: 171-187.
- Busby-Spera, C., White, J.L., 1987. Variation in peperite textures associated with differing host-sediment properties. *Bulletin of Volcanology*, 49: 765-776. <https://doi.org/10.1007/BF01050641>
- Byerly, G.R., Palmer, M.R., 1991. Tourmaline mineralization in the Barberton greenstone belt, South Africa: early Archean metasomatism by evaporite-derived boron. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 107, 387-402.
- Cabrera, J. G., 1971. Geological and Engineering Properties of Basaltic Flows and Interbeds throughout the Upper Paraná Basin, Brazil. Ann Arbor, Michigan, Faculty of the Graduate School of Cornell University, 1971. 208 p. Tese (Doutorado), Ann Arbor.
- Chakhmouradian, A. R., Wall, F., 2012. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). *Elements*, 8(5), 333–340. doi:10.2113/gselements.8.5.333
- Challis, A., Grapes, R. and Palmer, K., 1995. Chromian muscovite, uvarovite, and zirconian chromite: products of regional metasomatism in Northwest Nelson, New Zealand. *Canadian Mineralogist*, 33, 1263-1284.
- Chavagnac, V., German, C.R., Milton, J.A., Palmer, M.R., 2005. Sources of REE in sediment cores from the Rainbow vent site (36°14'N, MAR). *Chemical Geology* 216, 329–352.
- Chemale Jr., F., 2000. Evolução geológica do Escudo Sul-rio-grandense. In: Holz, M. & De Ros, L.F. (Eds.). *Geologia do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, Editora da UFRGS, p. 13- 52.

- Cordani, U.G., Teixeira W., Siga Jr., O., 1980. Geocronologia do Quadrilátero Ferrífero. In: SEMANA DE ESTUDOS GEOLÓGICOS, 21., 1980, Ouro Preto, Anais Boletim... Ouro Preto, SICEG, p.27-44.
- CPRM., 2008. Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais. Mapa geológico do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, CPRM/MME, escala 1:750.000.
- Dou, Y., Yang, S., Liu, Z., Clift, P.D., Shi, X., Yu, H., Berne, S., 2010. Provenance discrimination of siliciclastic sediments in the middle Okinawa Trough since 30 ka: constraints from rare earth element compositions. *Marine Geology* 275, 212–220.
- Dutrow, B. L., Foster, C. T. and Henry, D. J., 1999. Tourmaline-rich pseudomorphs in sillimanite zone metapelites: Demarcation of an infiltration front. *American Mineralogist*, 84, 794-805.
- Elderfeld, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of oceanwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 971–991.
- Federico, M., Andreozzi, G. B., Lucchesi, S., Graziani, G. and Cesar-Mendes, J., 1998. Compositional variation of tourmaline in the granitic pegmatite dykes of the Cruzeiro Mine, Minas Gerais, Brazil. *Canadian Mineralogist*, 36, 415-431.
- Fernandes, L. A. D., Menegat, R., Costa, A. F. U., Koester, E., Porcher, C. C., Tommasi, A., Kraemer, G., Ramgrab, G. E., Camozzato, E., 1995. Evolução Tectônica do Cinturão Dom Feliciano no Escudo Sul-rio-grandense: Parte II-uma contribuição a partir das assinaturas geofísicas. *Brazilian Journal of Geology*, 25(4), 375-384.
- Fipke, C. E., 1991. Significance of chromite, G5 Mg-almandine garnet, zircon and tourmaline in heavy mineral detection of diamond bearing lamproite. *Proceedings of the International Kimberlite Conference*, 5, 97-100.
- Fischer, R.V., 1960. Classification of volcanic breccias. *Geologic Society American Bulletin*, 71: 973-982.
- Frank, H. T., 2005. Revisão da Ocorrência de Zeolitas e Minerais Associados em Basaltos e Vulcânicas Associadas em Bacias Intracratônicas. Porto Alegre: UFRGS, 2005. 128 p. Monografia (Qualificação). Curso de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Frank, H.T., 2008. Gênese e padrões de distribuição de minerais secundários na formação Serra Seral (Bacia do Paraná). Porto Alegre, 324p. Tese de

- Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Frantz, J. C., Lima, E. F., Machado, R. P., Naumann, M., 1984. Contribuição à geologia de Encruzilhada do Sul-RS. In SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 33, 2407-2416.
- Gallet, S., Jahn, B., Torii, M., 1996. Geochemical characterization of the Luochuan loess–paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications. *Chem. Geol.* 133, 67–88.
- Gao, S., Wedepohl, K. H., 1995. The negative Eu anomaly in Archean sedimentary rocks: Implications for decomposition, age and importance of their granitic sources. *Earth and Planetary Science Letters*, 133(1-2), 81–94. doi:10.1016/0012-821x(95)00077-p.
- Garzanti, E., 2017. The maturity myth in sedimentology and provenance analysis. *J. Sediment. Res.* 87, 353–365. <http://dx.doi.org/10.2110/jsr.2017.17>
- Gross, A. O. M. S., Porcher, C. C., Fernandes, L. A. D., Koester, E., 2006. Neoproterozoic low-pressure/high-temperature collisional metamorphic evolution in the Varzea do Capivarita Metamorphic Suite, SE Brazil: thermobarometric and Sm/Nd evidence. *Precambrian Research*, 147(1-2), 41-64.
- Hartmann, L.A., Duarte, L.C., Massonne, H.-J., Michelin, C., Rosenstengel, L.M., Bergmann, M., Theye, T., Pertille, J., Arena, K.R., Duarte, S.K., Pinto, V.M., Barboza, E.G., Rosa, M.L.C.C., Wildner, W., 2012. Sequential opening and filling of cavities forming vesicles, amygdales and giant amethyst geodes in lavas from the southern Paraná volcanic province, Brazil and Uruguay. *International Geology Review*, 54: 1–14.
- Hausman, A., 1966. Comportamento do freático nas áreas basálticas do Rio Grande do Sul. *Boletim Paranaense de Geografia*, Curitiba, n. 18-20, p. 177-214.
- Hawthorne, F. C., and Henry, D. J., 1999. Classification of the minerals of the tourmaline group. *European Journal of Mineralogy*, 11, 201-215.
- Henry, D.J., and Dutrow, B. L., 1992. Tourmaline in a low grade clastic metasedimentary rock: an example of the petrogenetic potential of tourmaline. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 112, 203-218.
- Henry, D. J., Dutrow, B.L., 1996. Metamorphic tourmaline and its petrologic applications. In Grew, E.S. and Anovitz, L.M., Eds., *Boron-Mineralogy*,

- Petrology and Geochemistry: Reviews in Mineralogy 33, 503-557.
<https://doi.org/10.1515/9781501509223-012>
- Henry, D. J., Guidotti, C. V., 1985. Tourmaline in the staurolite grade metapelites of NW Maine: a petrogenetic indicator mineral. *American Mineralogist*, 70, 1-15.
- Hole, M., Jolley, D., Hartley, A., Leleu, S., John, N., Ball, M., 2013. Lava–sediment interactions in an Old Red Sandstone basin, NE Scotland. *Journal of the Geological Society*, 170: 641-655.
- Holz, M., Soares, A.P., Soares P.C., 2008. Preservation of aeolian dunes by pahoehoe lava: An example from the Botucatu Formation (Early Cretaceous) in Mato Grosso do Sul state (Brazil), western margin of the Paraná Basin in South America. *Journal of South American Earth Sciences* v. 25, p. 398–404.
- Hubert, J. F., 1962. A zircon-tourmaline-rutile maturity index and the interdependence of the composition of heavy mineral assemblages with the gross composition and texture of sandstones. *Journal of Sedimentary Petrology*, 32, 440-450.
- Hubert J.F., 1971. Analysis of Heavy-Mineral Assemblage. In: Carver R.E. (ed.) *Procedures in Sedimentary Petrology*. Athens, Georgia, Wiley Interscience, p.453-478.
- Inguaggiato, C., Burbano, V., Rouwet, D., Garzón, G., 2017. Geochemical processes assessed by Rare Earth Elements fractionation at “Laguna Verde” acidic-sulphate crater lake (Azufra volcano, Colombia). *Appl. Geochem.* 79, 65–74.
- Jerram D. A., Stollhofen H., 2002. Lava–sediment interaction in desert settings; are all peperite-like textures the result of magma–water interaction? 114(1-2), 231–249. doi:10.1016/s0377-0273(01)00279-7.
- Jiang, S., Palmer, M. R., Peng, Q. and Yang, J., 1997. Chemical and stable isotope compositions of Proterozoic metamorphosed evaporites and associated tourmalines from the Houxianyu borate deposit, eastern Liaoning, China. *Chemical Geology*, 135, 189-211.
- Jiang, F.Q., Zhou, X.J., Li, A.C., Li, T.G., 2009. Quantitatively distinguishing sediments from the Yangtze River and the Yellow River using δ EuN– Σ REEs plot. *Sci. China Ser. D Earth Sci.* 52, 232–241.
- Jolliff, B. D., Papike, J. J. and Shearer, C. K., 1986. Tourmaline as a recorder of pegmatite evolution: Bob Ingersoll Pegmatite, Black Hills, South Dakota. *American Mineralogist*, 71, 472-500.

- King, R. W., Kerrich, R. W., 1989. Chromian dravite associated with ultramafic-rock-hosted Archean lode gold deposits, Timmins-Porcupine District, Ontario. *Canadian Mineralogist*, 27, 419-426.
- Kokelaar, B.P., 1982. Fluidization of wet sediments during the emplacement and cooling of various igneous bodies. *Journal of the Geological Society*, 139: 21-33.
- Kontak, D. J., 2008. On the edge of CAMP: Geology and volcanology of the Jurassic North Mountain Basalt, Nova Scotia. *Lithos*, Amsterdam, v. 101, p. 74-101.
- Li, Z., Chen, Q., Dong, S., Zhang, D., Yu, X., Zhang, C., 2021. Applicability of rare earth elements in eolian sands from desert as proxies for provenance: A case study in the Badain Jaran Desert, Northwestern China. *CATENA*, 207, 105647. doi:10.1016/j.catena.2021.105647.
- Li, Z., Chen, Q., Zhang, C., Yu, Q., Dong, S., Zhao, L., Wang, N., 2019. Environmental Significance of the Chemical Composition of Sediments in Groundwater-Recharged Lakes of the Badain Jaran Desert NW China. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 20, 1026–1040.
- Lihou, J. C. and Mange-Rajetzky, M. A., 1996. Provenance of the Sardona Flysch, eastern Swiss Alps: example of high-resolution heavy mineral analysis applied to an ultrastable assemblage. *Sedimentary Geology*, 105, 141-157.
- Machado, F.B., Nardy, A.J.R., Rocha Jr., E.R.V., Marques, L.S., Oliveira, M.A.F., 2009. Geologia e litogeoquímica da Formação Serra Geral nos estados de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. *Geociências-Universidade Estadual Paulista*, 28: 523–540.
- Mange M.A., Maurer H.F.W., 1992. *Heavy Minerals in Colour*. London, Chapman and Hall, 147 p.
- Mantovani, M.S.M., Marques, L.S., Souza, M.A., Atalla, L., Civeta, L., Innocenti, F. 1985. Trace element and Strontium Isotope Constraints of the Origin and Evolution of Paraná Continental Flood Basalts of Santa Catarina State (south Brazil). *Journal of Petrology*, 26: 187-209.
- Marschall, H., Ludwig, T., Altherr, R., Kalt, A., Tonarini, S., 2006. Syros metasomatic tourmaline: evidence for very high- $\delta^{11}\text{B}$ fluids in Subduction zones. *J. Petrol.* 47, 1915–1942.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin, B.R., McKay, G.A. (Eds.),

- Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. *Rev Mineral*, 21, pp. 169–200.
- McPhie, J., Doyle, M., Allen, R., 1993. *Volcanic Textures. A guide to the interpretation of textures in volcanic rocks*. Hobart, University of Tasmania, 198p.
- Melfi, A.J., Piccirillo, E.M., Nardy, A.J.R., 1988. Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin - an introduction. In: Piccirillo E.M., Melfi A.J. (Eds.) *The mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic and geophysical aspects*. São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico, 600p.
- Michailidis, K. and Kassoli-Fournaraki, A., 1994. Tourmaline concentrations in migmatized metasedimentary rocks from Riziana and Kolchiko areas in Macedonia, Northern Greece. *European Journal of Mineralogy*, 6, 557-569.
- Michelin, C.R.L., 2007. Seqüência de formação das cavidades no basalto e seu preenchimento com zeólitas, arenito, ágata e ametista, Derrame Miolo, São Martinho da Serra, Rio Grande do Sul, Brasil. Porto Alegre, 50p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Michelin, C.R.L., 2014. Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) - uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas. Porto Alegre, 162p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Milani, E. J., 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2 v, 255 p.
- Milani, E.J., 2004. Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: Mantesso Neto, V., Bartorelle, A., Carneiro, C.D.R., Brito-Neves, B.B. (Eds.), *Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo: Beca: p. 265-279.
- Milani, E.J., Faccini, U.F., Scherer, C.M.S., Araújo, L.M., Cupertino, J.A., 1998. Sequences and stratigraphic hierarchy of the Paraná Basin (Ordovician to Cretaceous), Southern Brazil. In: Amos, A.J., López-Gamudi, O. & Rocha-Campos, A.C. (Eds.). *Sedimentary basins of South America*, Amsterdam, Elsevier, p. 449.

- Milani, E.J., Melo, J.H.G.; Souza, P.A., Fernandes, L.A., França, A.B., 2007. Bacia do Paraná. (Boletim de Geociências da Petrobras) 15(2): 265-287.
- Milner, S.C., Duncan, A.R., Whittingham, A.M., Ewart, A., 1995. Trans-Atlantic correlation of eruptive sequences and individual silic units within the Paraná Etendeka igneous province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 69: 137-157.
- Mincato, R.L., Enzweiler J., Schrank, A., 2003. Novas Idades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ e implicações na metalogênese dos depósitos de sulfetos magmáticos de Ni-Cu-EPG na Provincia Ignea Continental do Paraná. In: *Resumo Expandido Do Congresso Brasileiro De Geoquímica*, v. 9, p. 67-92.
- Mizusaki, A.M.P., Thomaz-Filho, A., 2004. O magmatismo pós-paleozóico no Brasil. In: Neto, V. M., Bartorelli, A., Carneiro, J. C., Brito-Neves, B.B. (Ed.). *Geologia do Continente SulAmericano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo, p. 281-292.
- Morton A.C., 1985. Heavy mineral in provenance studies. In: Zuffa G.G. (ed.) *Provenance of Arenites*. Dordrecht, Germany, D. Reidel Pub. Co. p. 249-278.
- Morgan, G. B. and London, D., 1987. Alteration of amphibolitic wallrocks around the Tanco rare-element pegmatite, Bernic Lake, Manitoba. *American Mineralogist*, 72, 1097-1120.
- Morton A.C., Hallsworth C.R., 1994. Identifying provenience-specific features of detrital heavy mineral assemblages in sandstones. *Sed. Geol.*, 90:241-256.
- Munksgaard, N.C., Lim, K., Parry, D.L., 2003. Rare earth elements as provenance indicators in North Australian estuarine and coastal marine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57, 399–409.
- Murray, R.W., Brink, M.R.B., Brumsack, H.J., Gerlach, D.C., Russ, G.P., 1991. Rare earth elements in Japan Sea sediments and diagenetic behavior of Ce/Ce*: results from ODP Leg 127. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2453–2466.
- Nardy, A.J.R.; Oliveira, M.A.F., Betancourt, R.H.S., Verdugo, D.R.H., Machado, F.B., 2002. Geologia e estratigrafia da Formação Serra Geral. *Revista Geociências*, 21(2):15-32.
- Nascimento M.S., Góes A.M. 2005. Distribuição estratigráfica e proveniência de minerais pesados das Formações Ipixuna e Barreiras, região do Rio Capim, sul da Sub-Bacia de Cametá. *Rev. Bras. Geoc.*, 35(1):49-58.

- Neiva, A. M.R., 1974. Geochemistry of tourmaline (schorlite) from granites, aplites and pegmatites from Northern Portugal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 1307- 1317.
- Nesbitt, H.W., 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* 279, 206–210.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 48. Pp. 1523-1534.
- Nesbitt, H.W., Young, G.W., 1996. Petrogenesis of sediment in the absence of chemical weathering: effects of abrasion and sorting on bulk composition and mineralogy. *Sedimentology* 43, 341–358.
- Nesbitt, H.W., MacRae, N.D., Kronberg, B.I., 1990. Amazon deep-sea fan muds: light REE enriched products of extreme chemical weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 100, 118–123.
- Nie, X., Xia, X.P., Zhang, L., Ren, Z., Li, L., 2015. In-situ boron isotope analyses of tourmalines by LA-MC-ICPMS and its application to provenance analyses: a case study for the Ailaoshan Belt. *Geochemica* 44, 438–449.
- Olivarius, M. Vosgerau, H. Nielsen, L.H. Weibel, R. Malkki, S.N. Heredia, B.D. Thomsen, T.B., 2022. Maturity Matters in Provenance Analysis: Mineralogical Differences Explained by Sediment Transport from Fennoscandian and Variscan Sources. *Geosciences*, 12, 308. <https://doi.org/10.3390/geosciences12080308>.
- Oliveira, A. M. S., 1969. Aspectos Geológicos do Derrame Basáltico Principal da Barragem de Ilha Solteira – Rio Paraná. In: semana paulista de geologia aplicada, 1., São Paulo. Anais... São Paulo: Associação Paulista de Geologia Aplicada, 1969. V. 2, 34 p.
- Peate, D.W., Hawkeswort, C.J., Mantovani, M.S.M., 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology*, 55:119-139.
- Perinotto, J.A.J., Etchebehere, M.L.C., Simões, L.S.A., Zanardo, A., 2008. Diques clásticos na Formação Corumbataí no nordeste da Bacia do Paraná, SP: Análise sistemática e significações estratigráficas, sedimentológicas e tectônicas. *Geociências*, 27: 469–491.
- Petry, K., 2006. Feições de interação vulcano-sedimentares: seu uso como indicadores de contemporaneidade no magmatismo Rodeio Velho (meso-

ordoviciano) e no vulcanismo Serra Geral (cretáceo inferior). São Leopoldo, 88p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade do Vale do Rio do Sinos.

- Petry, K., Jerram, D.A., Almeida, D.P.M., Zeffass, H., 2007. Volcanic-sedimentary features in the Serra Geral Fm., Paraná Basin, southern Brazil: Examples of dynamic lava-sediment interactions in an arid setting. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 159: 313–325.
- Philipp, R. P., 1998. A evolução geológica e tectônica do Batólito Pelotas no Rio Grande do Sul (Universidade de São Paulo).
- Philipp, R. P., Machado, R., 2001. Suítes graníticas do Batólito Pelotas no Rio Grande do Sul: petrografia, tectônica e aspectos petrogenéticos. *Revista Brasileira de Geociências*, 31(3), 257-266.
- Philipp, R. P., Nardi, L. V. S., Bitencourt, M. F., 2000. O Batólito Pelotas no Rio Grande do Sul. *Geologia do Rio Grande do Sul*, 1, 133-160.
- Picada, R. S., 1965. Ocorrência de migmatitos, granitos e gnaiss controlados por fraturas regionais-Encruzilhada do Sul-(RGS), 14. Gráfica da Universidade do Rio Grande do Sul.
- Piccirillo, E.M., Melfi, A. J., 1988. The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin (Brazil): petrogenetic and geophysical aspects. São Paulo, IAG-USP, 600p.
- Picheler, E., 1952. Diques de arenitos em Salto Grande, rio Paranapanema. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, 1:15-22.
- Pieczka, A. and Kraczk, J., 1988. Tourmalines of the Strzegom granitoid massif. *Mineralogia Polonica*, 19, 25-40.
- Porcher, C. C., McNaughton, N. J., Leite, J. A. D., Hartmann, L. A., Fernandes, L. A. D., 1999. Idade SHRIMP em zircão: vulcanismo ácido do Complexo Metamórfico Porongos. *Simpósio Vulcanismo e Ambientes Associados*, 1, 110.
- Porcher, C. C., Lenz, C., Koester, E., Bastos, V. A., Barbosa, L. D. O., Vieira, D. T., Ramos, R.C., Pinto, V. M., Bertotti, A. L., Fernandes, L. A. D. A., 2021. O terreno Pelotas e a orogênese Pinheiro Machado: uma revisão da estratigrafia, da evolução magmática e tectônica. *Contribuições à Geologia do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina*. Porto Alegre: Compasso Lugar-Cultura, 2021. p. 29-42.
- Povondra, P., Novak, M., 1986. Tourmalines in metamorphosed carbonate rocks from western Moravia, Czechoslovakia. *Neues Jahrbuch Mineralogie, Monatshefte*, 1986, 273- 282.

- 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. *Journal of South American Earth Sciences*, 90, 255–264. doi:10.1016/j.jsames.2018.11.030.
- Reis, G.S., 2013. A Formação Serra Geral (Cretáceo, Bacia do Paraná) como análogo para os reservatórios ígneo-básicos da margem continental brasileira. Porto Alegre, 2013. 100p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Reis, G.S., Mizusaki, A.M.P., Roisenberg, A., Rubert, R.R., 2014. Formação Serra Geral (Cretáceo da Bacia do Paraná): um análogo para os reservatórios ígneo-básicos da margem continental brasileira. *Pesquisas em Geociências*, 41 (2): 155-168.
- Remus, M.V.D., Souza, R., Cupertino, J., De Ros, L., Dani, N., Vignol-lelarge, M.L., 2008. Proveniência sedimentar: métodos e técnicas analíticas aplicadas. *Rev. Bras. Geociências* 38, 166–185. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2008382S166185>
- Renne, P.R., Ernesto, M., Pacca, I.G., Coe, R.S., Glen, J., Prevot, M., Perrin, M., 1992. The age of Paraná flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous boundary. *Science*, 258: 975-979.
- Rios, F.R., Mizusaki, A.M.P., Michelin, C.R.L., 2018. Feições de interação vulcanosedimentares – exemplos na Bacia do Paraná (RS). Artigo aceito para submissão na Revista Geociências.
- Roisenberg, A., Vieiro, A.P., 2000. O vulcanismo Mesozoico da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul. In: Holz, M.; De Ros, L.F. *Geologia do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, UFRGS, p.355-374.
- Rosenberg, P.E., Foit, F.F., 1979. Synthesis and characterization of alkali-free tourmaline. *Am. Mineral.* 64, 180–186.
- Santos, E.L., Maciel, L.A.C., Zir Filho, J.A. 1998. Distritos mineiros do Estado do Rio Grande do Sul, Brasília, DNPM, 35p.
- Scherer, C.M.S., 1998. Análise estratigráfica e litofaciológica da Formação Botucatu (Cretáceo Inferior da Bacia do Paraná) no Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 202p. Tese (Doutorado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Scherer, C.M.S., 2002. Preservation of aeolian genetic units by lava flows in the Lower Cretaceous of the Paraná Basin, southern Brazil. *Sedimentology*, v. 49, p. 97-116.
- Silva, L. C., Hartmann, L. A., McNaughton, N. J., Fletcher, I., 2000. Zircon U-Pb SHRIMP dating of a Neoproterozoic overprint in Paleoproterozoic granitic-gneissic terranes, southern Brazil. *American Mineralogist*, 85(5-6), 649-667.
- Slack, J.F., 1996. Tourmaline associations with hydrothermal ore deposits. In: Grew, E.S. A.L.M. (Ed.), *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, Review in Mineralogy, pp. 559–643. <https://doi.org/10.1515/9781501509223-013>
- Skilling, I.P., White, J.D.L., McPhie, J., 2002. Peperite: a review of magma–sediment mingling. In: Skilling, I.P., White, J.D.L., McPhie, J. (Eds.), *Peperite: Processes and products of Magma-Sediment Mingling*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 114, p. 1–17.
- Song, Y.H., Choi, M.S., 2009. REE geochemistry of fine-grained sediments from major rivers around the Yellow Sea. *Chemical Geology* 266, 328–342.
- Squire, R.J., McPhie, J., 2002. Characteristics and origin of peperite involving coarse grained host sediment: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 114: 45-61.
- Strieder, A.J., Heemann, R., 2006. Structural constraints on Paraná basalt volcanism and their implications on agate geode mineralization (Salto do Jacuí, RS, Brazil). *Pesquisas em Geociências*, 33: 37-50.
- Suguio, K., Fulfaro, J.V., 1974. Diques clásticos e outras feições de contato entre arenitos e basaltos da formação Serra Geral. In: *Congresso Brasileiro de Geologia*, 28, Porto Alegre, 1974. *Anais, Porto Alegre, SBG*, v.2, p. 107-112.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, London, pp. 1–312.
- Thiel, G.A., 1941. The relative resistance to abrasion of mineral grains of sand size. *Journal of Sedimentary Petrology*, 10, 103-124.
- Turner, S., Regelous, M., Kelley, S., Hawkesworth, C., Mantovani, M., 1994. Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: high precision ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 1221(3/4): 333-348.
- Van Hinsberg, V.J., Henry, D.J., Dutrow, B.L., 2011. Tourmaline as a petrologic forensic mineral: a unique recorder of its geologic past. *Elements* 7, 327–332.
- Vail, P.R., 1977. Seismic stratigraphy and global changes of sea level, Part. 3: Relative Changes of Sea from Coastal Onlap. *AAPG Memoir*. 26, 63-81.

- Vasquez, M. L., 1997. Evolução petrogenética dos granitos da suíte intrusiva Encruzilhada do Sul, RS.
- Waichel, B.L., Lima, E.F., Sommer, C.A., Lubachesky, R., 2007. Peperite formed by lava flows over sediments: An example from the central Paraná Continental Flood Basalts, Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 159: 343-354.
- Waichel, B.L., Scherer, C.M.S., Frank, H.T., 2008. Basaltic lavas covering active Aeolian dunes in the Paraná Basin in Southern Brazil: features and emplacement aspects. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 169: 59–72.
- Watanabe, J. and Hasegawa, K., 1986. Borosilicates (datolite, schori) and aluminosilicates (andalusite, sillimanite) in the Oketo rhyolite, Hokkaido. *Journal of the Faculty of Science, Hokkaido University, Series IV, 2]*, 583-598.
- White, J.D.L., McPhie, J., Skilling, I.P., 2000. Peperite: a useful genetic term. *Bull. Volcanol.*, 62: 65-66.
- Wise, W. S., 2013. MINERALS | Zeolites. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.02906-7>
- Xie, Y., Meng, J., Guo, L., 2014. REE geochemistry of modern eolian dust deposits in Harbin city, Heilongjiang province, China: Implications for provenance. *CATENA*, 123, 70–78. doi:10.1016/j.catena.2014.07.008.
- Zalán, P.V., Wolff, S., Conceição, J.C.J., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Appi, V.T., Zanotto, O.A., 1987. Tectônica e sedimentação da Bacia do Paraná. In: SIMPÓSIO SUL BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3. Curitiba, PR. Anais... Curitiba, SBG- Núcleo PR, 1987. 1: 441-477.
- Zalán, P.V., Wolff, S., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Conceição, J.C.J., Appi, V.T., Neto, E.V.S, Cerqueira, J.R., Marques, A., 1990. The Paraná Basin, Brazil. *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, 5(1): 681-707.
- Zimanowski, B., Büttner, R., 2002. Dynamic mingling of magma and liquefied sediments: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 114, p. 37-44, 2002.

ANEXO I
Título da Tese:
“ESTUDO E PROVENIÊNCIA DE MINERAIS EM CONTEXTO VULCANO-SEDIMENTAR — UM ENFOQUE NA PORÇÃO SUL DA BACIA DO PARANÁ (RS)”
Área de Concentração: Estratigrafia
Autor: Isaque Conceição Rodrigues da Silva
Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki
Examinador: Prof. Dr. Giovanni Matte Cioccarì
Data: 17/03/2023
Conceito: A
PARECER:
<p>A tese de doutorado do candidato Isaque Conceição Rodrigues da Silva é apresentada em forma de um texto estruturado de maneira convencional, onde o capítulo de resultados discussão é apresentado em forma de artigos científicos submetidos a revistas especializadas. De maneira geral o texto do capítulo introdutório apresenta-se bem estruturado, de leitura fácil e fluida, com raros erros de ortografia e sintaxe. As figuras são claras e condizentes com o tema de estudo, com legendas claras e referenciadas. A argumentação sobre o problema em estudo e os objetivos principais e secundários estão claros e bem definidos. O capítulo introdutório apresenta-se muito bem embasado cientificamente, utilizando-se de bibliografias clássicas para definição de conceitos, bem como, trabalhos modernos e atuais sobre o assunto desenvolvido na tese. O candidato apresenta de maneira clara os problemas geológicos a serem resolvidos, propondo uso de metodologia e de ferramentas adequadas, mostrando maturidade científica. O tema é relevante e inédito, justificando o desenvolvimento e apresentação da tese. Sobre o capítulo de resultados e discussão, os três artigos apresentam-se bem estruturados, com inglês bem escrito e de fácil leitura, com tema centralizado dentro do escopo da tese.</p> <p>Sobre o primeiro artigo intitulado: “Mica in a sedimentary feature as evidence of humid conditions for a classic desert in Paraná Basin, southern Brazil”, o texto apresenta-se bem escrito, estruturado e claro. O modelo desenvolvido para o paleoambiente deposicional baseado nas interpretações realizadas em dados de petrografia, ETRs e químicos, embora relevantes, carecem de maiores informações geológicas para suportar e inferir as interpretações, principalmente relações de campo.</p> <p>Sobre o segundo artigo intitulado: “Tourmaline and REE analysis applied to sediments provenance in a volcano-sedimentary context, southern Brazil”, o texto apresenta-se bem escrito, estruturado e claro. As interpretações de proveniência e sedimentação de sedimentos da Formação Botucatu baseadas em ETRs e turmalinas mostram-se bem embasadas teoricamente, com resultados importantes no contexto sedimentar da bacia, mostrando área fonte bem definida para estes minerais.</p> <p>Sobre o terceiro artigo intitulado: “Zeolite associated with silicification in a volcano-sedimentary context, southern Brazil”, mostra a presença de zeolita e silicificação associada aos processos intempéricos e diagenéticos de percolação de água</p>

meteórica na rocha vulcânica e nos geodos preenchidos por material sedimentar. Contudo as discussões e interpretação obtidas carecem de uma maior discussão embasada na bibliografia, comparando este material com outros sistemas análogos. De maneira geral, os geodos preenchidos por sedimentos deveriam ter sido melhor investigados, pois as interpretações sobre a gênese com preenchimento pela percolação de água infiltrada nas fraturas das rochas vulcânicas não está bem definida, principalmente sobre uma possível influência de água subterrânea, bem como na questão de cronologia e sincronidade dos eventos geológicos. Os processos de silicificação dos geodos e *intertraps* carecem de uma interpretação sobre sua gênese.

As conclusões do capítulo introdutório são claras e apresentam as interpretações integrada de todos os textos no capítulo resultados e discussão. Após apresentação o candidato foi arguido pela banca examinadora, respondendo as perguntas de maneira segura e precisa, usando linguagem técnica e defendendo as ideias proposta no trabalho. A tese tem mérito científico e mostra que o candidato Isaque Conceição Rodrigues da Silva possui qualificação e mérito científico para obter o título de Doutor em Ciências pelo Programa de Pós-Graduação em Geociência da UFRGS.

Assinatura:

Data: 17/03/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I
Título da Tese:
“ESTUDO E PROVENIÊNCIA DE MINERAIS EM CONTEXTO VULCANO-SEDIMENTAR — UM ENFOQUE NA PORÇÃO SUL DA BACIA DO PARANÁ (RS)”
Área de Concentração: Estratigrafia
Autor: Isaque Conceição Rodrigues da Silva
Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki
Examinador: Prof. Dr. Rualdo Menegat
Data: 17/03/2023
Conceito: A (Excelente)
<p>Trata-se de uma tese inovadora no estudo da interação lava-sedimento na transição entre arenitos da Formação Botucatu e basaltos da Formação Serra Geral na borda sul da Bacia do Paraná. A investigação apresentou a hipótese de que a água necessária para gerar as principais feições dessa interação teve origem não só meteórica, mas também de aquíferos.</p> <p>Para testar a hipótese, utilizou-se da aplicação de um arsenal de técnicas analíticas investigando três minerais: biotita e turmalina detríticas e clinoptilolita autigênica. Tais técnicas foram meticulosamente desenvolvidas em laboratórios de diferentes universidades (UFRGS, PUCRS e UFOP) com resultados inéditos e surpreendentes.</p> <p>De forma cabal mostrou que as feições conhecidas como intertraps e geodos preenchidos com sedimentos foram originadas pelo transporte com água. As evidências foram suportadas pela identificação de biotita por meio de várias técnicas (DRX, MSE). Identificou anomalias negativas de Ce derivadas da persistência da coluna d'água. Mostrou por meio do uso do índice químico de alteração que houve alteração moderada dos geodos com sedimentos. Também fez uso da análise de 628 de grãos de turmalina por meio de microsonda eletrônica (MSE), determinando composição e proveniência. Associado com análise de elementos terra rara (ETR), conseguiu demonstrar uma proveniência predominante de metapelitos e granitoides baixo Li. A investigação da anomalia de Ce deu suporte para inferir que a água presente no paleoambiente era de origem meteórica e, também, algo subterrânea. Por fim, a identificação e caracterização de zeólitas oportunizou conclusões sobre os processos de silificação em geodos em sistemas permeáveis e porosos.</p> <p>O trabalho está muito bem redigido, incluindo os artigos em um excelente inglês, ilustrados e documentados suficientemente, com bibliografia ampla, pertinente e atualizada. Por tudo isso, pode-se reconhecer nesse estudo uma investigação de grande mérito, com resultados importantes sobre um tema ainda pouco explorado</p>

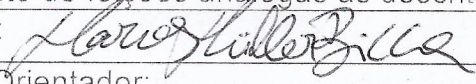
e de alto interesse para a geologia: a ocorrência de água meteórica e algo subterrânea na transição de um deserto de areia para um deserto de lavas registrado no Sistema do Cretáceo da Bacia do Paraná.

Assinatura:

Data: 17/03/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I	
Título da Tese:	
“ESTUDO E PROVENIÊNCIA DE MINERAIS EM CONTEXTO VULCANO- SEDIMENTAR — UM ENFOQUE NA PORÇÃO SUL DA BACIA DO PARANÁ (RS)”	
Área de Concentração: Estratigrafia	
Autor: Isaque Conceição Rodrigues da Silva	
Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki	
Examinador: Dr. Marcos Müller Bicca	
Data: 17/03/2023	
Conceito: A	
<p>PARECER: A tese defendida pelo doutorando possui mérito científico e discussões pertinentes que enriqueceram o conhecimento geológico sobre a área e as unidades vulcano-sedimentares estudadas. Em geral o texto foi muito bem redigido. A tese apresenta um modelo evolutivo para formação dos <i>intertraps</i> e geodos preenchidos por sedimentos. O fato de que a água tenha sido o principal agente responsável pelo transporte e deposição de sedimentos no interior dos geodos através de fraturas na rocha vulcânica trás uma importante contribuição científica visto que o intervalo geológico avaliado é comumente associado um período extremamente seco. Por fim, de modo geral os resultados e discussões apresentados na tese trouxeram um novo olhar sobre as relações existentes entre os derrames da Formação Serra Geral sobre a Formação Botucatu demonstrando a existência de feições peculiares que merecem atenção e novos estudos deverão ser realizados na Bacia do Paraná abrangendo outras localidades visando o mapeamento de feições análogas as descritas nesta tese.</p>	
Assinatura: 	Data: 17/03/2023
Ciente do Orientador:	
Ciente do Aluno:	