

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

Natasha Leal Teixeira

**Petrografia, geoquímica e quimioestratigrafia isotópica de C, O, Fe e Cr da  
Formação Ferrífera Cauê na região de Alegria, Quadrilátero Ferrífero, Brasil**

Nº 166

**Belo Horizonte  
Data (07/10/2016)**

Natasha Leal Teixeira

**Petrografia, geoquímica e quimioestratigrafia isotópica de C, O, Fe e Cr da  
Formação Ferrífera Cauê na região de Alegria, Quadrilátero Ferrífero, Brasil**

**Versão final**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Geologia.

Área de Concentração: Geologia  
Econômica e Aplicada

Orientador(a): Prof. Dr. Fabrício Andrade  
Caxito

Coorientador(a): Prof. Dr. Carlos Alberto  
Rosière

**Belo Horizonte**

**2016**

T266p 2016 Teixeira, Natasha Leal.  
Petrografia, geoquímica e quimioestratigrafia isotópica de C, O, Fe e Cr da Formação Ferrífera Cauê na região de Alegria, Quadrilátero Ferrífero, Brasil [manuscrito] / Natasha Leal Teixeira. – 2016.  
91 f., enc.: il. (principalmente color.)

Orientador: Fabrício Andrade Caxito.  
Coorientador: Carlos Alberto Rosière.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Geociências, 2016.  
Área de concentração: Geologia Econômica.  
Bibliografia: f. 81-91.

1. Geologia estratigráfica – Teses. 2. Geologia isotópica – Teses. 3. Geoquímica – Teses. 4. Quadrilátero Ferrífero (MG) – Teses. I. Caxito, Fabrício Andrade. II. Rosière, Carlos Alberto. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Geociências. IV. Título.

CDU: 551.7(815.1)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA



## ATA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO DA ALUNA NATASHA LEAL TEIXEIRA

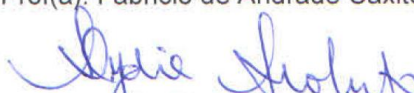
Realizou-se, no dia 07 de outubro de 2016, às 14:00 horas, no Auditório do Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais, a defesa de dissertação, intitulada *Petrografia, geoquímica e quimioestratigrafia isotópica de C, O, Fe e Cr da Formação Ferrífera Cauê na região de Alegria, Quadrilátero Ferrífero, Brasil*, apresentada por NATASHA LEAL TEIXEIRA, número de registro 2014720244, graduada no curso de GEOLOGIA, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em GEOLOGIA, à seguinte Comissão Examinadora: Prof(a). Fabricio de Andrade Caxito - Orientador (UFMG), Prof(a). Lydia Maria Lobato (UFMG), Prof(a). Mônica de Cássia Oliveira Mendes (VALE SA).


A Comissão considerou a dissertação:

- Aprovada.  
 Aprovada condicionalmente, sujeita a alterações, conforme folha de modificações anexa.  
 Reprovada.

Finalizados os trabalhos, lavrei a presente ata que, lida e aprovada, vai assinada por mim e pelos membros da Comissão.  
Belo Horizonte, 07 de outubro de 2016.

  
Prof(a). Fabricio de Andrade Caxito ( Doutor )

  
Prof(a). Lydia Maria Lobato ( Doutora )

  
Prof(a). Mônica de Cássia Oliveira Mendes ( Doutora )

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, professor Dr. Fabrício Caxito por todo apoio durante a realização deste trabalho, agradeço a paciência, atenção, dedicação e por todos ensinamentos, certamente o seu incentivo renovou as minhas forças para continuar e finalizar esta dissertação.

Ao professor Dr. Carlos A. Rosière por compartilhar um pouco do seu vasto conhecimento e pelo acompanhamento nos trabalhos de campo, assim como para discutir todos os resultados obtidos. Agradeço da mesma forma, ao professor Dr. Ernesto Pecoits por ter se mostrado sempre tão atencioso com minhas indagações, além de sua fundamental participação em todas as discussões.

À SAMARCO por todo suporte neste projeto e por permitir que fossem realizadas amostragens em seus testemunhos de furos de sondagem, especialmente à geóloga Junia Rocha.

Agradeço a prof. Dr. Lucieth Vieira (UNB) pelo compartilhamento de material e análises que ajudaram a compor este estudo.

Ao prof. Dr. Alcides Sial (UFPE) na realização das análises isotópicas e também suas sugestões. Ao prof. Dr. Robert Frei (Universidade de Copenhagen) pelas análises e principalmente por suas discussões.

A Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo financiamento fornecido a este trabalho através do projeto n. APQ - 00914-14 e PPM - 00539-15. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa para continuidade neste estudo. A Pró-reitoria de Pós-graduação (PRPg) da UFMG e ao Programa de Pós-graduação em Geologia do Instituto de Geociências (IGC) da UFMG.

Ao Centro de Microscopia (CM) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), ao prof. Dr. L. Garcia pelas dicas fundamentais e ao Márcio por todo suporte.

Ao professor Dr. Francisco Javier Rios do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) por ter disponibilizado inúmeras vezes o laboratório para utilização de microscópio tanto quanto para sanar qualquer dúvida.

Aos colegas Camila Marques, Vitor Barrote, Flávia Braga, Wendell Fabrício, Daniel Miranda e Luciana Brelaz por terem sido presentes nesta caminhada.

Às minhas irmãs e sobrinhas, que mesmo distante, são responsáveis por me fazerem acreditar que eu posso sempre alcançar meus objetivos.

Agradeço especialmente ao Alex Ferreira pelo companheirismo e incentivo durante esta jornada.

*“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância”.*

John F. Kennedy

## RESUMO

Um grande volume de Formações Ferríferas Bandadas (FFB) foram depositadas durante o Grande Evento de Oxigenação (GOE), em torno de 2,45Ga, a exemplo das FFB do Supergrupo Minas, Quadrilátero Ferrífero (QF). Foram coletadas amostras de FFB carbonáticas (dolomíticas / ankeríticas) a partir de um furo de sondagem com ~600m de profundidade, no Depósito de Alegria. Estas, são representantes únicas de uma seção da Formação Cauê com pequeno grau de alteração por processos secundários, fornecendo informações importantes sobre a deposição de ferro na bacia Minas. A distribuição variável das fases minerais identifica uma variação gradual entre quatro litofácies principais de FFB: (1) carbonato-magnetita, (2) carbonato-magnetita-quartzo, (3) carbonato e (4) magnetita. Embora intercaladas em todo o furo, há um claro predomínio de carbonato acima da marca de 535 metros e de magnetita abaixo desse nível. Os resultados de elementos terras raras (REE-Y) sugerem uma baixa contaminação clástica ( $Y/Ho = 37,74$ ) e assinaturas geoquímicas próximas às da água do mar ( $Gd_{PAAS}/Yb_{PAAS} < 1$ ,  $La_{PAAS}/Yb_{PAAS} < 1$ ), com anomalias positivas de La e Y. Nenhuma anomalia verdadeira de Ce foi encontrada. O valor médio de  $Eu/Eu^*$  é 1,62, próximo da média das FFB paleoproterozoicas. Os valores das razões U/Th são muito baixos (<ca. 1) acima de 535m, mas mostram um padrão crescente com o aumento da profundidade. Os valores de  $\delta^{13}C$  estão compreendidos entre -6,99‰ e -3,40‰ enquanto de  $\delta^{18}O$  estão geralmente entre -19,95‰ e -15,87‰, mas no intervalo de 540-560 metros atingem um valor mínimo de  $\delta^{13}C = -9,95$  ‰ e  $\delta^{18}O = -24,60$  ‰. Os valores de  $\delta^{56}Fe$  são positivos, entre 0,5 e 1,3; sendo os mais elevados atingidos entre 540-560 metros. Resultados de  $\delta^{53}Cr$  estão entre 0,08‰ e 0,26‰, mostrando um pequeno fracionamento positivo com relação aos principais reservatórios silicáticos. Os resultados sugerem que processos autigênicos desempenharam um papel importante no fracionamento isotópico de carbono, oxigênio e ferro na formação de dolomita e ankerita, excluindo a hipótese de uma origem hidrotermal para as FFB carbonáticas. Uma explicação para as variações isotópicas de ambos os sistemas é a atuação de microorganismos na redução dissimilatória do ferro (DIR) dos óxidos férricos precursores na pilha sedimentar. Apresentamos um modelo para a deposição das FFB Cauê no Depósito de Alegria, que começa com a geração de  $Fe(II)_{aq}$  introduzido por atividade hidrotermal na bacia mais profunda, que oxida a  $Fe(III)$  e precipita na forma de (oxi)hidróxidos de Fe no fundo da bacia. Ao atingir a

camada de sedimento, Fe(III) é reduzido pela atividade microbiana gerando magnetita e carbonatos ricos em ferro. Uma questão é como o U(VI) e o Cr(VI) foram mobilizados para a bacia para formar as excursões positivas de U/Th e  $\delta^{53}\text{Cr}$  abaixo da marca de 535m. Se esses elementos estão disponíveis através do intemperismo continental oxidativo, a bacia poderia ter sido estratificada, com uma camada de água rasa levemente oxigenada. As condições de oxigenação, não foram suficientemente elevadas para produzir o ciclo de Ce, embora suficientes para mobilizar U(VI) e Cr(VI). É possível que o U(VI) e o Cr(VI) tornaram-se disponíveis através da oxigenação local em microambientes continentais. Os resultados apresentados, em conjunto com um crescente corpo de dados para sequências de FFB da mesma idade (ex. Kuruman, na África do Sul e Hamersley, na Austrália), sugerem que a DIR mediada por via microbiana foi um mecanismo comum e generalizado na gênese de FFB na transição Arqueano/Paleoproterozoico.

Palavras Chave: Quadrilátero Ferrífero. Formação Cauê. Formação Ferrífera Bandada. Geologia Isotópica. Químioestratigrafia.



## ABSTRACT

A great volume of Banded Iron Formations (BIF) was deposited during the first Great Oxygenation Event (GOE) around 2.45 Ga, for example the Minas Supergroup BIF, Quadrilátero Ferrífero (QF). Carbonatic (dolomitic/ankeritic) BIF samples were collected from a drillhole core ca. 600m deep in the Alegria Deposit. These samples are unique as they represent the Cauê Formation least deformed and metamorphosed section studied so far, presenting no sign of hydrothermal alteration, furnishing then important information on iron deposition in the basin. The variable distribution of the main mineral phases identifies a gradual variation between four main lithofacies: (1) carbonate-magnetite BIF, (2) carbonate-magnetite-quartz BIF, (3) carbonate BIF and (4) magnetite BIF. Although those facies are interleaved throughout the drillhole core, there is a clear predominance of carbonate-rich facies above the 535 meters and magnetite-rich facies below that. In general, REE-Y suggest a low clastic contamination ( $Y/Ho = 37.74$ ) and geochemical signatures close to seawater ( $Gd_{PAAS}/Yb_{PAAS} < 1$ ,  $La_{PAAS}/Yb_{PAAS} < 1$ ), with positive La and Y anomalies. No true Ce anomalies are found. The mean  $Eu/Eu^*$  value is 1.62, close to the Paleoproterozoic BIF mean. U/Th ratios are very low above the 535m ( $< ca. 1$ ), but show a sharp increasing-downwards pattern below this mark, up to ca. 15. Values of  $\delta^{13}C$  are generally between -6.99‰ and -3.40‰ while  $\delta^{18}O$  values are generally between -19.95‰ and -15.87‰, but in the 540-560 meters interval they are distinctively lower, reaching of  $\delta^{13}C = -9.95‰$  and  $\delta^{18}O = -24.60‰$ . Values of  $\delta^{56}Fe$  are mostly positive, between 0.5 and 1.3; the higher values are attained in the same 540-560 meters interval. Authigenic  $\delta^{53}Cr$  values are between 0.08‰ and 0.26‰, thus showing small positive fractionation with respect to the main silicate reservoirs. The  $\delta^{53}Cr$  values show an increasing-downward pattern which mirrors the U/Th variation. Associated with the positive  $\delta^{56}Fe$ , the  $\delta^{13}C$  and  $\delta^{18}O$  values suggest that authigenic processes must have played an important role in the carbon, oxygen and iron isotopic fractionation and in the dolomite and ankerite formation, excluding the hypothesis of a hydrothermal origin. A possible explanation for both the low  $\delta^{13}C$  and the high  $\delta^{56}Fe$  is the microorganisms actuation in the dissimilatory iron reduction (DIR) of the ferric oxides in the sedimentary pile. Thus, we put forward a model for deposition of the Cauê BIF in the Alegria Deposit which starts with the generation of  $Fe(II)_{aq}$  through hydrothermal input in the deeper basin, which upon reaching a chemocline in the platform border, oxidizes to  $Fe(III)$  and settles as iron(oxy)hydroxides to the basin floor. When reaching the soft sediment layer,  $Fe(III)$  is then reduced by microbial activity

to generate magnetite and iron-rich carbonates with negative  $\delta^{13}\text{C}$  and positive  $\delta^{56}\text{Fe}$ . An important issue is how U(VI) and Cr(VI) were mobilized to the basin to form the positive U/Th and  $\delta^{53}\text{Cr}$  excursions below 535m. If those elements are admitted to be available through oxidative continental weathering, then the basin could be stratified with a shallow mildly oxygenated water layer. Oxygenation conditions were, in this case, not high enough to produce Ce cycling, although enough to produce U(VI) and Cr(VI). An alternative is that U(VI) and Cr(VI) became available through local oxygenation in continental microenvironments such as biological soil crust or microbial mats, which could provide local mobilization. In this case, there is no need for free atmospheric oxygen, neither for a stratified ocean. Our results, together with data for similar age BIF sequences around the world (e.g. Kuruman, South Africa and Hamersley, Australia), suggest that microbial-mediated DIR was a common and widespread mechanism on the genesis of BIF in the Archean/Paleoproterozoic transition.

Keywords: Quadrilátero Ferrífero. Cauê Formation. Banded Iron Formation. Isotope Geology. Chemostratigraphy.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 – Mapa de localização e acesso a área da unidade industrial de Germano-Alegria, SAMARCO S.A., onde foram coletadas as amostras estudadas nesta dissertação.... 17
- Figura 2.1 – Contexto Geológico. (a) Mapa regional do Craton São Francisco destacando a localização do QF (Alkmim e Marshak 1998). (b) Mapa geológico do Quadrilátero Ferrífero (Spier *et al.* 2007; com base em Dorr 1969) mostrando a localização da Mina de Alegria. .... 24
- Figura 2.2 – Coluna estratigráfica simplificada da região do QF. O Supergrupo Minas, depositado entre 2,5 e 2,0 Ga atrás, engloba o intervalo do primeiro GOE, e apresenta rochas químicas tais como as FFB da Formação Cauê e os carbonatos da Formação Gandarela, que refletem a composição química da água do mar e da atmosfera no momento da sua deposição. Fonte: Alkmim e Noce (2006). .... 25
- Figura 3.1 – Classificação das formações ferríferas segundo as características e geotectônicas de seu ambiente deposicional, modificado de Gross (1980). .... 28
- Figura 3.2 – Modelo de deposição de FFB em oceano estratificado segundo Klein e Beukes (1989). Em (a), estágio regressivo e (b) estágio transgressivo. .... 30
- Figura 3.3 – Evolução temporal dos valores isotópicos de  $\delta^{53}\text{Cr}$  em FFB ao redor do mundo. Antes do primeiro GOE (~2,4 Ga), os valores de  $\delta^{53}\text{Cr}$  levemente negativos situam-se dentro do esperado para fontes de alta temperatura (hidrotermais). Após o GOE e principalmente no Neoproterozoico, os valores de  $\delta^{53}\text{Cr}$  sobem radicalmente, indicando a mobilização de grandes quantidades de Cr hexavalente da superfície terrestre para os oceanos, em uma reação catalisada pelo dióxido de manganês. Frei *et al.* (2009). .... 35
- Figura 3.4 – Diagrama mostrando os valores de  $\delta^{56}\text{Fe}$  versus as idades das amostras para sulfetos de ferro diagenéticos e óxidos de ferro de FFB (Rouxel *et al.* 2005). .... 36
- Figure 4.1 – Map of the Quadrilátero Ferrífero (from Spier *et al.* 2007; after Dorr 1969) with location of the Alegria mine. .... 45
- Figure 4.2 – Macroscopic aspects of samples from drill core FPQ-26-1. A – General aspect of the Cauê BIF with magnetite-rich laminae interleaved with carbonate- and quartz-rich laminae; B – slump structure; C – normal microfaults; D – very localized micro-crenulation folds; E – detail of amphibole crystals truncating the primary lamination. The micropit in the lower right of the photo was sampled by microdrilling for isotope analyses; F – incipient foliation crosscutting the primary lamination of the BIF. .... 50
- Figure 4.3 – Transmitted light photomicrographs of samples from drill core FPQ-26-1. A – Prismatic riebeckite and grunerite on carbonate-magnetite BIF; B – grunerite crystal truncating an oxide-rich band, same sample as A; C – carbonatic matrix with randomly dispersed amphibole crystals on carbonate BIF; D – primary lamination represented by alternating laminae of carbonate + quartz, amphibole + carbonate and oxide on carbonate-magnetite-quartz BIF; E – primary lamination defined by a difference in granulation size of the carbonate bands in carbonate BIF; F – lamination represented by carbonate-rich bands alternated with oxide-rich bands, with the development of an incipient secondary foliation defined by oriented biotite crystals and dispersed

randomly oriented amphibole crystals on carbonate-magnetite-quartz BIF. ANF = Amphibole; CBN = Carbonate; BT = Biotite.....	52
Figure 4.4 – Reflected light photomicrographies. A – microfolded magnetite-rich bands on magnetite BIF; B – randomly distributed fine-grained magnetite and carbonate crystals on carbonate-magnetite BIF; C anhedral magnetite crystals in carbonate-magnetite-quartz BIF; D – Localized substitution of magnetite by goethite in magnetite BIF. .	53
Figure 4.5 – PAAS-normalized Rare Earth Element spidergrams for BIF samples of drill core n. FPQ-26-1. Normalizing values after McLennan (1989). .....	57
Figure 4.6 – Ce/Ce* Pr/Pr* (Bau and Dulski 1996) plot for BIF samples of drill core n. FPQ-26-1.....	57
Figure 4.7 – Plot of isotope and element ratio proxies with stratigraphic height of sampling for BIF samples of drill core n. FPQ-26-1. Arrows represent general trends of the isotope values. Hollow symbols for d13C represent magnetite-rich microbands; grey symbols for d56Fe represent carbonate-rich microbands. Errors bars for d56Fe and d53Cr are 2 $\sigma$ ; for the other proxies, error bars are too small to be shown in this scale.....	60
Figure 4.8 – Ce/Ce* vs. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> plot for BIF samples of drill core n. FPQ-26-1. ....	64
Figure 4.9 – U/Th, Cr and d53Cr vs. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /LOI, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(CaO + MgO) and Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> , for BIF samples of drill core n. FPQ-26-1. Note the lack of correlation of iron content with U/Th and Cr concentrations, which suggests that adsorption effects did not affect the quantity of U and Cr entering the sedimentary pile, and thus that U/Th and d53Cr values might reflect other processes such as an increase of continental weathering.	65
Figure 4.10 – Model for deposition of the Cauê BIFs in the Alegria region. a) Model involving input of Cr(VI) and U(VI) from continental weathering due to a mildly oxidative atmosphere; b) input of Cr(VI) and U(VI) from oxidative microenvironments (Lalonde and Konhauser 2015). See text for discussions. ....	73

## LISTA DE TABELAS

Table 4.1 – Mineralogy of the studied rock facies in drillhole core FPQ-26-1.....	49
Table 4.2 – Geochemical data for BIF samples of drillhole core n. FPQ-26-1. All elements determined via ICP-MS at Acme Analytical Laboratories, except for U, Th, Sc, Ni and V which were determined via ICP-MS and Cr(ID) which was determined via isotope dilution at the Department of Geoscience and Natural Resource Management of the University of Copenhagen. Sample type: 1 – Carbonate BIF; 2 – Carbonate-magnetite-quartz BIF; 3 – Magnetite BIF; 4 – Carbonate-magnetite BIF. ....	55
Table 4.3 – Stable isotope data for samples of the Cauê BIF in Alegria, drillhole core n. FPQ-26-1. (1) – carbonate-rich microband; (2) – magnetite-rich microband. Uncertainties are better than 0.1‰ for d13C and 0.2‰ for d18O. Crdet = % detrital Cr based on Al concentrations measured by ICP-MS. d53Cr aut = Authigenic Cr isotope ratio calculated using Crdet and d53Cr meas (measured). ....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BIF	<i>Banded Iron Formations</i>
BSC	<i>Borborema Skarn Calcite</i>
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
CM	Centro de Microscopia
CPMTC	Centro de Pesquisa Manoel Teixeira da Costa
DIC	<i>Dissolved Inorganic Carbon Reservoir</i>
DIR	Redução Dissimilatória do Ferro ( <i>Dissimilatory Iron Reduction</i> )
DNPM	Departamento Nacional da Produção Mineral
ETR	Elementos Terras Raras
ETRL	Elementos Terras Raras Leves
ETRP	Elementos Terras Raras Pesados
FAPEMIG	Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais
FFB	Formações Ferríferas Bandadas
GIF	<i>Granular Iron Formations</i>
GOE	Grande Evento de Oxigenação ( <i>Great Oxygenation Event</i> )
ICP-MS	Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado
LABISE	Laboratório de Isótopos Estáveis
LOI	Perda Após Ignição - <i>Loss on Ignition</i>
MC-ICPMS	<i>Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
PAAS	<i>Post Archean Australian Shale</i>
QF	Quadrilátero Ferrífero
REE	<i>Rare Earth Elements</i>
TTG	Tonalito-Trondhjemito-Granodiorito
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
VPDB	<i>Vienna Pee Dee Belemnite</i>

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1.	APRESENTAÇÃO .....	15
1.2.	LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO .....	17
1.3.	OBJETIVOS.....	18
1.4.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	18
1.5.	ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO .....	21
<b>2.</b>	<b>CONTEXTO GEOLÓGICO.....</b>	<b>22</b>
2.1.	GEOLOGIA REGIONAL.....	22
2.2.	GEOLOGIA LOCAL.....	26
<b>3.</b>	<b>REVISÃO DOS CONCEITOS SOBRE A ORIGEM E O SIGNIFICADO DAS FORMAÇÕES FERRÍFERAS .....</b>	<b>27</b>
3.1.	ORIGEM E DEFINIÇÃO .....	27
3.2.	GEOQUÍMICA DAS FFB .....	31
3.3.	GEOLOGIA ISOTÓPICA DAS FFB .....	33
3.3.1.	Isótopos de C e O .....	33
3.3.2.	Isótopos de Cr.....	33
3.3.3.	Isótopos de Fe.....	35
3.4.	ESTUDOS PETROGRÁFICOS, ISOTÓPICOS E QUÍMICOS ANTERIORES DAS FFB DA FORMAÇÃO CAUÊ.....	37
<b>4.</b>	<b>ARTIGO - TRACE ELEMENTS AND ISOTOPE GEOCHEMISTRY (C, O, FE, CR) OF THE CAUÊ IRON FORMATION, QUADRILÁTERO FERRÍFERO, BRAZIL: EVIDENCE FOR WIDESPREAD MICROBIAL DISSIMILATORY IRON REDUCTION AT THE ARCHEAN / PALEOPROTEROZOIC TRANSITION.....</b>	<b>39</b>
4.1.	INTRODUCTION.....	40
4.2.	GEOLOGICAL CONTEXT.....	43
4.3.	SAMPLING AND ANALYTICAL METHODS.....	46
4.4.	RESULTS.....	48
4.4.1.	Petrography and mineral chemistry.....	48
4.4.2.	Metamorphism and other post-depositional alterations .....	53
4.4.3.	Major and trace elements .....	54
4.4.4.	Isotope geochemistry.....	58
4.4.4.1.	<i>Carbon and oxygen isotopes.....</i>	<i>58</i>
4.4.4.2.	<i>Iron isotopes .....</i>	<i>59</i>

4.4.4.3.	<i>Chromium isotopes</i> .....	59
4.5.	DISCUSSION .....	63
4.5.1.	Evidence for lack of clastic contamination .....	63
4.5.2.	Redox conditions of the water column.....	64
4.5.3.	Evidence for Dissimilatory Iron Reduction.....	68
4.5.4.	Model for deposition of the Cauê Iron Formation in Alegria region .....	71
4.6.	CONCLUSIONS .....	73
5.	<b>DISCUSSÕES E CONCLUSÕES</b> .....	<b>76</b>
6.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>80</b>



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. APRESENTAÇÃO

Formações ferríferas bandadas (FFB) são consideradas como contendo potenciais registros das condições geoquímicas de superfície antigas (hidrosfera e atmosfera) e também dos ciclos biológicos. No entanto, apesar do fato de que FFB têm sido estudadas há décadas, os mecanismos específicos para a sua deposição sob uma variedade de condições tectônicas, climáticas e biológicas permanecem em grande parte não resolvidos (por exemplo, James 1954; Gross 1980; Bekker *et al.* 2010; e referências aí citadas).

Para que haja a deposição de óxidos em uma formação ferrífera, é necessário que o  $\text{Fe}^{2+}$  solúvel seja oxidado para  $\text{Fe}^{3+}$  insolúvel. Durante o Arqueano e até o início do Paleoproterozoico, uma grande quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  estava presente em solução nas porções profundas dos oceanos da Terra, pois estes em grande parte eram livres de oxigênio, representando condições anóxicas. Há cerca de 2.4 Ga, o principal evento de deposição de FFB na história da Terra é considerado como uma evidência para o início de um grande Evento de Oxigenação (GOE), que é apoiado por várias linhas de evidência geoquímicas e biológicas (Des Marais *et al.* 1992; Canfield 1998; Becker *et al.* 2004; Fike *et al.* 2006; Canfield *et al.* 2007; Scott *et al.* 2008; Frei *et al.* 2009).

A oxidação de Fe (II) aquoso por  $\text{O}_2$ , em decorrência do surgimento de organismos fotossintéticos foi um dos primeiros modelos a serem propostos para a deposição de grandes quantidades de FFB durante este intervalo (Cloud 1965; 1973). Refinamentos desse modelo sugerem um oceano estratificado com a ressurgência de águas profundas anóxicas ricas em ferro em uma coluna dominada por águas superficiais óxicas, onde minerais que contêm ferro precipitam ao longo de uma “*chemocline*” ou quimioclínio entre essas duas massas de água. As fontes para o ferro dissolvido seriam pulsos de descarga hidrotermal ou fluvial ou a colocação de grandes províncias ígneas (Klein e Beukes 1989; Beukes *et al.* 1990; Bekker *et al.* 2010). Outras possibilidades para a precipitação do ferro, que foram propostas incluem a oxidação fotoquímica de Fe (II) em águas superficiais através da interação com a radiação UV, um caminho totalmente abiológico para deposição de FFB (Cairns-Smith 1978; Braterman *et al.* 1983).

Recentemente, o papel da vida microbiana na precipitação e alteração pós-deposicional de FFB pré-cambrianas e formações ferríferas carbonáticas, está recebendo grande atenção por parte dos cientistas (Konhauser *et al.* 2002; 2005; Johnson *et al.* 2008; Heimann *et al.* 2010; Garcia *et al.* 2016). Alguns autores têm apontado que, apesar da possibilidade de precipitação inorgânica do  $\text{Fe}^{2+}$  em minerais como magnetita e Fe-carbonatos a partir de um oceano rico em  $\text{Fe}^{2+}$ , estes minerais também são produtos finais comuns da redução dissimilatória de ferro (DIR – *Dissimilatory Iron Reduction*), uma via metabólica comum de bactérias e *Archaea* (Walker 1984; Lovley *et al.* 1987; Nealson e Myers 1990; Lovley 1991; 2004; Vargas *et al.* 1998). Assim, a atuação da DIR na gênese das FFB está sendo proposta e apoiada por um crescente corpo de dados geoquímicos e isotópicos (Johnson *et al.* 2008; Heimann *et al.* 2010; Garcia *et al.* 2016).

Outro problema na gênese das FFB está relacionado à incerteza sobre até que ponto as associações minerais preservadas nas FFB não metamorfizadas ou levemente metamorfizadas, refletem precipitados primários em equilíbrio quase-químico com a água do mar e, portanto, o registro de condições geoquímicas antigas de superfície, ou se estes são, na sua maioria minerais autigênicos formados durante a diagênese sedimentar e/ou metamorfismo (Bekker *et al.* 2010; e referências). O estudo da composição geoquímica e isotópica de carbonatos e óxidos em FFB vem sendo amplamente aplicado a fim de estabelecer sua origem, tanto como precipitados de água do mar, quanto em estágio final das fases diagenéticas (Becker e Clayton 1972; Walker 1984; Klein e Beukes 1989; Beukes *et al.* 1990; Kaufman *et al.* 1990; Johnson *et al.* 2008; Heimann *et al.* 2010; Garcia *et al.* 2016).

Nesta dissertação de mestrado, é apresentado um estudo sistemático da petrografia, geoquímica e quimioestratigrafia isotópica de amostras coletadas em um testemunho de sondagem da Formação Cauê, FFB Paleoproterozoica do Quadrilátero Ferrífero (QF), localizado ao sul do Craton do São Francisco. Foram realizados também estudos isotópicos de carbono, oxigênio, ferro e cromo. A amostragem deste furo, localizado no complexo minerador de Germano-Alegria, foi gentilmente autorizada pela SAMARCO Mineração S.A. Este testemunho de sondagem é especialmente importante porque permitiu a amostragem de uma seção muito bem preservada, não mineralizada, da FFB Cauê, com metamorfismo de baixo grau e deformação muito local, que preserva estruturas primárias, como *slumps* e microfalhas sin-sedimentares, indicando uma origem primária para a laminação sedimentar. A granulação muito fina, micrométrica de óxidos e carbonatos, em comparação com a hematita-especularita/quartzo de camadas grossas, normal em seções mineralizadas e semi-mineralizadas da FFB Cauê,

também fornece suporte a esta interpretação. Os resultados petrográficos, químicos e isotópicos obtidos neste trabalho sugerem a importância da redução dissimilatória do ferro (DIR) mediada por micróbios nos processos pós-deposicionais que afetaram a Formação Cauê. Indicam também que a utilização de dados geoquímicos e isotópicos como *proxies* para a composição da água do mar no QF tem que ser cuidadosamente aplicada. Além disso, os dados apontam que, a origem dos carbonatos das FFB Cauê está intimamente ligada a processos diagenéticos e, portanto, não reflete alteração hidrotermal posterior.

## 1.2. LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO

A área de estudo encontra-se localizada no Município de Mariana (MG), a sudoeste da capital Belo Horizonte. O principal acesso é feito pela BR-356 por um total de 108 km, partindo-se de Belo Horizonte no sentido Ouro Preto até o trevo com a MG-129 no sentido a Antônio Pereira, por mais aproximadamente 40 km chega-se até unidade industrial Germano de propriedade da SAMARCO S.A. (Figura 1.1).

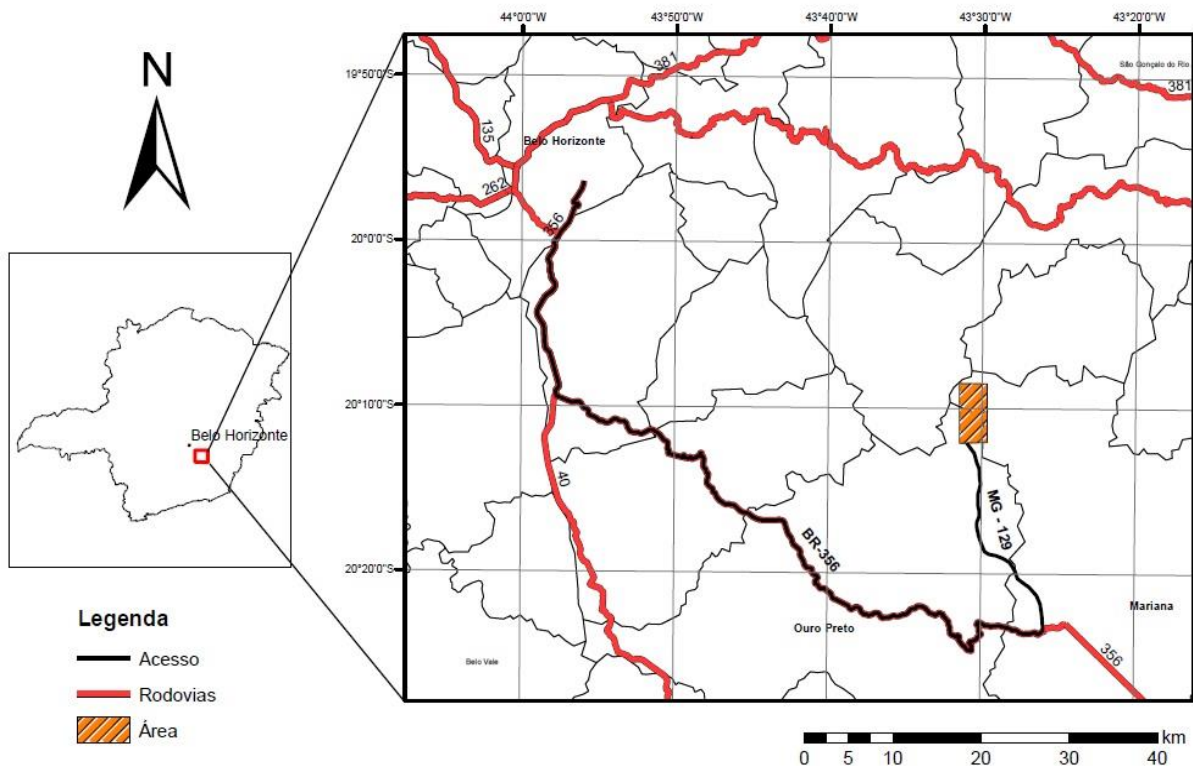


Figura 1.1 – Mapa de localização e acesso à área da unidade industrial de Germano-Alegria, SAMARCO S.A., onde foram coletadas as amostras estudadas nesta dissertação.

### 1.3. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi ampliar o entendimento acerca das condições do ambiente de deposição das FFB da Formação Cauê, localizadas no contexto geotectônico da Província Metalogenética do QF. Neste sentido, buscou-se estudar as FFB carbonáticas do Depósito de Alegria, que mostram as texturas primárias bem preservadas com pouco ou nenhum sinal de deformação e/ou alteração hidrotermal, para se compreender as condições geoquímicas e biológicas no período de deposição dessas rochas. O estudo destas rochas também possui significado amplo na compreensão da gênese do minério de ferro de alto teor do QF.

### 1.4. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas 40 amostras de porções representativas do testemunho de sondagem FPQ-26/1, executado na mina de Alegria Norte com profundidade de 600,05m. Destas, 16 consideradas mais representativas foram selecionadas para estudos petrográficos e 12 para geoquímica de rocha total. Três das amostras selecionadas para a confecção de lâmina polida delgada foram analisadas em microsonda eletrônica para fins da determinação da química mineral. Análises de isótopos de C e O foram realizadas nas 40 amostras, de isótopos de Cr em 12 amostras, e de Fe em 11 amostras. As amostras foram selecionadas respeitando principalmente os litotipos mais preservados de intemperismo, metamorfismo e/ou alteração hidrotermal.

As etapas seguidas neste trabalho foram:

- Levantamento de dados bibliográficos, onde são abordadas as características geológicas da área de estudo com ênfase no Grupo Itabira, Formação Cauê; e sobre os aspectos petrográficos, químicos, sedimentares, tectônicos, e modelos de deposição das FFB ao redor do mundo.
- Descrição de seções delgadas e polidas de rocha para estudos petrográficos, visando a caracterização da sua composição mineralógica e feições texturais. As lâminas delgadas/polidas foram confeccionadas no laboratório do Centro de Pesquisa Manoel Teixeira da Costa (CPMTC), Instituto de Geociências, UFMG, Belo Horizonte. O estudo petrográfico

microscópico foi realizado utilizando microscópios de luz transmitida e refletida das marcas LEICA e Zeiss do CPMTc.

- Três seções polidas (amostras 493, 560 e 592) foram analisadas para química mineral numa microsonda eletrônica JEOL JXA-8900RL no Centro de Microscopia da UFMG, Brasil, usando uma tensão de aceleração de 15 kV e corrente de feixe de 20 nA. Nove óxidos foram determinados para cada ponto de medição, e os conteúdos foram obtidos usando padrões das coleções Ian Steele e Astimex.

- Amostras selecionadas para análises químicas e isotópicas foram preparadas em moinho de disco nos laboratórios de preparação de amostras do CPMTc. As análises de elementos maiores, traços e elementos terras raras foram realizados na ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Canadá. As análises foram realizadas por meio de Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) após a fusão com metaborato de lítio / tetraborato e digestão com ácido nítrico diluído, com erros analíticos de 5% para a maioria dos principais óxidos e 10 a 15% para a maior parte dos traços e elementos terras raras. Os teores de metais preciosos foram determinados por digestão em Água Régia seguido por análise de ICP-MS. A perda após ignição (LOI) foi determinada pela diferença de peso, após incineração a 1000°C.

- As análises dos isótopos C e O foram realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis (LABISE), do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco, Brasil. A extração de gás de CO<sub>2</sub> a partir de pó de microperfuração (foi utilizado broca milimétrica, evitando fraturas e porções recristalizadas) foi realizada numa linha de vácuo elevado após reação com ácido fosfórico em 100% a 25°C durante vários dias. O CO<sub>2</sub> liberado foi analisado após a limpeza criogênica em espectrômetros de massa SIRA II e DELTA V *Advantage* e os resultados são relatados na notação  $\delta$  em permil (‰) em relação ao padrão *Vienna Pee Dee Belemnite* (VPDB). As incertezas das medições de isótopos são menores do que 0,1‰ para o carbono e 0,2‰ para o oxigênio, com base em análises múltiplas de um padrão interno do laboratório - *Borborema Skarn Calcite* (BSC).

- Para a análise de isótopos de cromo, quantidades adequadas de pó de amostra para se obter entre 1mg e 2mg de Cr foram dopados com uma quantidade calculada de *spike* duplo <sup>50</sup>Cr-<sup>54</sup>Cr e dissolvidas numa mistura de HF e água régia concentrados durante 2 dias. Após a evaporação, as amostras foram re-dissolvidas em 10ml de água MQ com a adição de 200ml de uma solução de hidróxido de amônio 01:10 (para se obter um pH de ~8) e 100mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrado durante ca. 6h. A solução foi então passada sobre colunas pré-limpas de troca

aniônica carregadas com resina AG-1x8 (BioRad) em que o Cr (VI) fica retido. Após lavagem com 20ml de água MQ e 10mL de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, Cr foi então liberado e recolhido com 2mL de HCl 6mol.L<sup>-1</sup> e dopado com 100mL de solução concentrada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Após um período de espera de cerca de 15min, 8mL de HCl 6mol.L<sup>-1</sup> foi adicionado às colunas e recolhido na primeira leva. A etapa de limpeza foi realizada sobre colunas de pipetas descartáveis carregadas com resina catiônica, garantindo-se em seguida uma separação de Cr puro, adequado para análise por espectrometria de massa. Os separados de Cr foram medidos em um espectrômetro IsotopX / GV IsoProbe T TIMS no Departamento de Geociências e Gestão de Recursos Naturais (Universidade de Copenhagen), de acordo com procedimentos previamente descritos por Frei *et al.* (2013).

- As análises de isótopos de ferro foram realizadas nos Laboratórios de Geocronologia, Universidade de Brasília (Brazil), e de Géosciences Environnement Toulouse, CNRS-Université de Toulouse, France. Aproximadamente 5mg de amostras pulverizadas foram pesadas e transferidas para bekkers Savillex<sup>TM</sup> Teflon e dissolvidas por 24h a 80°C em uma mistura duplamente destilada de HCl 6M, HNO<sub>3</sub> 7M e HF 50%. As amostras foram então evaporadas até secagem com excesso de HNO<sub>3</sub> para prevenir a formação de fluoretos, e então re-dissolvidas em 2.0mL de água régia concentrada e então secada novamente. As amostras foram colocadas novamente em 2mL de solução 2M de HCl e evaporada. O sal resultante foi finalmente re-dissolvido em 0.5mL de HCL 6M para cromatografia de troca iônica. Ferro foi separado utilizando-se resina Bio-Rad AG1 X4 (200–400 mesh), carregado em colunas de Teflon personalizadas e separadas da matriz com HCl 6M. Ferro purificado foi eluído das colunas em HCl 0.05M, que foi então secado e subsequentemente levado em HCl 0.05M e diluído para medidas isotópicas. Os ensaios de isótopos de ferro foram realizadas utilizando um *Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (MC-ICPMS) da Thermo Electron Neptune seguindo o descrito por Poitrasson e Freydier (2005). Os resultados são reportados com a notação padrão delta relativa ao padrão de referência IRMM-14. Padrões secundários naturais (hematita Milhas, IF-G geostandard de ferro) analisados durante a mesma sessão analítica foram publicadas em Santos Pinheiro *et al.* (2013) and Poitrasson *et al.* (2014).

## 1.5. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado é organizada da seguinte forma:

- Capítulo 1: Capítulo introdutório contendo uma breve explicação do tema principal do mestrado, localização e acessos da área estudada; objetivos e metodologia aplicada.
- Capítulo 2: Contexto Geológico Regional mostrando o estado da arte das investigações geológicas na região do Quadrilátero Ferrífero, com ênfase especial na Formação Cauê e Local mostrando as principais características do Depósito de Alegria.
- Capítulo 3: Revisão dos conceitos sobre a origem e evolução das FFB na literatura internacional especializada.
- Capítulo 4: Neste capítulo, são apresentados os principais resultados da dissertação de mestrado, em forma de artigo a inglês publicado no periódico internacional *Precambrian Research*. A apresentação dos resultados da dissertação em forma de artigo segue as recomendações do Programa de Pós-Graduação em Geologia do IGC-UFMG.
- Capítulo 5: Discussões e Conclusões retiradas a partir dos dados apresentados no decorrer de toda a dissertação.
- Capítulo 6: Referências bibliográficas utilizadas na dissertação.

## 2. CONTEXTO GEOLÓGICO

### 2.1. GEOLOGIA REGIONAL

O Quadrilátero Ferrífero (QF) corresponde a uma área de aproximadamente 15.000 km<sup>2</sup> ao sul de Belo Horizonte, assim conhecida pelo fato de ser delimitada por quatro serras mutualmente perpendiculares, sustentadas principalmente por sequências paleoproterozoicas (Supergrupo Minas), enquanto as terras baixas entre elas são compostas por rochas arqueanas (rochas cristalinas do embasamento e a sequência metavulcanosedimentar do *greenstone belt* Rio das Velhas). É talvez a região mais intensamente estudada do ponto de vista da cartografia geológica do Brasil, em grande parte devido à intensa atividade mineradora que se estende por mais de três séculos na região, principalmente ligada a jazidas de ouro e de ferro. Quase toda a região foi mapeada na escala 1:25.000, primeiramente por geólogos do Serviço Geológico Americano (*United States Geological Survey* – USGS) e pelo Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM). Os resultados deste mapeamento foram publicados em um relatório clássico (Dorr 1969) que até hoje é utilizado como referência-chave para os trabalhos geológicos na região.

O QF encontra-se em parte no extremo sul do Cráton do São Francisco (Almeida 1977), e parcialmente no domínio extremo sudoeste da Faixa Araçuaí (Figura 2.1a). Alkmim (2004) considera o QF como parte do domínio de antepaís do cinturão orogênico paleoproterozoico conhecido como Cinturão Mineiro (Teixeira e Figueiredo 1991), que ocorre no limite sul do Cráton do São Francisco e engloba deformação, metamorfismo e magmatismo ocorridos ao redor de 2,1 Ga (Chemale Jr. *et al.* 1994; Noce 1995; Machado *et al.* 1996; Alkmim e Marshak 1998; Brueckner *et al.* 2000; Teixeira *et al.* 2000). As sequências pré-Cambrianas expostas na região do QF são subdivididas em quatro unidades estratigráficas principais: 1) Complexos metamórficos arqueanos, compostos por gnaisses, migmatitos e granitoides, suites Tonalito-Trondhjemitó-Granodiorito (TTG) e granitos de alto-K; 2) O Supergrupo Rio das Velhas, uma típica sequência do tipo *greenstone belt* de idade arqueana; 3) O Supergrupo Minas, de idade paleoproterozoica, que consiste em um pacote metassedimentar predominantemente clástico, com intercalações de importantes rochas sedimentares químicas (FFB e carbonatos), metamorfizadas em baixo a médio grau; 4) O Grupo Itacolomi, uma sequência clástica



composta por conglomerados e arenitos (Figuras 2.1b e 2.2). Diques e soleiras máficas pós-Itacolomi foram datadas por Silva *et al.* (1995) em torno de 1,7 Ga utilizando o método U-Pb em badeleíta, fornecendo assim uma idade limite para a deposição dos pacotes sedimentares proterozoicos na região. O Supergrupo Minas, de interesse na presente dissertação, é uma sequência de aproximadamente 8km de espessura, com características de margem passiva na base que passam para sedimentação sin-orogênica no topo (Barbosa 1968; Dorr 1969; Chemale Jr. *et al.* 1994; Renger *et al.* 1994; Alkmim e Marshak 1998; Alkmim e Noce 2006). O Grupo Caraça consiste de depósitos aluviais e eólicos, sobrepostos por depósitos tipicamente marinhos. Estratigraficamente acima, o Grupo Itabira dividido nas formações Cauê e Gandarela, registra uma transgressão marinha regional (Dorr 1969) e o desenvolvimento de uma margem continental extensa, cujo mecanismo de subsidência é principalmente termal.

A Formação Cauê é a principal unidade portadora de minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero, composta por uma sequência de aproximadamente 200 metros de espessura de formações ferríferas bandadas do tipo Lago Superior, incluindo itabiritos, mármores dolomíticos, e largos corpos de minério de ferro de alto teor (Dorr 1969; Chemale Jr. *et al.* 1994; Renger *et al.* 1994). A Formação Gandarela é composta principalmente por dolomitos, e subordinadamente por calcários dolomíticos, calcários, pelitos, FFB, e brecha contendo fragmentos de chert, carbonatos e FFB. Babinski *et al.* (1995) obtiveram uma idade deposicional de  $2.420 \pm 19$  Ma para os carbonatos da Formação Gandarela, utilizando o método Pb-Pb em rocha total. Essa idade é coerente com os dados de zircão detrítico das unidades subjacentes (Machado *et al.* 1996; Hartmann *et al.* 2006) e também com a média de idades de FFB do tipo Lago Superior ao redor do mundo (Holland 1984).

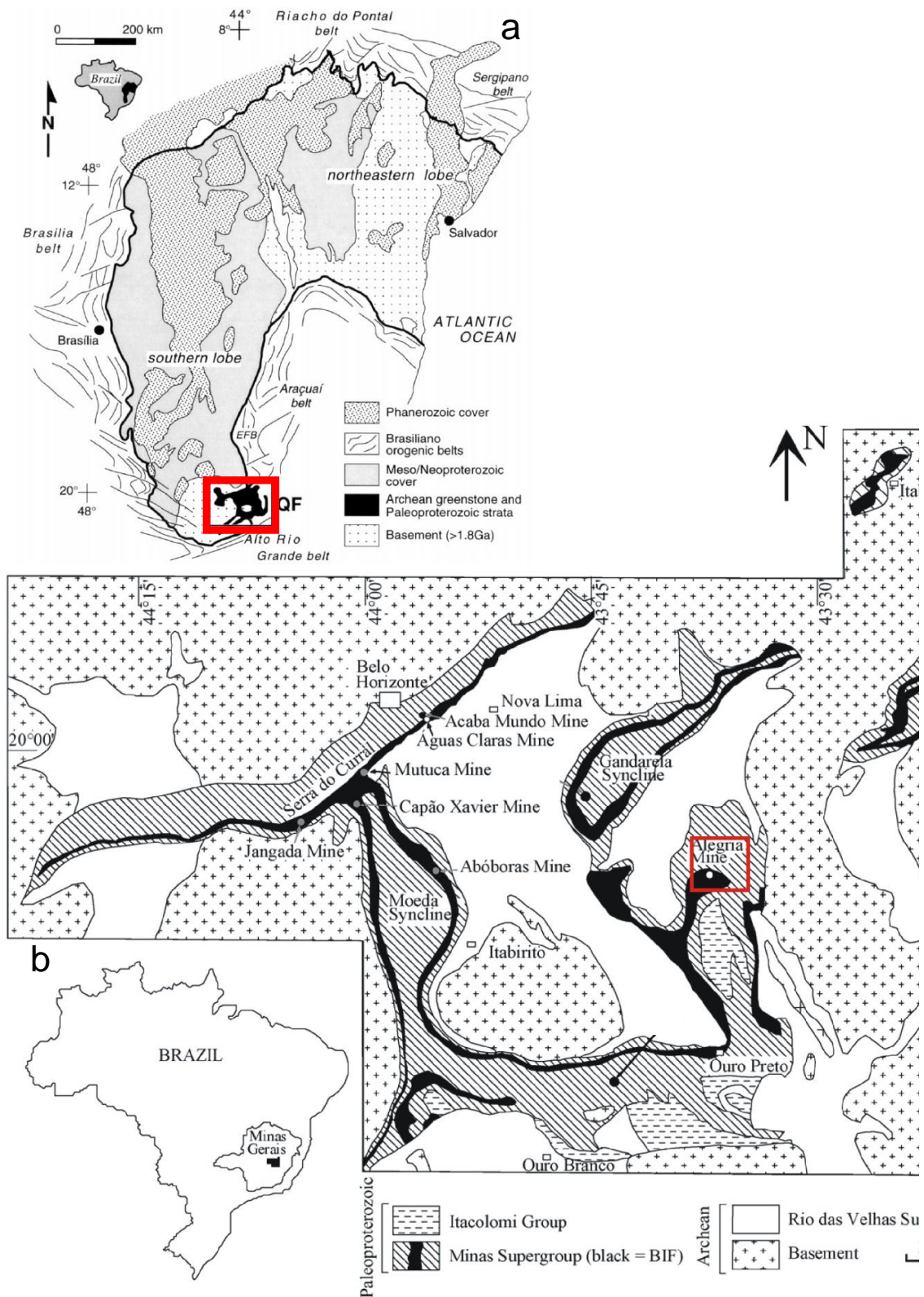


Figura 2.1 – Contexto Geológico. (a) Mapa regional do Craton São Francisco destacando a localização do QF (Alkmim e Marshak 1998). (b) Mapa geológico do Quadrilátero Ferrífero (Spier *et al.* 2007; com base em Dorr 1969) mostrando a localização da Mina de Alegria.

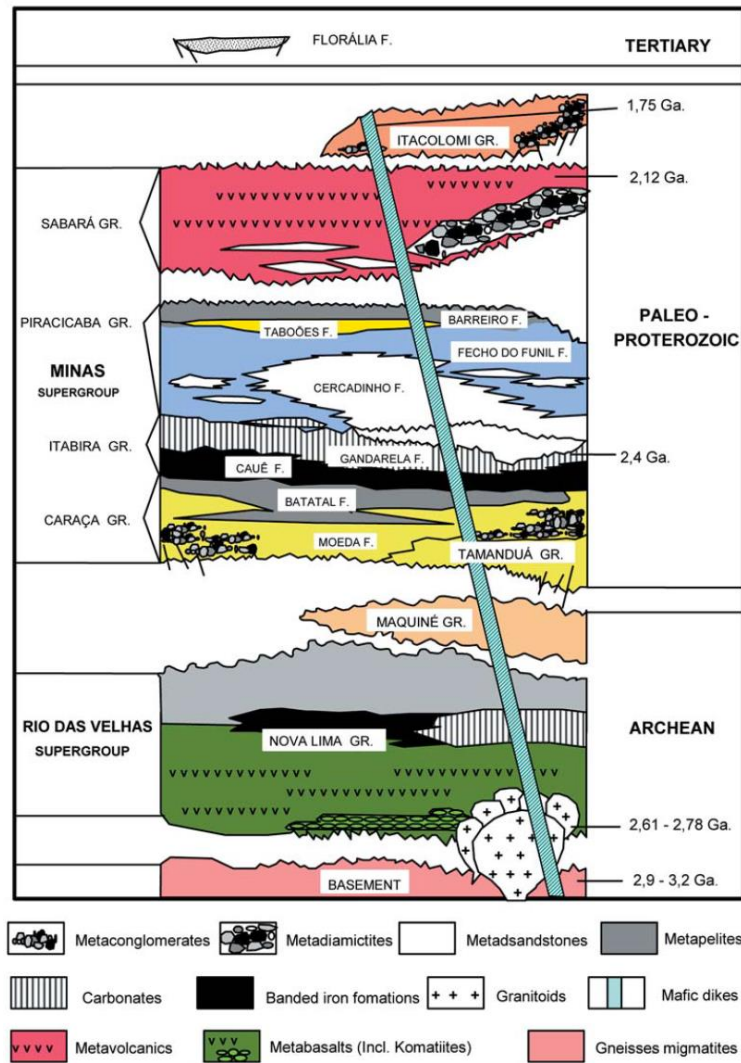


Figura 2.2 – Coluna estratigráfica simplificada da região do QF. O Supergrupo Minas, depositado entre 2,5 e 2,0 Ga atrás, engloba o intervalo do primeiro GOE, e apresenta rochas químicas tais como as FFB da Formação Cauê e os carbonatos da Formação Gandarela, que refletem a composição química da água do mar e da atmosfera no momento da sua deposição. Fonte: Alkmim e Noce (2006).

## 2.2. GEOLOGIA LOCAL

O depósito de Alegria encontra-se localizado no leste do QF nas proximidades do sinclinal homônimo (Figura 2.1b – Veríssimo *et al.* 2002). Nesta região as rochas mineralizadas (FFB) pertencem a Formação Cauê (Grupo Itabira) e suas encaixantes são descritas como filitos e quartzitos dos Grupos Caraça e Piracicaba (Rocha *et al.* 2012). Estes autores descrevem ainda que, os minérios de Alegria estiveram sujeitos a atuação de diversos processos tectônicos, intempéricos, hipogênicos e supergênicos, estes últimos mais recentes, que causaram importantes transformações mineralógicas e texturais, levando a uma variação nos tipos de FFB e rochas associadas.

O minério de Alegria, assim como em todo o QF, é representado por FFB metamorfizadas denominadas como “Itabiritos” (Eschwege 1822) e por corpos de minério de alto teor (Veríssimo *et al.* 2002). Três tipos de FFB são descritas como constituintes do Grupo Itabira (Dorr 1969; Veríssimo *et al.* 2002; Spier *et al.* 2007): silicosa ( fácies óxido), dolomítica ( fácies carbonática) e anfibolítica ( fácies óxido-silicática). No entanto, a origem dessa diversidade de FFB no QF é muito debatida até os dias atuais (Spier *et al.* 2007).

Autores que estudaram o Depósito de Alegria (eg. Veríssimo *et al.* 2002; Rocha *et al.* 2012) não descrevem a ocorrência das FFB dolomíticas nesta região. Entretanto, itabirito dolomítico é descrito nas Minas de Esperança e Águas Claras (oeste do QF) por Oliveira *et al.* (2015) e Spier *et al.* (2007) respectivamente, como sendo o possível precursor dos corpos de minério de alto teor. Neste sentido, o estudo neste trabalho de FFB dolomíticas do Depósito de Alegria, com textura primária preservada e com pouco ou nenhum sinal de deformação e/ou alteração se mostra fato de grande relevância no entendimento dos processos envolvidos na deposição das FFB Cauê nesta região.

### 3. REVISÃO DOS CONCEITOS SOBRE A ORIGEM E O SIGNIFICADO DAS FORMAÇÕES FERRÍFERAS

#### 3.1. ORIGEM E DEFINIÇÃO

James (1954) classificou como rochas ferríferas aquelas que possuíam teor igual ou superior de 15% de Fe, com ocorrência em bandas/laminas podendo conter ou não chert.

Eschwege (1822) propôs a denominação itabirito para as rochas ferríferas de Minas Gerais. Este termo posteriormente foi difundido mundialmente devido à importância desse minério no mundo.

As FFB foram separadas em quatro fácies principais (James 1954), de acordo com o mineral portador de Fe principal: (1) fácies óxido, FFB composta principalmente por magnetita e hematita; (2) fácies carbonato, composta por siderita, ankerita, Fe-dolomita e raramente calcita; (3) fácies silicato, FFB composta por stülpnomelana, riebeckita, greenalita e minnesotaíta e (4) fácies sulfeto com pirita e calcopirita.

Gross (1983) dividiu as formações ferríferas bandadas em três categorias, considerando as características geológicas e geotectônicas das sequências associadas às formações ferríferas. São elas os tipos Algoma, Lago Superior e Rapitan (Figura 3.1). A classificação de FFB como Lago Superior ou Algoma enfatiza principalmente o contraste entre o ambiente de deposição desses tipos, sendo o primeiro típico de bacias costeiras próximas às margens continentais e o segundo formado próximo a centros vulcânicos. As FFB do tipo Algoma são associadas a folhelhos, grauvacas, sequências turbidíticas e rochas vulcânicas e são formadas próximo a centros vulcânicos (Gross 1980). As formações ferríferas desse tipo estão presentes em sequências *greenstone belt* vulcano-sedimentares de idade entre o Eoarqueano e o Paleoproterozoico superior (Goodwin 1973; James 1983; Isley e Abbott 1999; Huston e Logan 2004 in Bekker *et al.* 2010).

As formações ferríferas do tipo Lago Superior são associadas a dolomitos, quartzitos, folhelhos negros e, em menores quantidades, tufos e outras rochas de origem vulcânica. As FFB desse tipo de depósito estão associadas a espessas camadas de rochas sedimentares depositadas em margens cratônicas, nas plataformas continentais marinhas e em bacias do tipo rifte, em ambiente de plataforma continental passiva no paleoproterozóico (Gross 1980).

As FFB do tipo Rapitan são formadas em condições diferentes dos tipos anteriores. São formadas em bacias do tipo rifte intra-continental ou bacias sobre blocos falhados ao longo de margens continentais (Gross 1980). Essas formações ferríferas ocorrem associadas a litotipos glaciogênicos, como diamictitos, conglomerados, grauvaca, arenito, argilito e camadas com clastos caídos (Klein 2005).

De acordo com a textura e composição, as formações ferríferas podem também ser divididas em dois grupos, FFB e GIF (*Granular Iron Formations* ou Formações Ferríferas Granulares). Formações ferríferas bandadas são dominantes nas sucessões arqueanas ao começo do paleoproterozoico enquanto a formação ferrífera granular é muito mais comum em sucessões paleoproterozoicas (Trendall 2002; Bekker *et al.* 2010). As GIF são ricas em detritos, predominantemente de granulometria tamanho areia e apresentam estratificação cruzada e marcas de onda, indicando ambiente raso de alta energia.

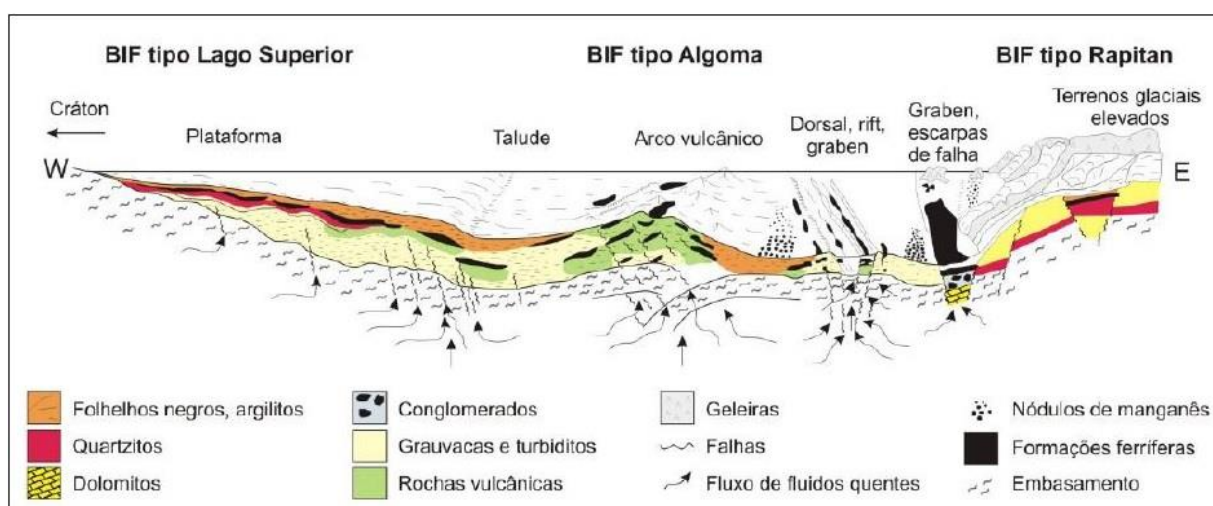


Figura 3.1 – Classificação das formações ferríferas segundo as características e geotectônicas de seu ambiente deposicional, modificado de Gross (1980).

As formações ferríferas no QF ainda podem ser classificadas de acordo com seus tipos composicionais principais (Rosiere e Chemale 2000). Neste trabalho foram estudados itabirito dolomítico e itabirito anfibolítico, onde bandas de óxido de ferro se alternam com quartzo, dolomita ferroana e anfibólio, respectivamente.

As FFB, que vêm sendo estudadas por diversos autores desde o século XIX (James 1954; Dorr 1969; Gross 1980; Klein 2005; Bekker *et al.* 2004; Rosière e Chemale 2000; entre outros), apresentam idades que variam do Arqueano ao Neoproterozoico e ainda hoje são foco de pesquisa no que diz respeito a sua origem, devido à inexistência nos tempos modernos de

processos deposicionais capazes de precipitar grande volume de Fe como as FFB pré-cambrianas.

O ambiente deposicional das FFB teria ocorrido em plataformas continentais nos oceanos pré-cambrianos estratificados, com oxidação e deposição do Fe juntamente com a sílica, formando os níveis de chert (Clout e Simonson 2005). James (1954) e outros autores acreditavam antigamente que os continentes eram a principal fonte de ferro, enquanto outros autores atribuíam a fonte de ferro a fumarolas oceânicas (e.g. Klein 2005; Bekker *et al.* 2010). Condições anóxicas para o transporte de ferro são esperadas pela grande quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  que teve que ser transportada em solução (Klein 2005), pois a solubilidade do ferro só é possível em condições redutoras ou alcalinas. Um oceano estratificado baseia-se no fato de que o  $\text{Fe}^{2+}$  presente em águas anóxicas mais profundas seria levado a um ambiente de águas mais rasas e oxigenadas. Neste ambiente, o  $\text{Fe}^{2+}$  é oxidado e precipitado como óxidos e carbonatos, sendo esta oxidação devido ao  $\text{O}_2$  proveniente de cianobactérias.

Existem inúmeros modelos de deposição propostos que variam em função das características de cada depósito. Atualmente é amplamente aceita a existência de um oceano estratificado, como o proposto por Klein e Beukes (1989) onde o  $\text{Fe}^{2+}$  proveniente de fontes hidrotermais, teria sido transportado por águas profundas anóxicas até um ambiente de águas mais rasas e ricas em oxigênio, proveniente de atividade biológica, onde o  $\text{Fe}^{2+}$  seria oxidado e se precipitaria em forma de  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 3.2).



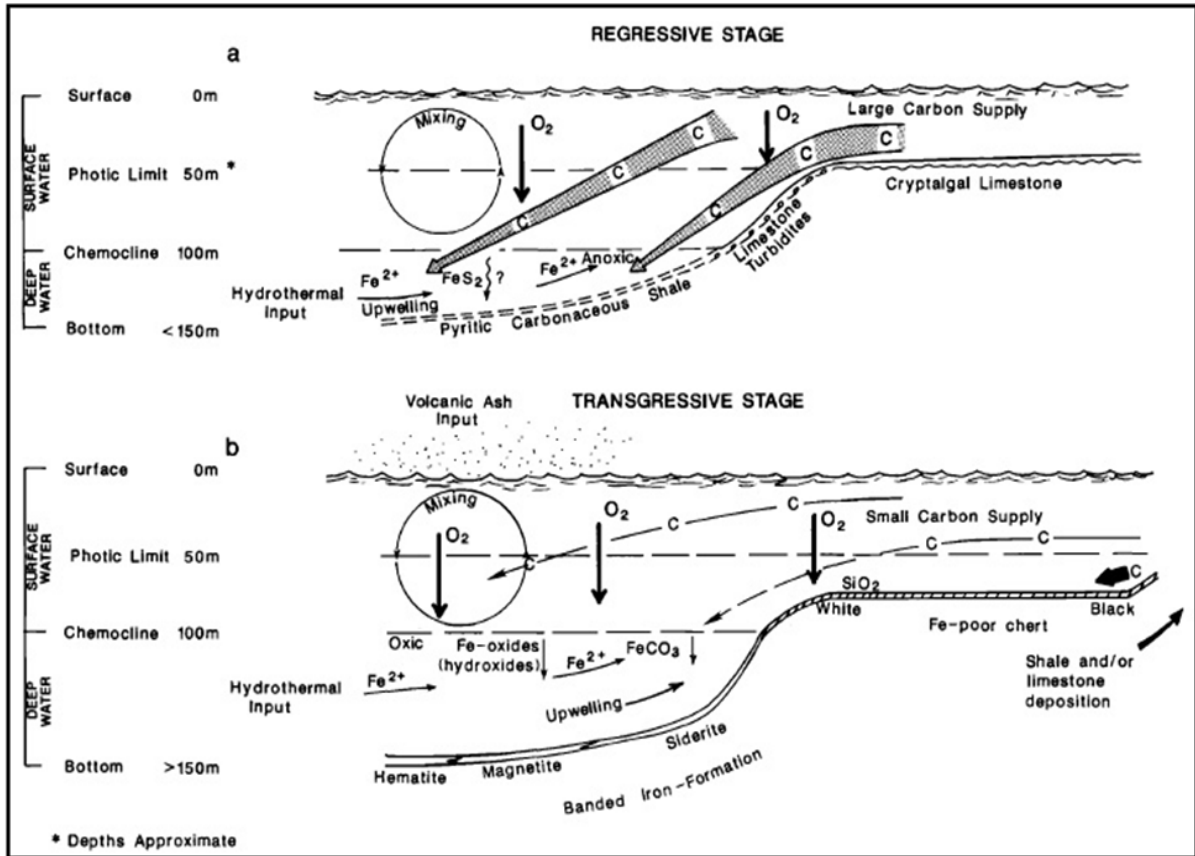


Figura 3.2 – Modelo de deposição de FFB em oceano estratificado segundo Klein e Beukes (1989). Em (a), estágio regressivo e (b) estágio transgressivo.



### 3.2. GEOQUÍMICA DAS FFB

A geoquímica é uma importante ferramenta para a reconstrução das condições ambientais de controle da deposição de determinadas rochas. No entanto, nas formações ferríferas essas condições podem ter sido alteradas por processos de concentração residual durante o intemperismo ou por alteração hidrotermal. De qualquer modo, a composição química de elementos maiores e traços pode ser utilizada para verificar a presença de contaminantes de origem detrítica assim como resultantes de processo de mineralização.

Sabe-se que os constituintes maiores são representados por óxidos de ferro e sílica, seguidos de alumínio e álcalis. Klein (2005) realizou o estudo de formações ferríferas de idades entre 3,8 a 1,8 Ga onde se destaca conteúdo de  $Fe_{total}$  entre 20% a 40 wt% e  $SiO_2$  entre 34 e 56%.

Os elementos terras raras (ETR) são úteis como rastreadores geoquímicos, visto sua pouca mobilidade diante dos processos geológicos, principalmente metamorfismo e intemperismo (Henderson 1984).

Formações ferríferas arqueanas e do início do Paleoproterozoico são caracterizadas por consistente empobrecimento de elementos terras raras leves (ETRL) normalizados ao padrão *Post Archean Australian Shale* (PAAS) (Planavsky *et al.* 2008). Isso difere das FFB do final do Paleoproterozoico, que exibem uma gama de valores da razão de ETRL e elementos terras raras pesados (ETRP) tanto acima quanto abaixo da normalização do padrão de folhelhos PAAS (Bekker *et al.* 2010).

Juntamente com o enriquecimento relativo de ETRL em relação aos ETRP e de ambos ao padrão de normalização, a maior parte dos estudos geoquímicos de FFB foca na anomalia de Eu como traçador da contribuição hidrotermal e anomalia de Ce como traçador das condições de redox do oceano. Para alguns autores a presença de expressiva anomalia positiva de Eu nos sedimentos que são aparentemente precipitados a partir de água marinha indica uma forte influência de fluidos hidrotermais na quantidade de ETR dessa massa de água (Derry e Jacobsen 1990).

Formações ferríferas arqueanas, em geral, não mostram anomalia significativa de Ce nos padrões de ETR normalizados aos folhelhos, e somente formações ferríferas mais novas que 1,9 Ga mostram proeminente anomalia positiva de Ce (Bau e Dulski 1996; Planavsky *et al.* 2010).

Outro elemento importante na análise de ambiente de formação das FFB é o Ítrio (Y), elemento geoquimicamente semelhante aos ETRP, especialmente o Ho, mas que apresenta diferentes propriedades no sistema marinho, já que o Ho é absorvido duas vezes mais rápido que o Y (Nozaki *et al.* 1997). A presença de anomalias positivas de ítrio em formações ferríferas sugere que as mesmas não estavam em equilíbrio com a água oceânica. A razão Y/Ho em ambiente marinho é desta forma maior que o padrão dos folhelhos. Há uma diminuição na razão de Y/Ho dissolvida na água do mar em águas subóxicas a anóxicas devido ao aumento de Ho em relação ao Y em partículas ricas em Fe-Mn dissolvidas (Bau *et al.* 1997).

Planavsky *et al.* (2010), no estudo de formações ferríferas em comparação com os carbonatos da Província Superior do Canadá (Grupo *Steep Rock*) concluíram que essas rochas não possuem anomalias negativas de Ce e exibem anomalia positiva de Eu. Essa anomalia positiva de Eu evidencia que os oceanos eram controlados por enormes quantidades de soluções hidrotermais (Kato *et al.* 1998).

### 3.3. GEOLOGIA ISOTÓPICA DAS FFB

#### 3.3.1. Isótopos de C e O

Isótopos estáveis de C e de O têm sido amplamente utilizados para entender a gênese das FFB, a evolução da vida e os paleoambientes do Pré-Cambriano (Becker e Clayton 1972; Goodwin *et al.* 1976; Thode e Goodwin 1983; Walker 1984; Baur *et al.* 1985; Beaumont e Robert 1999; Shen *et al.* 2006; Hren *et al.* 2009).

A maioria dos estudos de isótopos de C em formações de ferríferas se concentra na fração de carbonato, em parte devido ao baixo teor de carbono orgânico nessas formações. O estudo de isótopos de carbono em formações ferríferas tem sido comumente realizado em depósitos de baixo grau metamórfico, por exemplo o Supergrupo Transvaal na África do Sul (Beukes e Klein 1990; Fischer *et al.* 2009), e a Formação Ferrífera Brockman no oeste da Austrália (Becker e Clayton 1972; Baur *et al.* 1985), a fim de entender a deposição de carbonatos ricos em ferro, principalmente no que diz respeito a precipitação marinha direta ou ligeiramente modificados.

#### 3.3.2. Isótopos de Cr

O uso de isótopos de Cr como traçadores da evolução atmosférica constitui uma ferramenta relativamente nova e potencialmente poderosa no estudo de sequências pré-Cambrianas. Frei *et al.* (2009; 2011) sugerem que a composição isotópica do cromo presente em rochas sedimentares químicas antigas pode ser utilizada como um indicador para traçar o estado de oxigenação da atmosfera durante a deposição destas rochas, devido às propriedades químicas de compostos ricos em cromo na água do mar. Isto é relacionado ao fato de que, em equilíbrio, o ânion  $\text{Cr(VI)O}_4^{2-}$  é enriquecido em até 7‰ sob temperatura ambiente no isótopo  $\delta^{53}\text{Cr}$ , comparado a compostos coexistentes que contem cromo na forma de Cr(III). Nos solos, o Cr(III) ocorre principalmente na forma de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

Sob as condições atmosféricas atuais, o ânion móvel Cr(VI) na forma de  $\text{HCrO}_4^-$  é a espécie termodinamicamente mais estável do Cr. A oxigenação do Cr(III) para Cr(VI) nos solos

depende da co-ocorrência de óxidos de manganês ( $\text{MnO}_2$ ), que catalizam a reação de oxigenação. Uma vez que o Cr(VI) se mobiliza durante o intemperismo oxidativo, ele é transportado da litosfera para os oceanos através do transporte fluvial. A contribuição de Cr de fontes atmosféricas e hidrotermais é consideravelmente menor neste sentido. Desta forma, a oxigenação e a solubilização do Cr dos solos são fortemente dependentes da presença de  $\text{MnO}_2$  como um catalizador. Este catalizador só é estável sobre altas taxas de fugacidade de oxigênio, e dessa forma o comportamento geoquímico do Cr na água do mar é altamente sensível aos níveis de oxigênio atmosféricos.

No pré-Cambriano inferior, a disponibilidade de Cr(VI) na água do mar foi limitada pela ausência de Mn(IV) sob baixas pressões de oxigênio atmosférico. Sob estas condições, a assinatura de  $\delta^{53}\text{Cr}$  da água do mar reflete aquela das fontes litogênicas e seus produtos de intemperismo, que é similar à dos principais reservatórios silicáticos ígneos e apresenta valores ao redor de  $-0,12 \pm 0,10\text{‰}$  (Frei *et al.* 2009). Uma vez que a atmosfera se torna oxidante, a presença de  $\text{MnO}_2$  catalisa a oxigenação de Cr(III) para Cr(VI), tornando esta última forma prontamente disponível na hidrosfera, o que previsivelmente aumenta os valores de  $\delta^{53}\text{C}$  na água do mar. Frei *et al.* (2009) demonstraram que os valores de  $\delta^{53}\text{Cr}$  em formações ferríferas atingiram dois picos no Proterozoico, o primeiro ao redor de  $+0,3\text{‰}$  durante o GOE, e o segundo atingindo valores muito mais altos, de até  $+4,9\text{‰}$ , durante o Ediacarano. Em FFB Arqueanas os valores de  $\delta^{53}\text{Cr}$  são similares aos dos reservatórios silicáticos, em torno de  $-0,1\text{‰}$  (Figura 3.3), desta forma sugerindo que não houve fracionamento dos isótopos de cromo até em torno de 2,8-2,6 Ga (Frei *et al.* 2011; Caxito e Frei 2013).

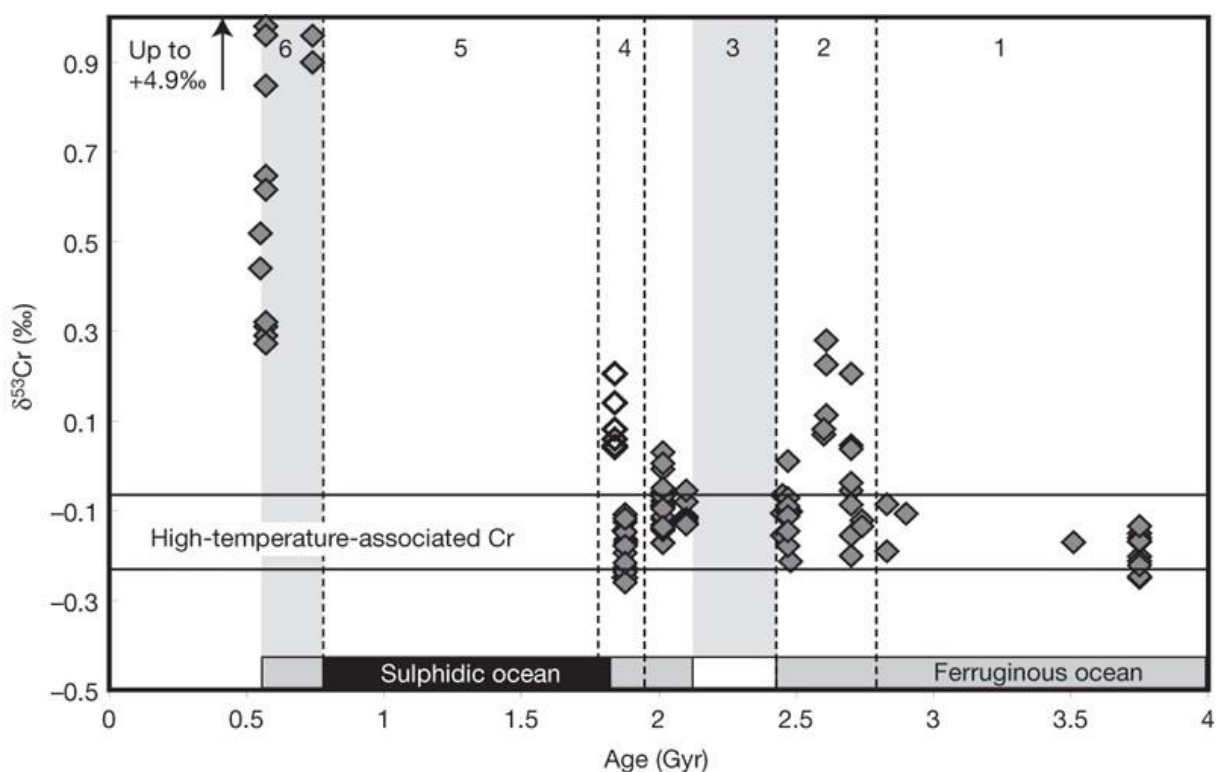


Figura 3.3 – Evolução temporal dos valores isotópicos de  $\delta^{53}\text{Cr}$  em FFB ao redor do mundo. Antes do primeiro GOE (~2,4 Ga), os valores de  $\delta^{53}\text{Cr}$  levemente negativos situam-se dentro do esperado para fontes de alta temperatura (hidrotermais). Após o GOE e principalmente no Neoproterozoico, os valores de  $\delta^{53}\text{Cr}$  sobem radicalmente, indicando a mobilização de grandes quantidades de Cr hexavalente da superfície terrestre para os oceanos, em uma reação catalisada pelo dióxido de manganês. Frei *et al.* (2009).

### 3.3.3. Isótopos de Fe

O uso dos isótopos de Fe é relativamente recente e, por isto, é por vezes englobado no grupo dos isótopos estáveis não tradicionais. Estes representam traçadores do ciclo biogeoquímico do ferro e seu fracionamento é resultante de processos de oxidação bióticos e abióticos em ambiente marinho (Johnson e Beard 2006). Ocorrem naturalmente quatro isótopos estáveis desse elemento:  $^{56}\text{Fe}$  (91,76%),  $^{54}\text{Fe}$  (5,84%),  $^{57}\text{Fe}$  (2,12%) e  $^{58}\text{Fe}$  (0,28%). Seu fracionamento isotópico pode ser expresso usando-se as razões  $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ , mais utilizada, ou  $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$  em relação a um padrão e sua notação expressa em  $\delta^{56}\text{Fe}$  ou  $\delta^{57}\text{Fe}$  em unidades por mil (‰).

A assinatura isotópica do ferro das FFB auxilia na reconstrução das condições paleoambientais associadas à gênese e ao ambiente deposicional dessas rochas (Figura 3.4 –

Rouxel *et al.* 2005). Isto ocorre devido o fracionamento isotópico desse elemento estar associado a transformações redox induzidas de forma biótica ou abiótica, levando à oxidação do Fe (II) e precipitação de minerais portadores de Fe (Johnson e Beard 2006).

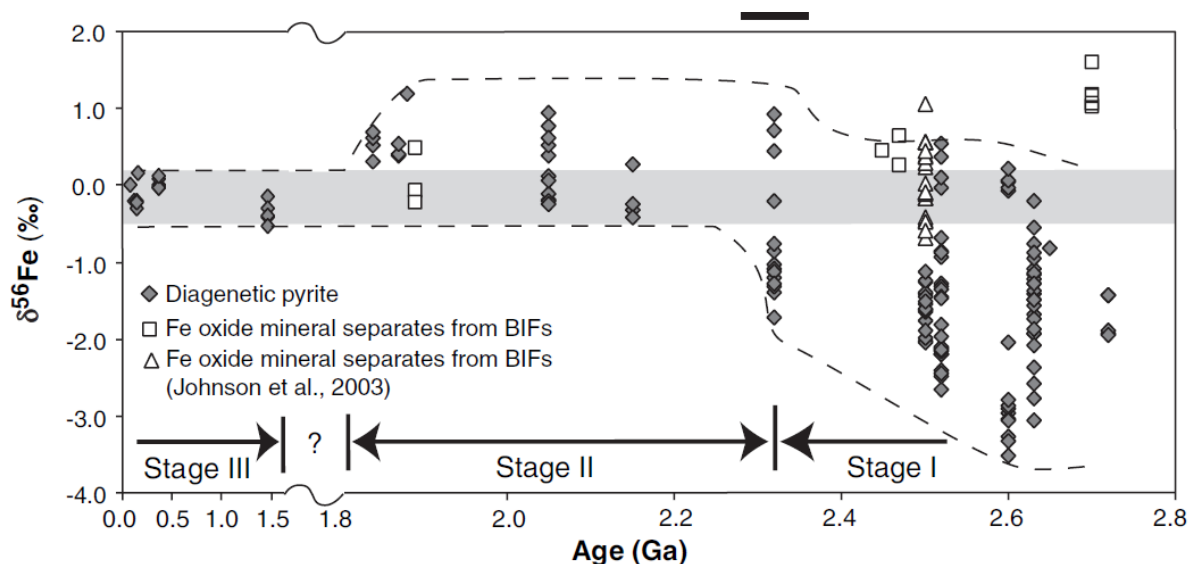


Figura 3.4 – Diagrama mostrando os valores de  $\delta^{56}\text{Fe}$  versus as idades das amostras para sulfetos de ferro diagenéticos e óxidos de ferro de FFB (Rouxel *et al.* 2005).

Embora o fracionamento isotópico do Fe ocorra através das mudanças do estado de oxidação, a variação das razões  $\text{Fe}^{57}/\text{Fe}^{54}$  somente serão significativas caso ocorra a mobilização e separação de ampla quantidade de Fe. Johnson *et al.* (2008) concluíram que as frações dissolvidas e coloidais dos rios teriam valores  $^{57}\text{Fe}$  relativamente leves, refletindo componentes de elevada mobilidade lixiviados dos solos, como os óxidos coloidais e o Fe complexado à matéria orgânica (Brantley *et al.* 2001; 2004; Fantle e DePaolo 2004; Emmanuel *et al.* 2005), que seriam continuamente exportados para os oceanos.

A composição isotópica das FFB paleoproterozoicas apresenta valores negativos a positivos de  $\delta^{56}\text{Fe}$ , por exemplo, Supergrupo Transvaal (2,5 Ga) apresenta valores de  $\delta^{56}\text{Fe} = -2,5\text{‰}$  a  $+1,0\text{‰}$  (Johnson *et al.* 2003). Recentemente Mendes *et al.* (2016) estudou isótopos de Fe em amostras de diversos litotipos e regiões do QF obtendo uma variação de  $\delta^{56}\text{Fe}$  entre -0,95 a 0,83‰ (n=35). Estes autores concluem que estes resultados apontam para um oceano relativamente oxidado e composições isotópicas comparáveis a fluidos hidrotermais.

### 3.4. ESTUDOS PETROGRÁFICOS, ISOTÓPICOS E QUÍMICOS ANTERIORES DAS FFB DA FORMAÇÃO CAUÊ

Muitos estudos já foram realizados em torno das características petrográficas e químicas das FFB da Formação Cauê (Dorr 1969; Klein e Ladeira 2000), provenientes de diferentes regiões do QF. Os resultados das suas análises mostram-se, em geral, muito similares aos de formações ferríferas ao redor do mundo, o que inclusive exhibe uma gama muito variável, devido às suas particularidades mineralógicas.

Spier (2007) analisou 45 amostras de dolomita do itabirito dolomítico do Grupo Itabira e encontrou valores negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  variando de -2,5 a -0,8-‰ e de  $\delta^{18}\text{O}$  de -2,4 a -8,5 ‰. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  apresentam tendências similares ao longo da sequência estratigráfica. Bekker *et al.* (2003) também obteve valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  em dolomitas estromatolíticas na parte superior da Formação Gandarela. Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  do itabirito dolomítico e os da dolomita estromatolítica são semelhantes e exibem padrões similares de variação. A maioria das amostras das formações Cauê e Gandarela tem valores de  $\delta^{18}\text{O}$  acima de -10,5 ‰, consistente com aqueles encontrados em sucessões carbonáticas bem preservadas do Paleoproterozoico (Veizer *et al.* 1989; 1990; 1992; Bekker *et al.* 2003). As assinaturas isotópicas em  $\delta^{13}\text{C}$  no itabirito dolomítico da Formação Cauê são ligeiramente menores do que as da dolomita da Formação Gandarela. Os valores  $\delta^{13}\text{C}$  mais negativos ocorrem na base da sequência (-2,4 ‰). A dolomita vermelha recolhida por Bekker *et al.* (2003), na base da Formação Gandarela exhibe valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variando de -1,3 a -1,0‰. Estes autores encontraram valores positivos de  $\delta^{13}\text{C}$  (+ 0,4‰) para dolomita no topo da Formação Gandarela.

Segundo Spier (2007) dados isotópicos de C da Formação Cauê obtidos, combinados com dados de rochas dolomíticas da Formação Gandarela sugerem uma tendência de aumento gradativo para o topo (com pequenas variações) em valores de  $\delta^{13}\text{C}$  das rochas do Supergrupo Minas.

Os isótopos de C e O sugerem uma origem marinha para os sedimentos da Formação Cauê. As diferenças nas assinaturas ETRP de itabiritos sugerem que o itabirito dolomítico foi precipitado em águas mais rasas que recebem sedimentos do continente, enquanto o quartzo itabirito foi precipitado em águas mais profundas. Flutuações eustáticas possivelmente contribuíram para mudanças na composição e entrada variada dos sedimentos terrígenos. Estas mudanças são expressas pela co-existência de itabirito dolomítico, de quartzo itabirito e

itabiritos anfibolíticos na Formação Cauê, que representam transições de fácies laterais e verticais entre itabirito dolomítico, chert, e FFB argilosos, respectivamente.

Morgan *et al.* (2013) realizaram um estudo petrográfico nas rochas do Grupo Itabira que hospeda FFB silicosas e dolomíticas, conhecidas como quartzo itabirito e itabirito carbonático. Essas rochas são compostas de quartzo e dolomita micrítica com inclusões de nano e micro-hematita, além de ferridrita. As características mineralógicas e texturais sugerem um ambiente de deposição oxidante primário para essas FFB.

Segundo Morgan *et al.* (2013) a ocorrência destes minerais inclusos, considerados como primários (hematita e ferridrita), conjuntamente a anomalias positivas de Eu e Y, podem indicar precipitação primária de um ambiente marinho-hidrotermal misto. No caso dos itabiritos carbonáticos, os fluidos foram ricos em CO<sub>2</sub>. A dolomita foi precipitada de forma abiótica em temperaturas mais elevadas (~100°C) e em um ambiente com altas razões Mg/Ca. A transição entre as fácies ricas em quartzo e ricas em carbonato são atribuídos a episódios de transgressão-regressão e/ou uma mudança na composição do fluido hidrotermal de ressurgência. As amostras ricas em sideroplesita têm valores de  $\delta^{13}\text{C}$  mais negativos (quartzo itabirítico: 9,49‰; xisto: -5,76‰), indicando que pelo menos uma parte do C é de origem orgânica, seja através da oxidação da matéria orgânica ou introduzido através de fluidos diagenéticos.

Alkmim *et al.* (2015) realizaram um estudo de comparação geoquímica entre diversos tipos de itabirito (silicoso, magnetítico, anfibolítico, etc) em diversas áreas do QF abrangendo a Formação Cauê e observou uma gama de variação na composição dos elementos maiores de acordo com o tipo de itabirito, conseqüente resultado da variação mineralógica, no entanto observou similaridades nestes diferentes litotipos nas características dos ETR, como o enriquecimento em ETRP em relação aos ETRL e anomalias positivas de Eu e Y.



#### **4. ARTIGO - TRACE ELEMENTS AND ISOTOPE GEOCHEMISTRY (C, O, FE, CR) OF THE CAUÊ IRON FORMATION, QUADRILÁTERO FERRÍFERO, BRAZIL: EVIDENCE FOR WIDESPREAD MICROBIAL DISSIMILATORY IRON REDUCTION AT THE ARCHEAN / PALEOPROTEROZOIC TRANSITION.**

**Teixeira, N.L.<sup>1</sup>, Caxito, F.A.<sup>1\*</sup>, Rosière, C.A.<sup>1</sup>, Pecoits, E.<sup>1</sup>, Vieira, L.<sup>2</sup>, Frei, R.<sup>3</sup>, Sial, A.N.<sup>4</sup>, Poitrasson, F.<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Geologia e Centro de Pesquisas Manoel Teixeira da Costa, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais (CPMTC-IGC-UFMG), Campus Pampulha, Av. Antônio Carlos 6627, CEP 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil

<sup>2</sup>Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Campus Universitário, Asa Norte, CEP 70910-900, Brasília, DF, Brazil

<sup>3</sup>Department of Geoscience and Natural Resource Management, University of Copenhagen, Øster Voldgade 10, 1350 Copenhagen, Denmark

<sup>4</sup>NEG-LABISE, Department of Geology, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brazil, 50740-530

<sup>5</sup>Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse, Institut de Recherches pour le Développement, Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Toulouse, 14-16, avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

\*Corresponding author

Received: 19 September 2016. Revised: 28 April 2017. Accepted: 21 May 2017.

Available online: 23 May 2017.

Published in: Precambrian Research, 298 (2017) 39-55.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2017.05.009>

0301-9268/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

**ABSTRACT**

The Banded Iron Formation (BIFs) of the Cauê Formation, Quadrilátero Ferrífero, Brazil, are part of the great volume of BIFs deposited worldwide around 2.45 Ga. Samples of carbonate (ankerite/dolomite) BIF from this unit were collected from a drill core ca. 600 m deep in the Alegria region. Geochemical data suggest low clastic contamination ( $Y/Ho = 37.74$ ) and seawater-like signatures, with positive La and Y anomalies, no true Ce anomalies and mean  $Eu/Eu = 1.62$ .  $U/Th$  shows a sharp increasing-downwards pattern (up to ca. 15) below the 535 meters mark. Values of  $\delta^{13}C$  and  $\delta^{18}O$  are all negative, reaching a nadir of  $-9.95\%$  and  $-24.60\%$ , respectively, in the 540-560 meters interval. Values of  $\delta^{56}Fe$  are mostly positive, between 0.5 and 1.3‰; the higher values are attained in the same interval. Values of authigenic  $\delta^{53}Cr$  are between 0.01‰ and 0.26‰, with an increasing-downwards pattern which mirrors the  $U/Th$  variation. A possible explanation for both the low  $\delta^{13}C$  and the high  $\delta^{56}Fe$  is the activity of microorganisms in the dissimilatory iron reduction (DIR) of the precursor ferric oxides. Thus, we put forward a model for deposition of the Cauê BIFs that starts with the generation of  $Fe(II)_{aq}$  through hydrothermal input to the deeper basin, which upon reaching a chemocline in the platform border, oxidizes to  $Fe(III)$  and settles as iron(oxy)hydroxides to the basin floor. When reaching the sediment layer,  $Fe(III)$  is then reduced by microbial activity to generate magnetite and iron-rich carbonates with negative  $\delta^{13}C$  and positive  $\delta^{56}Fe$ . An important issue is how  $U(VI)$  and  $Cr(VI)$  were mobilized to the basin to form the positive  $U/Th$  and  $\delta^{53}Cr$  excursions. These could reflect oxidative continental weathering, but an alternative possibility is that those elements became available through local oxygenation in continental microenvironments, which would better explain the lack of Ce cycling. In either case, our results, together with a growing body of data for BIF sequences of similar age around the world (e.g. Kuruman, South Africa and Hamersley, Australia), suggest that microbial-mediated DIR was a common and widespread mechanism for the genesis of BIFs at the Archean / Paleoproterozoic transition.

#### 4.1. INTRODUCTION

Banded Iron Formations (BIFs) are very important rock units because, beside their economic importance, they are often considered as potential recorders of ancient surface

(hydrosphere and atmosphere) geochemical and biological cycles. Despite the fact that BIFs have been studied for decades, the specific mechanisms for BIF deposition under a variety of tectonic, climatic, and biological conditions remains largely unresolved (e.g. James 1954; Gross 1980; Klein and Beukes 1989; Trendall 2002; Konhauser *et al.* 2002; Klein 2005; Bekker *et al.* 2010; 2014; Posth *et al.* 2013; and references therein).

Since the classic works of Cloud (1965; 1973), it is widely considered that to deposit an iron formation it is necessary to oxidize soluble Fe(II) into insoluble Fe(III). During the Archean and up to the beginning of the Paleoproterozoic, large amounts of Fe(II) could exist in solution in the Earth's deep oceans because they were largely oxygen-free. At circa 2.4 Ga, the main BIF depositional event in Earth's story is regarded as evidence for the onset of a Great Oxygenation Event (GOE), supported by various geochemical and biological lines of evidence (e.g. Canfield 1998; Bekker *et al.* 2004; Scott *et al.* 2008; Frei *et al.* 2009; Farquhar *et al.* 2011). Oxidation of Fe(II)aq by O<sub>2</sub> produced due to the rise of photosynthetic organisms was one of the first models to be proposed for the deposition of large amounts of BIF (Cloud 1965; 1973). Refinements of this model suggest a stratified ocean with the upwelling of iron-rich deep anoxic waters onto a shelf dominated by oxic surface waters, where iron-bearing minerals precipitate along a chemocline between those two water masses. The sources for dissolved iron would be pulses of hydrothermal or riverine discharge, probably related to the emplacement of Large Igneous Provinces (Klein and Beukes 1989; Beukes *et al.* 1990; Bekker *et al.* 2010; 2014). Other models that have been proposed include the photochemical oxidation of Fe(II)aq in surface waters through interaction with UV radiation, an entirely abiological path for BIF deposition (Cairns-Smith 1978; Braterman *et al.* 1983).

Alternative explanations for the deposition of those major BIF deposits have recently been put forward, emphasizing their links to mantle plume events and the delivery of reductants to surface environments rather than oxidation of the shallow seawater with increasing O<sub>2</sub> production. Tosca *et al.* (2016) emphasize that the lack of a skeletal silica sink during the Precambrian could have promoted a variety of reactions between Fe(II) and dissolved silica, and suggest that changes in pH could act as a trigger in coupling and decoupling silica and iron in ancient waters. This interpretation is supported by the recent discovery of abundant greenalite nanoparticles in Late Archean BIFs from the Transvaal Supergroup, South Africa, indicating that iron silicates were important primary precipitates (Rasmussen *et al.* 2017).

Recently, the role of microbial life in precipitation and post-depositional alteration of Precambrian BIFs and iron formation carbonates also received attention by Earth scientists

(Konhauser *et al.* 2002; 2005; Johnson *et al.* 2008, 2013; Heimann *et al.* 2010; Kohler *et al.* 2013; Posth *et al.* 2013; Garcia *et al.* 2016). Some authors have pointed that, although Fe(II)-bearing minerals such as magnetite and Fe-carbonates might inorganically precipitate from a Fe(II)-rich ocean, they are also common end products of Dissimilatory Iron Reduction (DIR), a widespread metabolic pathway of both Bacteria and Archaea (Walker 1984; Lovley *et al.* 1987; Nealson and Myers 1990; Lovley 1991; 2004; Vargas *et al.* 1998). Thus, a role for DIR in BIF genesis is proposed and supported by a growing body of geochemical and isotopic data (Heimann *et al.* 2010; Johnson *et al.* 2013; Garcia *et al.* 2016).

Another problem in BIF genesis is related to the uncertainty regarding to which point the mineral assemblages preserved in non-metamorphosed or mildly-metamorphosed Precambrian BIFs reflect primary precipitates in near-chemical equilibrium with seawater, and thus recording ancient surface geochemical conditions, or are mostly authigenic minerals formed during early sedimentary diagenesis and/or burial metamorphism (Bekker *et al.* 2010; 2014; and references therein). The best-preserved Precambrian BIFs bear a limited number of mineral phases, the relative amount of each can be used to separate the BIF types in four main facies (James 1954), according to the main Fe-bearing mineral: oxide-facies BIF composed mainly of magnetite and hematite; carbonate-facies BIF composed of siderite, ankerite, Fe-dolomite and rarely calcite; silicate-facies BIF bearing stilpnomelane, riebeckite, greenalite and minnesotaite, and sulfide-facies with pyrite and chalcopyrite; the latter is actually not considered as real BIF but rather as pyritic carbonaceous shale or exhalite (Bekker *et al.* 2010). Chert (microcrystalline quartz) is a main constituent of all BIF types and apatite might also be locally present. The geochemical and isotope composition of the carbonate and oxide minerals of BIFs has been widely applied to establish their origin as either pristine seawater precipitates or late-stage diagenetic phases (Becker and Clayton 1972; Walker 1984; Klein and Beukes 1989; Beukes *et al.* 1990; Kaufman *et al.* 1990; Heimann *et al.* 2010; Johnson *et al.* 2013; Garcia *et al.* 2016).

In this paper, we present the first systematic petrographic and geochemical study of well-preserved samples from a drill core of the Paleoproterozoic Cauê Formation BIF of the Quadrilátero Ferrífero, southeast Brazil, including carbon, oxygen, iron and chromium isotope data. This drill core is especially important because it allows sampling of a well preserved, non-mineralized section of the Cauê BIF, with only mild metamorphism and very local deformation, and preserving primary features such as slumps and syn-sedimentary microfaults, indicating a primary origin for the sedimentary lamination. The very fine, micrometric size of oxide and

carbonate grains, in comparison to the normal coarse hematite-specularite/quartz layering of mineralized and semi-mineralized sections of the Cauê BIF, also supports this interpretation. The amassed petrographic, geochemical and isotopic dataset indicates the importance of microbial-mediated Dissimilatory Iron Reduction (DIR) in the post-depositional processes that affected the Cauê BIF.

## 4.2. GEOLOGICAL CONTEXT

The Quadrilátero Ferrífero (Iron Quadrangle; Figure 4.1) corresponds to an area of circa 15.000 km<sup>2</sup> to the south of Belo Horizonte, Brazil, and is so denominated because it is delimited by four nearly mutually perpendicular ranges, sustained mainly by Paleoproterozoic metasedimentary rocks (Minas Supergroup), while the lowlands between them are composed of Archean rocks (crystalline basement and the Rio das Velhas greenstone belt). It is perhaps the most studied region in the context of Brazilian geological cartography, mainly due to the intense mining activity that goes on throughout three centuries in the region, mainly focused on gold and iron deposits. Almost the entirety of the region is mapped at the 1:25.000 scale, mainly by the USGS (United States Geological Survey) and DNPM (Departamento Nacional da Produção Mineral - Brazil). The results of this geological mapping were published in a classic report (Dorr 1969) that is still used as a key reference in the area.

As a whole, the Quadrilátero Ferrífero is situated partially within the extreme southern margin of the São Francisco Craton (Almeida 1977), and partially on the southwestern border of the Araçuaí Orogen. The pre-Cambrian sequences exposed in the Quadrilátero Ferrífero are subdivided in four main stratigraphic units: 1) Archean gneiss, migmatites and granitoids (TTG suits and high-K granites), spanning the 3.2 – 2.7 Ga interval (Teixeira *et al.* 1996; Noce *et al.* 1998; Bekker *et al.* 2003; Lana *et al.* 2013); 2) the Rio das Velhas Supergroup, a typical Archean greenstone belt sequence of circa 2.7 Ga age (Baltazar and Zuchetti 2007); 3) the Paleoproterozoic Minas Supergroup, a thick, mainly clastic metasedimentary package with chemical rock intercalations (BIFs and carbonates), metamorphosed in the greenschist facies, and deposited in the time interval 2.7 – 2.0 Ga (Renger *et al.* 1994; Machado *et al.* 1996; Hartmann *et al.* 2006); 4) the Itacolomi Group, a clastic sequence composed of metaconglomerates and quartzites. Post-Itacolomi mafic dykes and sills were dated by Silva *et*

*al.* (1995) at circa 1.7 Ga (U-Pb in badelleyte), furnishing a maximum age for the sedimentation of the Proterozoic sequences in the region.

The Minas Supergroup is a circa 8 km thick metasedimentary sequence (Barbosa 1968; Dorr 1969; Chemale Jr. *et al.* 1994; Renger *et al.* 1994; Alkmim and Marshak 1998; Alkmim and Noce 2006). The most basal units comprise the Caraça Group, with alluvial deposits superposed by typical marine deposits. Stratigraphically above, the Itabira Group, subdivided in the Cauê and Gandarela formations, records a regional marine transgression (Dorr 1969) and the development of an extensive continental margin.

The Cauê Formation is the main iron-bearing unit of the Quadrilátero Ferrífero. It is composed of nearly 200 meters thick of Lake Superior-type metamorphosed BIFs, including itabirites and dolomitic marbles. Locally, large supergenic high-grade iron ore bodies are developed. Above, the Gandarela Formation is composed mainly of dolostone, subordinately by dolomitic limestone, metapelite, BIF intercalations and breccias. Babinski *et al.* (1995) obtained a Pb-Pb whole-rock isochron of  $2420 \pm 19$  Ma for carbonates of the Gandarela Formation. This age, although preliminary, is coherent with detrital zircon data of the subjacent units (max. circa 2.58 Ga for the Moeda Formation; Machado *et al.* 1996; Hartmann *et al.* 2006) and also with the mean age of the main depositional event of Lake Superior-type BIF around the world (Holland 1984). Recently, however, Cabral *et al.* (2012) reported a U-Pb dating of 2.65 Ga for a metavolcanic body interleaved within BIF in the Itabira region, which is interpreted by the authors as correlative to the Cauê Formation. Thus, the Cauê BIF was probably deposited between 2.65 and 2.4 Ga ago.

At around 2.1-2.0 Ga, an important tectono-metamorphic event caused deformation and greenschist facies metamorphism of the sedimentary sequences, the so-called “Transamazonian event” (e.g. Chemale *et al.* 1994; Alkmim and Marshak 1998; Rosiere *et al.* 2008; and references therein). Recently, xenotime grains dated at  $518.5 \pm 9$  Ma (U-Pb SHRIMP) at the Cuiabá gold mine, Rio das Velhas greenstone belt (Martins *et al.* 2015) suggest that the Brasiliano orogeny probably had an important impact on the structure of the Quadrilátero Ferrífero.

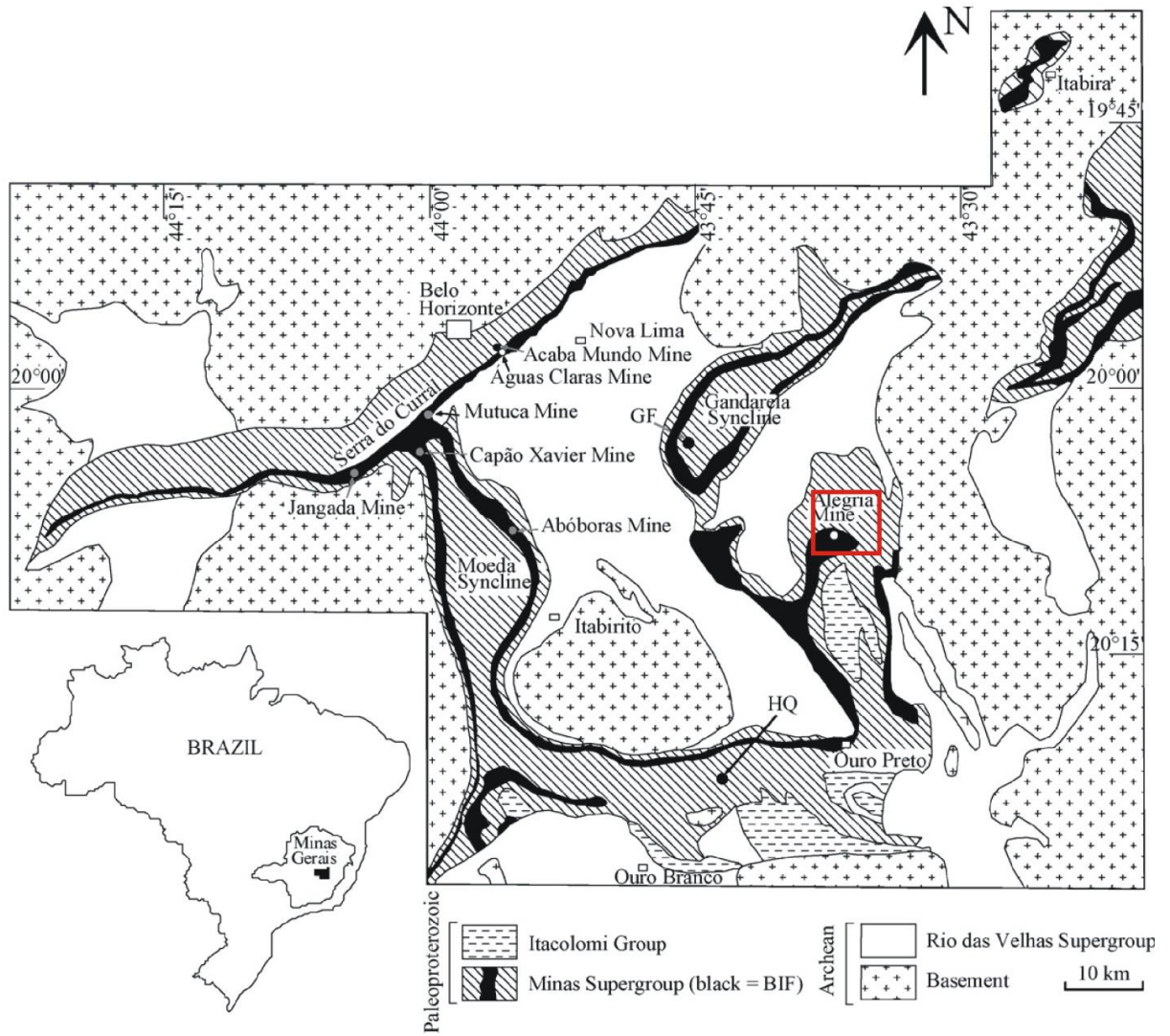


Figure 4.1 – Map of the Quadrilátero Ferrífero (from Spier *et al.* 2007; after Dorr 1969) with location of the Alegria mine.

### 4.3. SAMPLING AND ANALYTICAL METHODS

An exceptionally well preserved 605 meters deep drill core of the Alegria mine region (FPQ-26-1; Figure 1) was made available by SAMARCO S.A. for sampling. This drill core was selected for both its exceptional preservation from weathering and its apparent relative absence of post-depositional (hydrothermal and metamorphic alteration) that is ubiquitous in other drill cores, where mineralized sections of the Cauê BIF occur. Twelve samples from core FPQ-26-1 were selected for petrographic and geochemical analysis. Only the homogeneous portions (e.g. lacking veins) of fresh samples free from weathering were used.

Major, trace and rare earth elements analysis of powdered samples were conducted at the ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Canada. The analyses were performed with ICP-MS after fusion with lithium metaborate/tetraborate and digestion with diluted nitric acid, with analytical errors of 5% for most of the major oxides and 10-15% for most of the trace and rare earth elements. Base and precious metal concentrations were determined by digestion in Aqua Regia followed by ICP-MS analysis. The Loss on Ignition (LOI) was determined by the weighing difference after ignition at 1000° C. In addition to the geochemical analyses performed at ACME, elements for which a better detection limit were required (U, Th, Ni, Co and V) were also analyzed by ICP-MS at the Department of Geoscience and Natural Resource Management (University of Copenhagen), and Cr concentrations were also determined by isotope dilution during the Cr isotope analyses.

Analyses of C and O isotopes of carbonates from 40 selected samples were performed at the stable isotope laboratory (LABISE) of the Department of Geology, Federal University of Pernambuco, Brazil. Extraction of CO<sub>2</sub> gas from micro-drilled powder (1 mm drill bits were used, avoiding fractures, recrystallized portions and weathered surfaces) was performed in a high vacuum line after reaction with 100% orthophosphoric acid at 25°C for three days. Released CO<sub>2</sub> was analyzed after cryogenic cleaning in a double inlet, triple-collector SIRA II or Delta V Advantage mass spectrometers and results are reported in  $\delta$  notation in permil (‰) relative to the V-PDB standard. The uncertainties of the isotope measurements were better than 0.1‰ for both carbon and oxygen, based on multiple analyses of the BSC reference gas (Borborema skarn calcite) that was calibrated against NBS-18, NBS-19 and NBS-20 standards, and has a  $\delta^{18}\text{O}$  value of  $-11.28\text{‰}$  and  $\delta^{13}\text{C} = -8.58\text{‰}$ . The precision of the method has been



assessed by repeated analyses of the BSC reference gas and the accuracy by comparison of NBS standards.

Iron isotope analysis was performed at both the Laboratório de Geocronologia, Universidade de Brasília (Brazil), and at the Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse, CNRS-Université de Toulouse, France. Approximately 5mg of pulverized samples were weighed and transferred into Savillex™ Teflon beakers and dissolved for 24 h at 80°C in a mixture of double-distilled 6 M HCl, 7 M HNO<sub>3</sub>, and 50% HF. The samples were then evaporated to dryness with excess HNO<sub>3</sub> to prevent the formation of fluorides, then re-dissolved in 2.0mL of concentrated aqua regia and dried down again. The samples were taken up again in 2.0mL 2M HCl and again dried down. The resulting salt was finally re-dissolved in 0.5mL of 6M HCl for ion exchange chromatography. Iron was separated using Bio-Rad AG1 X4 (200–400 mesh) resin loaded into custom Teflon columns and separated from the matrix using 6M HCl. Purified iron was eluted from the columns in 0.05M HCl, which was then dried down and subsequently taken up in 0.05 M HCl and diluted for isotopic measurement. Iron isotope measurements were performed using a Thermo Electron Neptune MC-ICPMS (Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) as described by Poitrasson and Freydier (2005). The data are reported in standard delta notation relative to the IRMM-14 reference standard. Secondary natural standards (Milhas hematite, IF-G iron geostandard) analyzed during the same analytical session as those of the sample data reported in Table 3 were published in dos Santos Pinheiro *et al.* (2013) and Poitrasson *et al.* (2014).

For the chromium isotope analysis of the same twelve samples for which major and trace element concentrations were measured, adequate amounts of sample powders to yield between 1 and 2µg of Cr were doped with a <sup>50</sup>Cr-<sup>54</sup>Cr double spike and dissolved in a mixture of concentrated HF and concentrated aqua regia for 2 days. After evaporation, the samples were re-dissolved in 6mol.L<sup>-1</sup> HCl and passed over an anion exchange chromatographic columns in which Fe could be removed from the sample (Frei *et al.* 2009). Then, the sample was again re-dissolved in 10mL MQ water with the addition of 200µL of a 1:10 ammonium hydroxide solution (to yield a pH of ~8) and with 100µL of concentrated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> during ca. 6h. The solution was then passed over pre-cleaned anion exchange columns charged with 100-200 mesh AG-1x8 resin (BioRad) where Cr(VI) was retained in the resin. After rinsing with 20mL MQ water and 10mL of 0.1mol.L<sup>-1</sup> HCl, Cr was then released and collected with 2mL of 6mol.L<sup>-1</sup> HCl doped with 100µL concentrated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. After a waiting period of ca. 15min, another 8mL of 6mol.L<sup>-1</sup> HCl was added to the columns and collected into the first strip. A cleaning step with

disposable pipette tip columns fitted with a frit and charged with cation resin (AG-50W8, 200-400 mesh), following the recipe by Frei *et al.* (2009), then ensured a pure Cr separate suitable for mass spectrometric analysis. The Cr separates were measured on an IsotopX/GV IsoProbe T TIMS at the Department of Geoscience and Natural Resource Management (University of Copenhagen), according to procedures previously described by Døssing *et al.* (2011) and Frei *et al.* (2013).

## 4.4. RESULTS

### 4.4.1. Petrography and mineral chemistry

In drill core n. FPQ-26-1 four lithotypes can be recognized (Table 4.1): (1) carbonate-magnetite BIF, (2) carbonate-magnetite-quartz bearing BIF, (3) carbonate BIF (4) magnetite BIF. The first three are sub-types of the classic carbonate-facies BIF of James (1954), while the fourth might be classified as pertaining to the oxide-type. As noted by this author, the carbonate-facies BIFs are mostly transitional rocks. This is also true for the drill lithotypes: one lithotype continuously grade to another throughout the drill core, according to the variation of carbonate, magnetite and quartz contents (Table 4.1). A significant unidirectional variation in iron content is observed throughout the drill core, with rocks containing a higher content of iron-bearing minerals towards the deeper portions of the core. Between 420 and 535m, the carbonate-rich BIFs predominate, and from 535 to 560 meters there is a clear predominance of magnetite-rich BIFs, with sparse intercalations of the other lithotypes. This allows dividing the core into two main sections, carbonate-dominated (420-535m) and magnetite-dominated (535-560m).

For all lithotypes, the main structure is a plane-parallel lamination, with magnetite-rich laminae interleaved with carbonate- or quartz-rich laminae, with generally very fine grains (ca. 20 $\mu$ m). Individual laminae are on average 2mm thick, but locally can reach up to 1cm in thickness (Figure 4.2a). Locally, slump structures and microfaults can be recognized (Figures 4.2b and 4.2c). In general, the four main lithotypes are randomly interleaved throughout the drill core, in sets that can reach centimetric to decimetric thickness. Very locally, microfolds with crenulated aspect can be recognized (Figure 4.2d). Amphiboles (riebeckite and grunerite)

occur in euhedral to subhedral crystals throughout the drill core, in various lithotypes, and commonly truncate primary lamination (Figure 4.2e). Secondary foliation is commonly absent, but a very localized incipient spaced foliation can be observed at places (Figure 4.2f).

Table 4.1 – Mineralogy of the studied rock facies in drillhole core FPQ-26-1.

<b>Rock type</b>	<b>Magnetite (%)</b>	<b>Ankerite / Dolomite (%)</b>	<b>Riebeckite / Grunerite (%)</b>	<b>Quartz (%)</b>	<b>Biotite (%)</b>	<b>Sulfhides (%)</b>
Carbonate-magnetite BIF	15	50	35		5	
Carbonate-magnetite-quartz BIF	15	50	25	10		
Carbonate BIF		60	35	5	trace	trace
Magnetite BIF	30	trace	20	50		

The carbonate-magnetite BIF is comprised of ca. 50% carbonate, with 15% magnetite and ca. 35% amphibole. As an accessory phase biotite (<1%) might be present. This lithotype shows carbonate-rich laminae alternated with iron oxide-rich laminae, with a fine granoblastic fabric, while amphiboles, in general euhedral, truncate the laminae (Figures 4.3a and 4.3b). Carbonates are mainly ankeritic, anhedral and fine- to medium-grained; alternated bands of fine- and medium-grained carbonates might occur. Amphiboles are mainly colourless to pale-green, acicular and prismatic grunerite 200µm to 500µm long, locally showing twinning. Some crystals are fibrous and aggregates in the rock mass. Locally, amphiboles are partially replaced by goethite. Magnetite occurs as fine, subhedral grains (Figure 4.4b). Pale green to brown biotite might also be present.

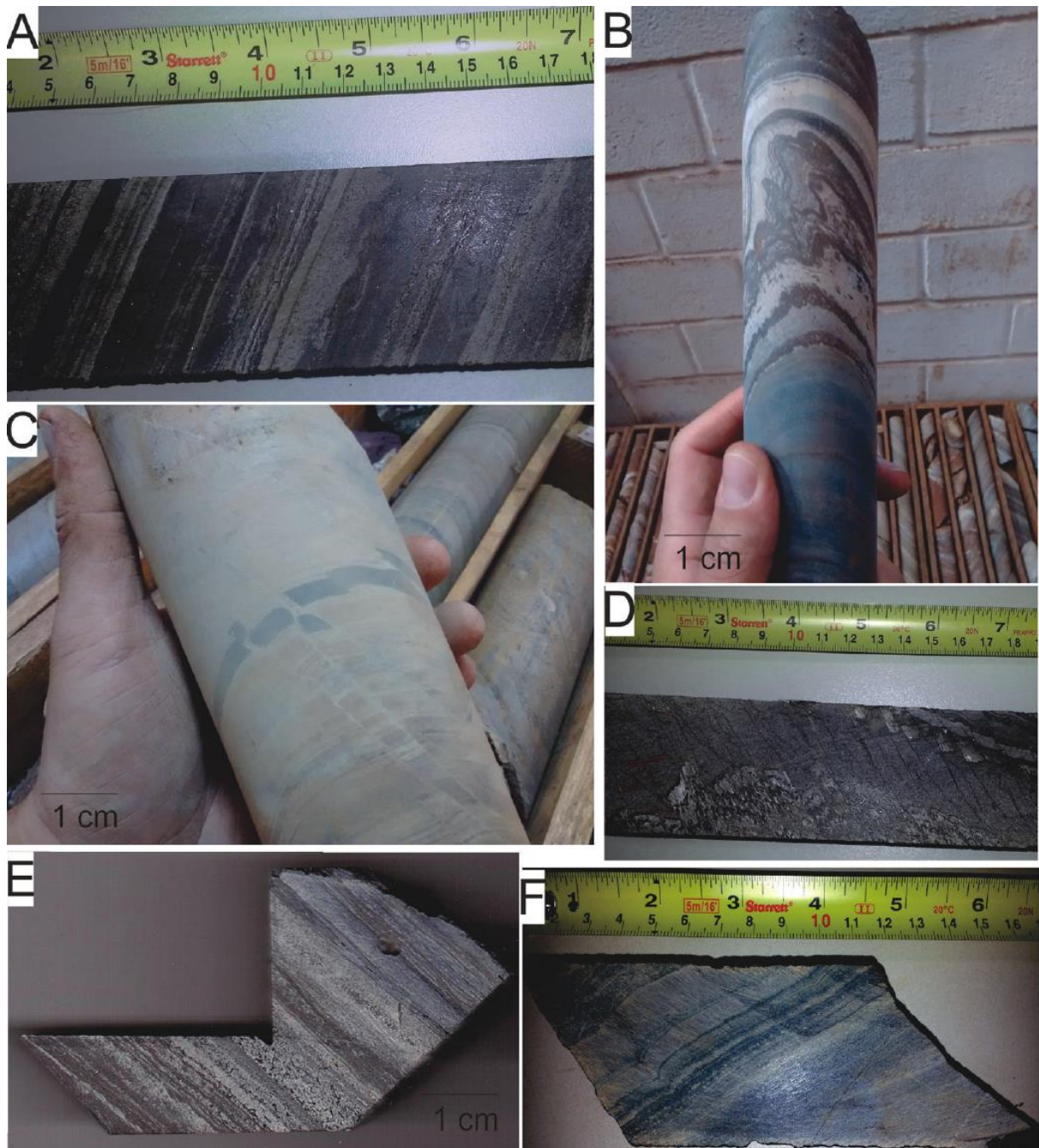


Figure 4.2 – Macroscopic aspects of samples from drill core FPQ-26-1. A – General aspect of the Cauê BIF with magnetite-rich laminae interleaved with carbonate- and quartz-rich laminae; B – slump structure; C – normal microfaults; D – very localized micro-crenulation folds; E – detail of amphibole crystals truncating the primary lamination. The micropit in the lower right of the photo was sampled by microdrilling for isotope analyses; F – incipient foliation crosscutting the primary lamination of the BIF.

Carbonate-magnetite-quartz bearing BIF shows circa 50% carbonate and about 15% magnetite. Amphiboles reach circa 25% and quartz is up to 10%. Each of those are present in alternated laminae (Figure 4.3d). Biotite occurs as an accessory mineral, but locally reaching up to 5% of the rock mass. The texture is fine granoblastic. Carbonates are anhedral, fine to

very fine (ca. 100 $\mu$ m) ankerite and dolomite. Amphibole crystals are mostly blue prismatic riebeckite (500 $\mu$ m to 1mm) that truncate the carbonate bands (Figure 4.3b). Some riebeckite crystals show carbonate inclusions. Uncolored to green, pale acicular grunerite (1mm) also occur. Fine magnetite is concentrated in iron-rich laminae (Figure 4.4c). Anhedral chalcopyrite and pyrite occur associated with the fine quartz-rich bands. Biotite is subhedral and green to pale brown, disseminated in the carbonate groundmass, and sometimes oriented parallel to foliation (Figure 4.3f). Locally, incipient stretching of the carbonate and quartz crystals, as well as parallel orientation of amphibole crystals can be observed, especially along the borders of the oxide-rich laminae.

Carbonate BIF shows alternated carbonate-rich and amphibole-rich layers and carbonate matrix with dispersed amphibole (Figure 4.3c). It is comprised of over 60% carbonates, ca 35% amphibole and up to 5% quartz and traces of biotite. Oxides are only present as minor accessories (<1%). The rock shows fine, granoblastic texture (500  $\mu$ m), with mainly anhedral ankerite and dolomite. Alternated fine- and very fine-grained carbonate laminae are observed (100 $\mu$ m - 500 $\mu$ m) (Figure 4.3e). Uncolored to bluish green fibrous acicular grunerite (1mm), sometimes twinned, are dispersed throughout the rock matrix or concentrated in laminae interlayered with the carbonate-rich laminae. Blue acicular riebeckite (1 – 3mm) is also observed. The rare iron oxides are represented by very fine, anhedral granular magnetite (ca. 20 $\mu$ m) dispersed throughout the rock. Anhedral quartz occur in fine bands (> 0.5mm) interlayered with the carbonate-rich bands.

Magnetite BIF shows more than 50% quartz and circa 30% magnetite (Figure 4.4a). Amphiboles comprise circa 20% and carbonate occur discontinuously as accessory phase (<1%). The texture is fine to medium granoblastic (500 $\mu$ m). Quartz crystals are anhedral and microcrystalline. Locally, quartz veins crosscuts the laminae, with fine- to medium-grained crystals. Iron oxides are represented mainly by very fine-grained magnetite, locally replaced by goethite (Figure 4.4d). Fibrous colourless and greenish riebeckite was identified. Carbonates occur rarely in fine anhedral grains (ca. 200 $\mu$ m).

The chemical composition of amphiboles and carbonates was determined by microprobe analysis on selected polished thin sections (See data in Teixeira 2016). Most amphiboles are sodic, of the riebeckite type, but the grunerite end-member of grunerite-cummingtonite series is also present. Ankerite dominates the carbonate fraction, but dolomite is also present in important amounts.



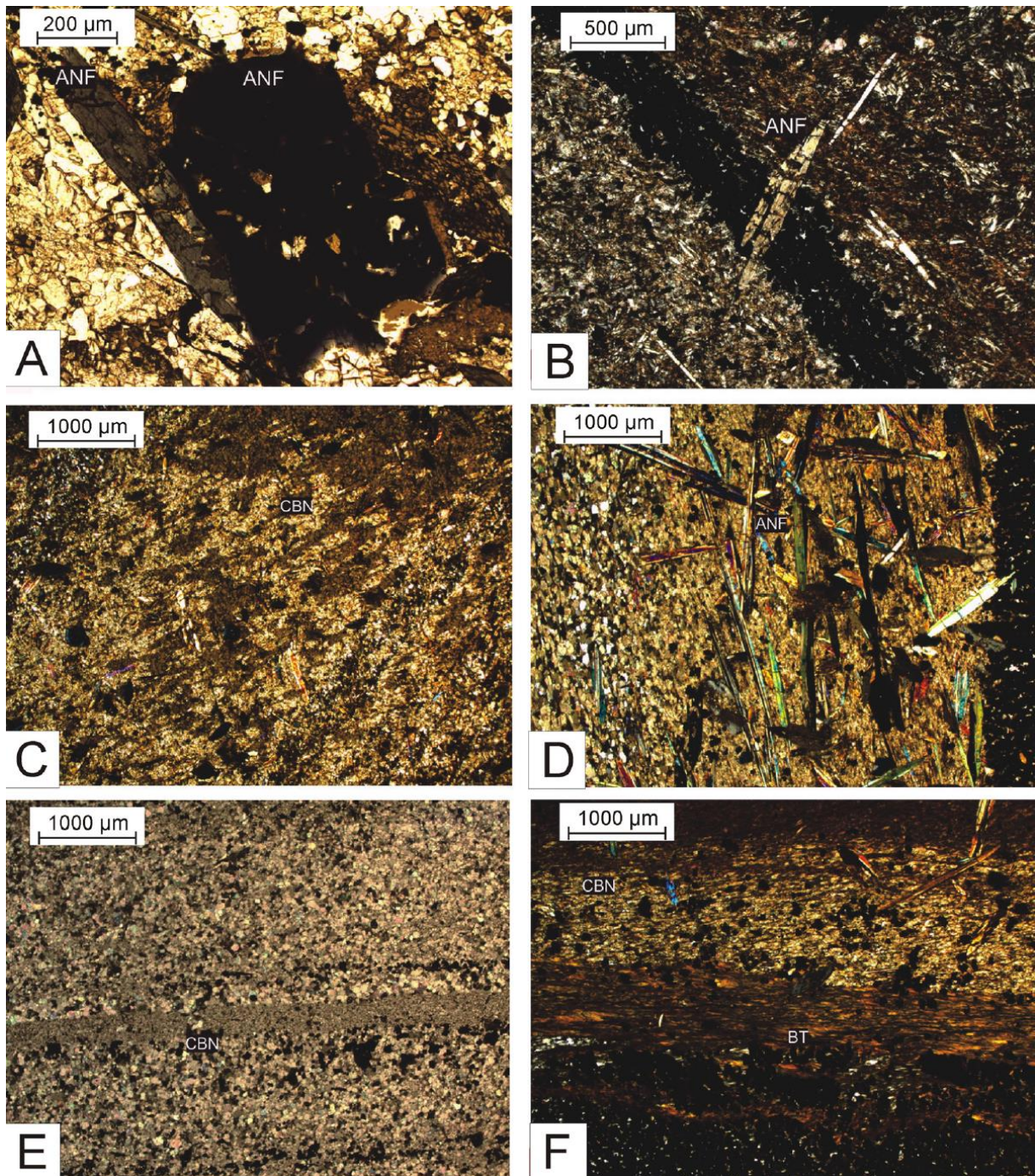


Figure 4.3 – Transmitted light photomicrographs of samples from drill core FPQ-26-1. A – Prismatic riebeckite and grunerite on carbonate-magnetite BIF; B – grunerite crystal truncating an oxide-rich band, same sample as A; C – carbonatic matrix with randomly dispersed amphibole crystals on carbonate BIF; D – primary lamination represented by alternating laminae of carbonate + quartz, amphibole + carbonate and oxide on carbonate-magnetite-quartz BIF; E – primary lamination defined by a difference in granulation size of the carbonate bands in carbonate BIF; F – lamination represented by carbonate-rich bands alternated with oxide-rich bands, with the development of an incipient secondary foliation defined by oriented biotite crystals and dispersed randomly oriented amphibole crystals on carbonate-magnetite-quartz BIF. ANF = Amphibole; CBN = Carbonate; BT = Biotite.



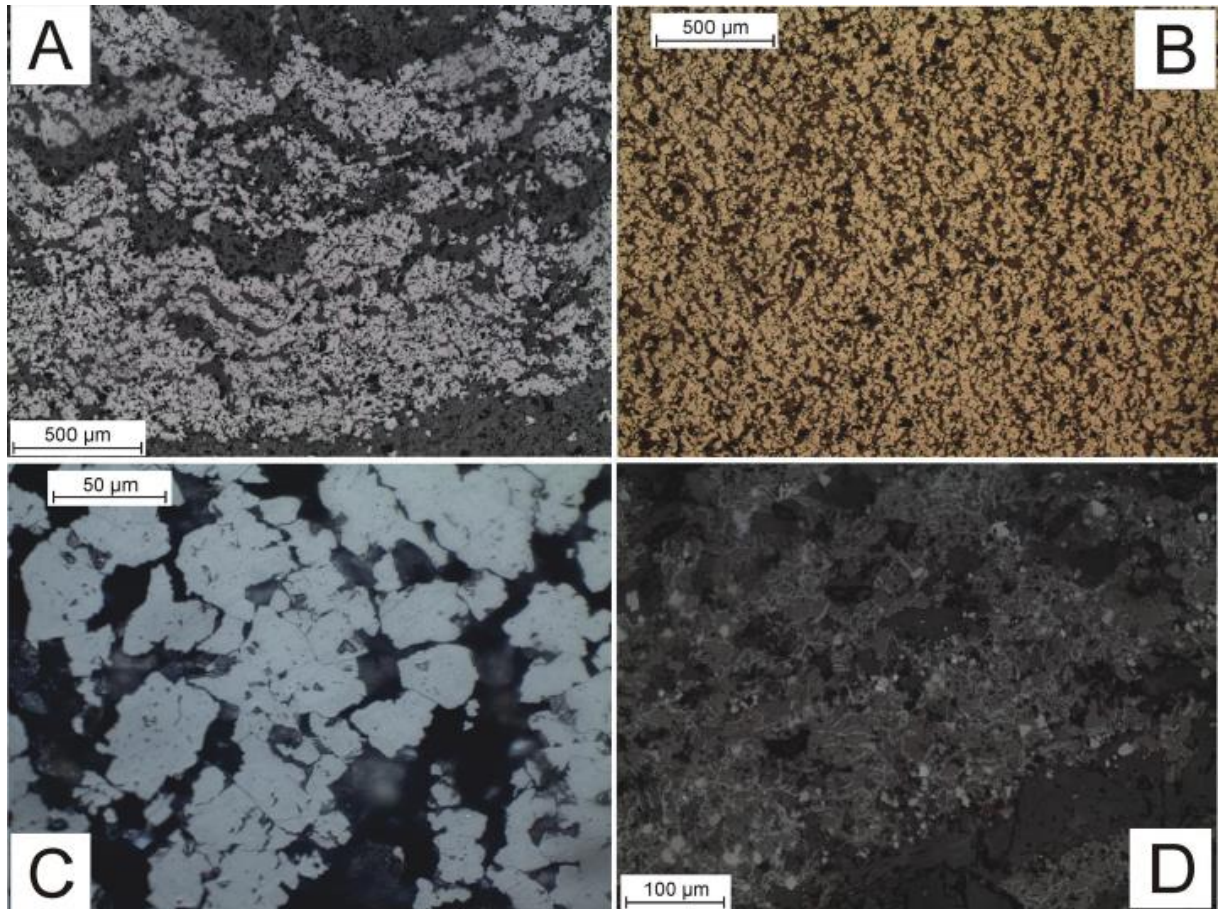


Figure 4.4 – Reflected light photomicrographies. A – microfolds magnetite-rich bands on magnetite BIF; B – randomly distributed fine-grained magnetite and carbonate crystals on carbonate-magnetite BIF; C anhedral magnetite crystals in carbonate-magnetite-quartz BIF; D – Localized substitution of magnetite by goethite in magnetite BIF.

#### 4.4.2. Metamorphism and other post-depositional alterations

Samples from drill core n. FPQ-26-1 are unique for its ubiquitous micrometric granulation of iron oxides (magnetite), carbonate (ankerite and dolomite) and quartz (chert). Not surprisingly, this section is considered as barren (unmineralized); throughout most of the Quadrilátero Ferrífero, the Cauê Formation BIFs are metamorphosed to itabirite (a term introduced by Eschwege 1822; for metamorphosed BIFs of the Quadrilátero Ferrífero) and show coarse-grained quartz bands interleaved with hematite/martite and specularite-rich bands (Spier *et al.* 2007). The intercalation of fine- and medium-grained carbonates within a single band as seen in many thin sections might be related to primary bedding (Figure 4.3e).

On the other hand, the presence of euhedral riebeckite crystals that truncate the laminations indicate that regional metamorphism of the greenschist facies also affected, at least mildly, this section. Deformational structures such as an incipient foliation and crenulation cleavage occurs only very locally (Figure 4.3). Other post-depositional changes that affected the rock are testified by local silicification associated with quartz veinlets and local alteration of magnetite to goethite, probably related to recent surface weathering (Figure 4.4d).

Thus, despite the fact that the rocks have undergone regional low-grade greenschist facies metamorphism as indicated by euhedral riebeckite that truncates the BIF laminae, deformational and other clear post-depositional features are in general only local in the drill core samples. Although original mineral phases in the Cauê BIFs have not yet been unequivocally identified, as in any other iron formation, the core samples provides useful insights in the least-metamorphosed, least-deformed and least-altered samples of the Cauê BIF studied thus far.

#### 4.4.3. Major and trace elements

The analyzed BIF samples (Table 4.2) show  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  grades between 18.29% and 42.51%, with exception of sample 558 which shows an abnormal  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  value of 61.08%, probably due to concentration of magnetite in the analyzed microbands.  $\text{SiO}_2$  grades are between 10.90% and 61.82%.  $\text{CaO}$  is in between 1.30% and 31.45% and  $\text{MgO}$  between 0.7% and 5.4%, both due to the variability of the carbonate fractions of the samples. Other major oxides ( $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) show grades below 1%.

Low Th (< 0.1ppm), Sc (<1-3ppm), Hf (0.1-0.3ppm), Zr (0.9-11.7ppm),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.03-0.85%) and  $\text{TiO}_2$  (<0.01-0.05%), grades suggest low levels of clastic contamination, and are in agreement with sample mineralogy, which does not show major clastic components. The relative abundance of Sr in some samples (up to 874.4ppm) could be related to their carbonate component.

PAAS-normalized Rare Earth Elements (REE) spidergrams (Figure 4.5; normalizing values after McLennan 1989) show heavy REE (HREE) enrichment with respect to light REE (LREE), as evidenced by low La/Yb normalized ratios (0.15-0.42, with a mean of 0.27). Positive Eu and Y anomalies are ubiquitous (mean  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.63$ ). A positive La anomaly is



also evident. In the diagrams of Figure 4.5, the carbonate-rich samples (above the 535 meters mark) and the magnetite-rich samples show very similar patterns, but overall, the carbonate-rich samples show higher total REE contents, in contrast to the magnetite-rich samples, which shows generally values below the 0.1 mark in the diagrams.

No true Ce anomalies are found, as demonstrated by the Ce/Ce\* versus Pr/Pr\* diagram of Figure 4.6. In this diagram, following Bau and Dulski (1996), most of the samples show true positive La anomalies instead of negative Ce anomalies. The only exception is sample 558, which plots in the true negative Ce anomaly field. This is the same sample, however, in which the anomalous value of 61.08% was found for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Y/Ho ratios vary from 29 to 44 with a mean of 37. This is in agreement with the mean Y/Ho ratio of Paleoproterozoic and Archean BIFs and higher than the mean shale composite of ca. 27 (Planavsky *et al.* 2010).

Table 4.2 – Geochemical data for BIF samples of drillhole core n. FPQ-26-1. All elements determined via ICP-MS at Acme Analytical Laboratories, except for U, Th, Sc, Ni and V which were determined via ICP-MS and Cr(ID) which was determined via isotope dilution at the Department of Geoscience and Natural Resource Management of the University of Copenhagen. Sample type: 1 – Carbonate BIF; 2 – Carbonate-magnetite-quartz BIF; 3 – Magnetite BIF; 4 – Carbonate-magnetite BIF.

Sample n.	440	459	465	485	508	535.5	548.5	556	558	573	576	592
Sample type	1	1	1	2	1	3	2	4	4	3	3	2
<i>Major Elements (%)</i>												
<b>SiO<sub>2</sub></b>	40.54	44.60	10.90	47.84	37.34	42.69	45.76	20.36	38.67	58.34	55.19	61.82
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>T</b>	31.54	35.25	18.29	32.91	34.49	42.51	42.24	61.08	42.49	38.09	39.10	26.92
<b>CaO</b>	8.79	6.25	31.45	6.51	9.87	1.51	3.82	4.19	5.72	1.30	1.59	2.28
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.33	0.36	0.03	0.16	0.25	0.22	0.27	0.85	0.46	0.04	0.03	0.10
<b>MnO</b>	0.09	0.06	0.11	0.08	0.08	0.08	0.03	0.09	0.05	0.01	0.03	0.05
<b>MgO</b>	5.49	3.94	3.43	3.78	3.74	1.36	2.03	3.68	4.17	0.68	2.43	4.29
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.02	0.23	0.47	0.49	0.58	0.01	0.68	0.06	0.03	0.55	0.04	0.50
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.23	0.35	0.02	0.16	0.22	0.23	0.23	0.46	0.31	0.02	0.02	0.07
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.03	0.02	0.02	<0.01	<0.01	0.01	0.03	0.05	0.03	<0.01	<0.01	0.01
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<0.01	0.16	0.30	0.13	0.34	<0.01	0.07	<0.01	<0.01	0.15	0.13	<0.01
<b>LOI</b>	12.8	8.7	34.8	7.8	13.0	11.3	4.7	9.1	8.0	0.6	1.3	3.8
<b>C</b>	4.01	2.72	10.37	2.74	3.98	3.79	1.63	2.67	2.56	0.46	0.59	0.99
<b>S</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>Sum</b>	99.86	99.90	99.78	99.92	99.89	99.95	99.90	99.90	99.89	99.81	99.91	99.89

*Trace Elements (ppm)*

Ba	113	31	367	19	37	16	37	60	49	7	7	15
Co	16.8	19.1	9.4	10.0	17.9	25.2	43.7	22.4	14.8	174.9	44.5	46.6
Cr (ID)	6.36	2.65	4.59	3.15	1.86	3.41	0.64	0.94	2.08	0.79	1.76	6.75
Cs	2.6	1.7	<0.1	0.8	1.1	1.1	1.4	4.6	2.5	<0.1	0.2	0.5
Hf	0.2	0.2	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	<0.1	<0.1	0.1
Nb	0.5	0.5	0.2	0.3	0.3	0.4	0.6	0.6	0.6	0.4	0.4	0.4
Ni	9.16	4.49	3.88	3.52	2.70	6.32	1.87	2.13	5.35	2.57	3.95	7.42
Rb	19.3	21.6	1.3	8.9	12.9	12.1	15.2	36.4	24.6	0.9	1.8	5.0
Sc	1.5	2.6	0.4	1.2	1.9	0.9	2.8	1.0	0.8	1.5	2.4	0.4
Sr	154.5	119.4	874.4	138.1	244.7	27.6	98.1	95.0	153.9	30.2	38.5	35.8
Ta	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.2	<0.1	<0.1	0.9	0.4	0.2
Th	0.100	0.077	0.010	0.046	0.030	0.097	0.020	0.027	0.017	0.001	-	0.007
U	0.065	0.081	0.009	0.039	0.036	0.090	0.064	0.119	0.078	0.054	0.064	0.112
V	6.52	3.36	2.16	2.31	2.26	3.80	3.61	6.16	5.07	2.19	4.40	13.25
W	74.2	75.9	41.3	48.9	60.7	151.1	310.7	71.4	79.0	1214.0	341.9	310.0
Zr	5.2	9.6	5.1	2.7	4.1	5.7	2.4	4.1	11.7	0.9	3.2	6.9

*Rare Earth Elements + Y (ppm)*

<b>La</b>	3.3	2.7	6.6	2.2	4.3	2.3	1.9	2.2	4.1	1.5	2.6	1.00
<b>Ce</b>	5.7	4.2	9.2	3.1	6.3	2.9	3.2	2.2	6.0	2.1	3.6	1.70
<b>Pr</b>	0.62	0.55	1.12	0.37	0.81	0.36	0.34	0.24	0.75	0.28	0.50	0.17
<b>Nd</b>	2.5	2.3	4.8	1.8	3.7	1.7	1.4	1.0	2.7	1.4	2.6	0.60
<b>Sm</b>	0.65	0.50	0.95	0.33	0.75	0.38	0.38	0.18	0.50	0.32	0.60	0.13
<b>Eu</b>	0.21	0.22	0.39	0.15	0.29	0.24	0.15	0.11	0.20	0.13	0.22	0.05
<b>Gd</b>	0.90	0.89	1.66	0.70	1.27	0.74	0.56	0.36	0.71	0.53	1.04	0.25
<b>Tb</b>	0.17	0.14	0.30	0.10	0.20	0.13	0.09	0.06	0.11	0.09	0.16	0.04
<b>Dy</b>	1.19	0.95	2.32	0.79	1.38	0.98	0.65	0.45	0.83	0.54	1.11	0.33
<b>Ho</b>	0.34	0.23	0.63	0.17	0.34	0.26	0.17	0.14	0.20	0.15	0.24	2.80
<b>Y</b>	11.0	8.9	24.6	7.6	13.6	10.6	6.5	5.4	5.8	5.8	9.1	0.08
<b>Er</b>	1.19	0.70	1.92	0.62	1.09	1.01	0.56	0.41	0.68	0.46	0.73	0.25
<b>Tm</b>	0.17	0.11	0.27	0.09	0.14	0.16	0.08	0.07	0.10	0.07	0.09	0.05
<b>Yb</b>	1.18	0.68	1.93	0.61	0.97	1.15	0.54	0.64	0.72	0.40	0.62	0.33
<b>Lu</b>	0.20	0.12	0.31	0.11	0.16	0.20	0.10	0.09	0.13	0.06	0.10	0.05

*Relevant Ratios – I - Normalized to PAAS (McLennan, 1989)*

<b>La<sub>N</sub>/Yb<sub>N</sub><sup>1</sup></b>	0.21	0.29	0.25	0.27	0.33	0.15	0.26	0.25	0.42	0.28	0.31	0.22
<b>Eu/Eu*<sup>1</sup></b>	0.89	1.18	1.04	1.17	1.06	1.53	1.14	1.50	1.19	1.09	1.00	0.98
<b>Ce/Ce*<sup>1</sup></b>	0.93	0.81	0.78	0.79	0.79	0.73	0.93	0.65	0.80	0.76	0.74	0.96
<b>Pr/Pr*<sup>1</sup></b>	0.93	1.01	0.96	0.89	0.95	0.92	0.91	0.92	1.06	0.92	0.92	0.94
<b>Y/Ho</b>	32.35	38.70	39.05	44.71	40.00	40.77	38.24	38.57	29.00	38.67	37.92	35.00
<b>U/Th</b>	0.65	1.06	0.84	0.85	1.20	0.93	3.24	4.43	4.50	68.54	-	15.66
<b>Cr/Ti</b>	0.36	0.20	0.33	-	-	0.45	0.02	0.02	0.10	-	-	1.09

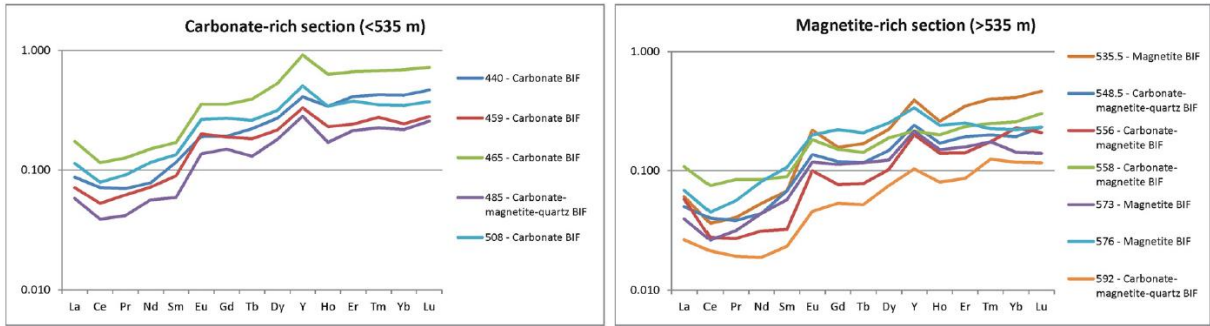


Figure 4.5 – PAAS-normalized Rare Earth Element spidergrams for BIF samples of drill core n. FPQ-26-1. Normalizing values after McLennan (1989).

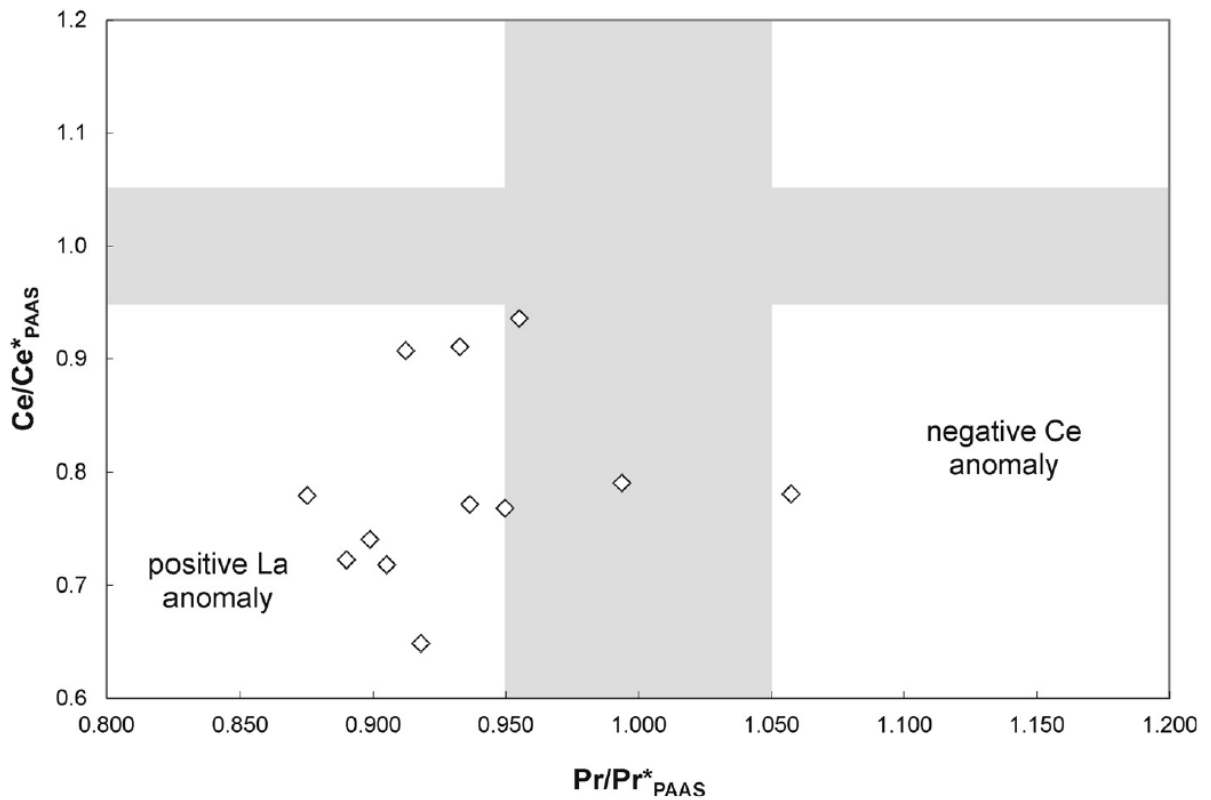


Figure 4.6 –  $Ce/Ce^*$  vs  $Pr/Pr^*$  (Bau and Dulski 1996) plot for BIF samples of drill core n. FPQ-26-1.

#### 4.4.4. Isotope geochemistry

Values of  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{56}\text{Fe}$  and  $\delta^{53}\text{Cr}$  (Table 4.3) are plotted in respect to stratigraphic height in the diagrams of Figure 7. All of the reported results are from bulk rock samples. All isotope ratios are expressed in the delta notation with respect to international standards and in ‰ variations: for carbon and oxygen isotopes, in respect to the Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB); for iron isotopes, in respect to the IRMM, and for Cr isotopes, in respect to the NIST SRM 979 standard (Frei *et al.* 2009). Authigenic Cr isotope signatures were computed using respective Al concentrations in the sample solutions, under the assumption that Al is entirely derived from detrital (shale) components. Respective calculation routines were adopted from those reported by Rodler *et al.* (2016). With the exception of one sample with a slightly elevated detrital component (sample 556; ca. 35% detrital-related Cr), all other samples have detrital Cr shares smaller than ca. 18%, which induced only minor shift in  $\delta^{53}\text{Cr}$  values of the authigenic Cr from the measured (total) Cr signal (Table 4.3).

##### 4.4.4.1. Carbon and oxygen isotopes

Values of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  were determined for 40 selected samples. Values of  $\delta^{13}\text{C}$  are generally in a narrow range between -7.0 and -3.4 ‰ and  $\delta^{18}\text{O}$  between -20.0 ‰ and -15.9 ‰ (Table 4.3). However, in the 540-560 meters interval, values of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  are distinctively lower, reaching a nadir of  $\delta^{13}\text{C} = -10.0$  ‰ and  $\delta^{18}\text{O} = -24.6$  ‰ in sample 560.65.

In addition to the bulk rock samples analyzed, magnetite-rich and immediately adjacent carbonate-rich microbands were also analyzed separately for a few selected samples. The analyses reveal important differences of isotope values between adjacent magnetite-rich and carbonate-rich microbands. Although magnetite-rich microbands of samples 556.55, 571.75 and 592.60 yielded no  $\text{CO}_2$  for analyses, samples 544 and 558.65 show lower values for the magnetite-rich microband than for the carbonate-rich microband (ca. -2‰ difference for both  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ). The already mentioned sample 560.55 shows the inverse relation.

There is a clear difference in the  $\delta^{13}\text{C}$  (and also  $\delta^{18}\text{O}$ ) trends between the upper, carbonate-rich portion of the drill hole core, and the lower, magnetite-rich portion, separated by the 535 meters mark. In the carbonate-rich portion, values are more homogeneous, around -

5‰. The lower, magnetite-rich portion of the drill core, however, shows a more variable pattern, reaching the nadir of -10.0‰ in sample 560.65.

Sample 510.1 also yielded anomalous values of  $\delta^{13}\text{C} = -12.2\text{‰}$  and an even stranger value of  $\delta^{18}\text{O} = -3.0\text{‰}$ . Anomalously high  $\delta^{18}\text{O}$  values are also found for samples 548.5 and 556.45, of -6.4‰ and -6.4‰, respectively. A plot of  $\delta^{13}\text{C}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  shows that there is no correlation at all between carbon and oxygen isotope ratios, even when the anomalous samples are ignored. Generally, correlated carbon and oxygen isotope ratios are used as evidence for post-depositional alteration, which tend to drive both values down, although oxygen isotopes are normally much more affected.

#### 4.4.4.2. Iron isotopes

Except for sample 571.75, which presented a negative value (-0.20), all samples show positive  $\delta^{56}\text{Fe}$ , between 0.51 and 1.33‰ (Table 4.3). As for  $\delta^{13}\text{C}$ , in addition to the bulk rock samples analyzed, analysis of magnetite-rich and carbonate-rich microbands adjacent to each other were also performed for a few selected samples. In general, the magnetite-rich microbands show higher values than the adjacent carbonate-rich microbands, with a mean difference of 0.65‰.

Values of  $\delta^{56}\text{Fe}$  do not show a strong correlation with  $\delta^{13}\text{C}$  or  $\delta^{18}\text{O}$  values, but it is difficult to tell if this is an effect of the restricted dataset for iron isotopes at this point. Nevertheless, the highest  $\delta^{56}\text{Fe}$  values coincide with the lowest  $\delta^{13}\text{C}$  values in the 540-560 meters mark, where magnetite-rich BIFs predominate.

#### 4.4.4.3. Chromium isotopes

Values of  $\delta^{53}\text{Cr}$  (considering only the authigenic portion in Table 4.3) for the analyzed samples are between +0.01 and +0.26‰. Those values are slightly positively fractionated compared to the main igneous silicate reservoirs that fall within the range  $-0.12 \pm 0.10\text{‰}$  ( $2\sigma$ ; Schoenberg *et al.*, 2008). Values of  $\delta^{53}\text{Cr}$  are not correlated with Cr concentrations ( $r^2 = 0.009$ ),

and not with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , indicating that the Cr isotope signals are essentially unrelated to detrital components. Values of  $\delta^{53}\text{Cr}$  show a clear increasing-downwards trend in the diagram of Figure 4.7. This is correlated with a plot of U/Th, where there is a clear tendency of downward-increase in Figure 4.7.

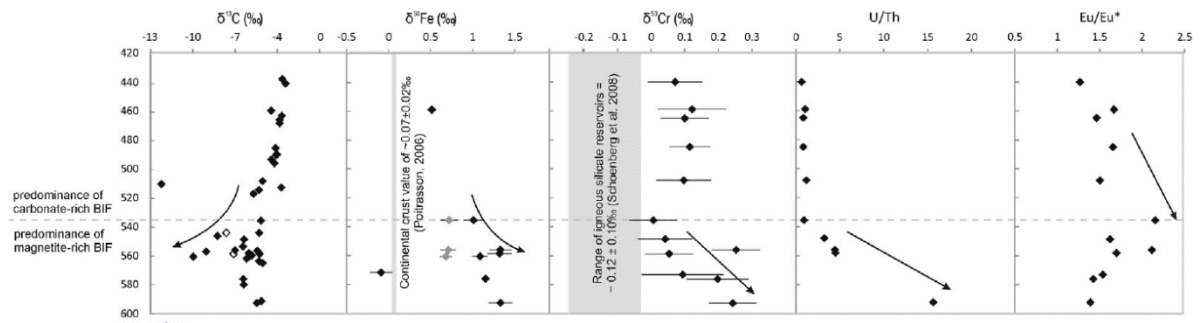


Figure 4.7 – Plot of isotope and element ratio proxies with stratigraphic height of sampling for BIF samples of drill core n. FPQ-26-1. Arrows represent general trends of the isotope values. Hollow symbols for  $\delta^{13}\text{C}$  represent magnetite-rich microbands; grey symbols for  $\delta^{56}\text{Fe}$  represent carbonate-rich microbands. Errors bars for  $\delta^{56}\text{Fe}$  and  $\delta^{53}\text{Cr}$  are  $2\sigma$ ; for the other proxies, error bars are too small to be shown in this scale.



558.65	-5.23	-7.08	-18.53	-19.21			1.32	0.14	0.05	0.07	0.94	0.05
559.6	-5.80		-17.38									
560.5	-9.95	-6.02	-24.60	-17.86	0.68	0.07	1.09	0.09				
560.85	-5.91		-17.06									
561.85	-6.16		-17.10									
563.65	-5.27		-16.70									
565	-5.02		-16.84									
571.5							-0.20	0.13				
573									0.09	0.12	3.76	0.09
576	-6.39		-18.31				1.15	0.03	0.20	0.09	0.13	0.20
580	-6.36		-17.67									
591.3	-5.11		-17.10									
592.5	-5.43		-17.40				1.33	0.14	0.24	0.07	2.99	0.24

---



## 4.5. DISCUSSION

### 4.5.1. Evidence for lack of clastic contamination

From both petrographic and geochemical data, clastic contamination can be considered as very low or absent in the studied BIF samples, as pointed by the homogeneous mineralogy and low concentration of crustal elements (Al, Ti, Th, Hf, etc.). Any clastic contamination would lower the Y/Ho values of BIFs towards the shale composite value of around 27 (Planavsky *et al.* 2010); however, the Y/Ho ratios encountered for the Alegria BIFs are always higher, with a mean of 37, and in agreement with the mean Y/Ho ratio of typical Paleoproterozoic and Archean BIFs of around 39 (Planavsky *et al.* 2010).

Ce/Ce\* values are not correlated to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variations (Figure 4.8), and thus clastic contamination is ruled out as an influence on REE and other trace element patterns. This is corroborated by the lack of a correlation between Cr and Al and the low percentages of detrital hosted Cr concentrations (Table 4.3). Thus, we interpret here that the BIF samples analyzed represents almost pure chemical precipitates, which might have suffered diagenetic processes prior to lithification, but that do not show an important contamination with detrital components. As discussed in the petrography section, the effects of metamorphism and hydrothermalism are only mild in these samples. Thus, the geochemical and isotopic proxies are interpreted as reflecting geochemical conditions in the seawater and its pristine composition and/or the authigenic pathways in the soft sediment pile. We will discuss both separately below, and then follow with a model for deposition of the Cauê BIF in the Alegria region.

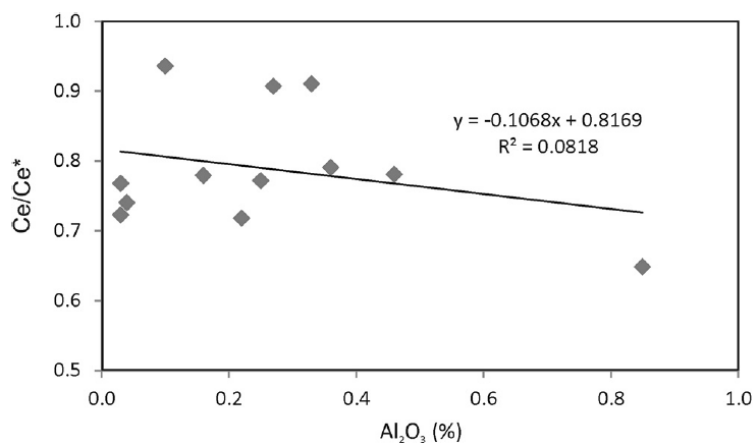


Figure 4.8 – Ce/Ce\* vs. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plot for BIF samples of drill core n. FPQ-26-1.

#### 4.5.2. Redox conditions of the water column

Element ratios such as U/Th are often used as proxies for the paleo-redox conditions in the depositional setting of chemical sedimentary rocks (e.g. Jones and Manning 1994). For the Alegria samples, there is a clear distinction of the U/Th ratios in the upper half of the drill core, dominated by carbonate-rich BIF, and the lower half of the core, dominated by magnetite-rich BIF (Figure 4.7). In the former, U/Th ratios are low and homogeneous, around 0.9. However, below the 535m mark, the magnetite-rich BIF samples show an increasing-downwards pattern with ratios rising from 3.24 to around 15.66, with an outlier value of up to 68.54 in a very Th-poor sample (573m). The U/Th ratios are not correlated to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents, as indicated by the U/Th vs. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LOI and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(CaO+MgO) plots (Figure 4.9), thus suggesting that adsorption of U onto the Fe oxy-hydroxide precursors in the BIFs (e.g. Hsi and Langmuir 1985; Partin *et al.* 2013) was not important. In effect, the only plot that shows a weak positive correlation ( $r^2=0.3$ ) is the U/Th vs Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LOI plot. In other words, magnetite-rich samples tend to show higher U/Th ratios whilst carbonate-rich samples display lower U/Th ratios. This is also clear in Figure 4.7 where higher U/Th ratios occur in the magnetite-rich zone of the core. When analyzed individually, however, the magnetite- and carbonate-rich zones show no correlation ( $r^2=0.05$ ). Even though the magnetite-rich zone displays higher U/Th ratios these ratios are not correlated with the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content; the same is true for the carbonate-rich samples. The variability observed within the carbonate- and magnetite-rich BIFs should then be explained by other mechanisms than adsorption of U. Thus, the change in U/Th ratios (all of them above the average Archean crustal ratio of 0.2564; Condie 1993) might be related to a change in redox conditions during deposition of the BIFs.

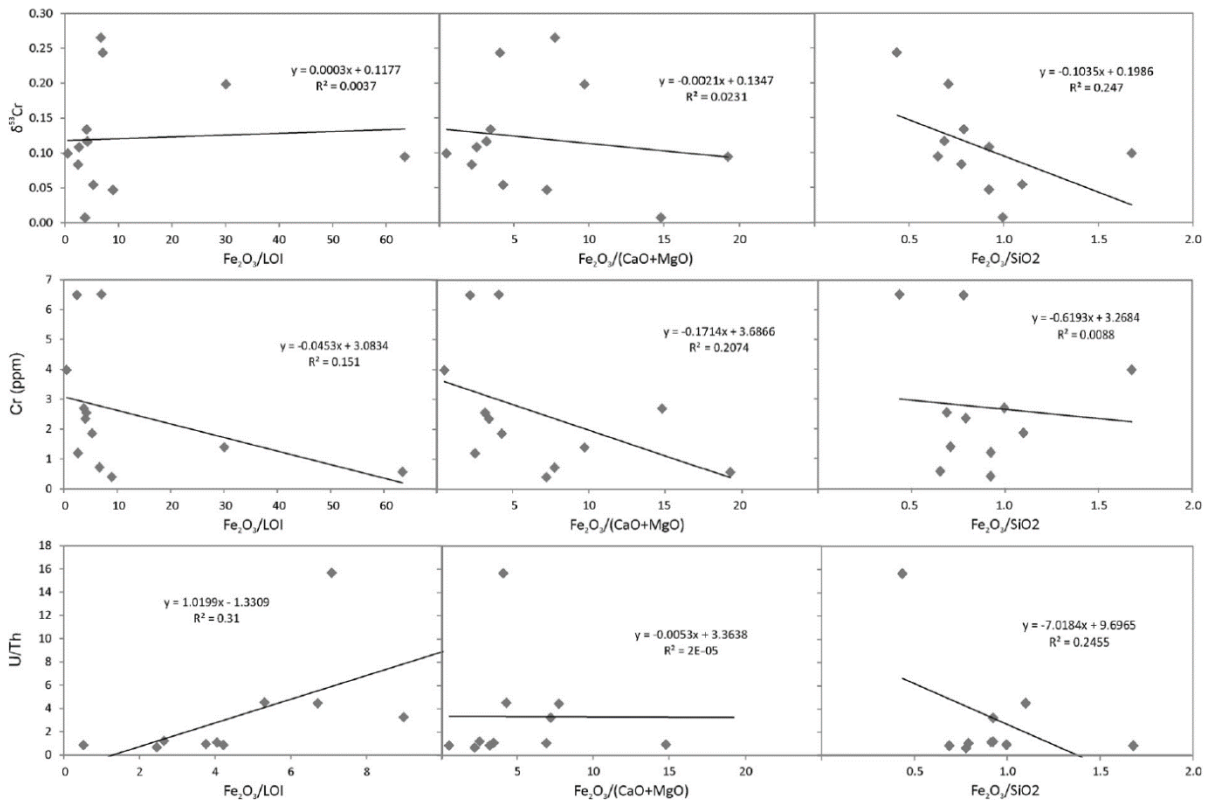


Figure 4.9 – U/Th, Cr and  $\delta^{53}\text{Cr}$  vs.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LOI}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{MgO})$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , for BIF samples of drill core n. FPQ-26-1. Note the lack of correlation of iron content with U/Th and Cr concentrations, which suggests that adsorption effects did not affect the quantity of U and Cr entering the sedimentary pile, and thus that U/Th and  $\delta^{53}\text{Cr}$  values might reflect other processes such as an increase of continental weathering.

Chromium isotope ratios also show a slight positive fractionation (up to +0.26 ‰) and decreasing-downwards trend which mirrors the U/Th trend, especially in the lowermost portion of the drill core. Chromium isotopes are a relatively new tool which, despite some difficulties related to the understanding of possible fractionation factors inland and within the seawater, has been widely used in the past few years as a proxy for unraveling ancient atmospheric oxygen levels (e.g. Frei *et al.* 2009, 2013; Planavsky *et al.* 2014; Rodler *et al.* 2016; Cole *et al.* 2016; Gilleaudeau *et al.* 2016). The rationale is as follows. At equilibrium, the  $\text{Cr(VI)O}_4^{2-}$  anion is enriched by up to 7‰ at room temperature in  $^{53}\text{Cr}$  compared to coexisting compounds containing Cr(III) (bounded in soils most commonly as  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) in soils depends on the co-occurrence of manganese oxides ( $\text{MnO}_2$ ), which catalyzes the oxidation reaction. Once mobilized during oxidative weathering, Cr(VI) is mobile and enters the oceans via riverine transport. The Cr input from atmospheric and hydrothermal vent sources is considerably smaller (Frei *et al.* 2009; 2012). Thus, under oxidizing conditions the  $\delta^{53}\text{Cr}$  signature of seawater deviates from that of the main igneous silicate reservoirs, which fall within the range  $-0.12 \pm 0.10\text{‰}$  ( $2\sigma$ ; Schoenberg *et al.* 2008), yielding positive values, which

reflect the input of  $^{53}\text{Cr}$ -rich Cr(VI). This is in agreement with modern pristine groundwater isotope compositions of +0.7 to +5.1‰ (Izbicki *et al.* 2008).

This straightforward model is, however, challenged by some authors. Konhauser *et al.* (2011) argue that marked excursions in Cr content and Cr/Ti ratios during the first GOE at ca. 2.4 Ga were not accompanied by a significant rise in  $\delta^{53}\text{Cr}$ , suggesting that large volumes of Cr must have been mobilized predominantly in its reduced form. These authors suggest the oxidation of an abundant crustal pyrite reservoir by aerobic-respiring chemolithoautotrophic bacteria, marking a substantial shift in continental weathering regimes at the Archean/Paleoproterozoic transition. A second problem is related to the fact that the composition of riverine flux in the past is not yet well constrained, since both negative and positive  $\delta^{53}\text{Cr}$  values were observed in ancient paleosols (Babechuk *et al.* 2017). These authors suggest that environmental parameters such as lower pH weathering conditions could have aided Cr(III) mobilization without oxidation, and that other non-redox Cr isotope fractionation pathways should be assessed in future studies. However, typical non-redox transformations causes only limited fractionation of Cr (Ellis *et al.* 2004; Johnson *et al.* 2004; Schauble *et al.* 2004), in contrast to the large fractionations caused by oxidation and reduction of Cr (Frei *et al.* 2009; Planavsky *et al.* 2014). Another complicating factor relates to the fact that the modern ocean is heterogeneous in Cr isotope composition (Scheiderich *et al.* 2015; Paulukat *et al.* 2016) so it could be argued that this composition is determined by redox cycling in the ocean as well as on land. However, although processes during transport (back reduction) are not well constrained yet, modern riverine Cr is in effect positively fractionated, and is further positively fractionated by reduction processes in the seawater column, either by organic calcifiers (Pereira *et al.* 2015; Wang *et al.* 2017) or by reductive absorption by phytoplankton (Scheiderich *et al.* 2015). Despite those difficulties, that are mainly related to constraining isotopic fractionation of Cr(III) at different stages of the Cr surficial cycle, Cr isotopes are used to study trends over a short time in seawater redox in restricted basins, and the observations of positively fractionated BIFs may indicated an original oxidative removal pathway for Cr during this time, irrelevant of perhaps uncontrolled back reductions during transport and in the seawater columns of this heavy Cr.

Values of  $\delta^{53}\text{Cr}$  and Cr concentrations of the analyzed BIF samples are not correlated to each other and neither to the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LOI}$  or  $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{MgO})$  ratios (Figure 4.9). Thus the quantity of deposited iron doesn't seem to influence the quantity of Cr deposited by adsorption neither the Cr isotope fractionation processes. The trends of both  $\delta^{53}\text{Cr}$  values and U/Th ratios, and the broad difference of those values between the homogeneous

carbonate-rich and the increasing-downwards magnetite-rich portion of the drill core could thus represent a very important change in redox conditions in the basin. The Cr/Ti ratios of all analyzed samples (Table 4.2) are well above the average Archean crustal ratio of ca. 0.011 (Condie 1993), thus suggesting important authigenic enrichment. This is the case for most BIFs deposited between 2.48 and 2.32 Ga, which show high Cr enrichments regardless of detrital input (Konhauser *et al.* 2011). Indeed, the percentage of detrital Cr is overall low in the analyzed samples, and do not explain significant variations in the Cr isotope ratios, as shown in Table 4.3.

Although there is a change in lithology, i.e. a change from iron-rich to carbonate-rich BIF in the profile, this should not affect the  $\delta^{53}\text{Cr}$  values of the bulk rocks. The redox tracer relies on the assumption that Cr(VI) is effectively transferred to either iron oxyhydroxide or as chromate ion into carbonates, without significant isotopic change (e.g., Døssing *et al.* 2011; Rodler *et al.* 2016). We believe therefore that the observed trend could reflect a change in redox conditions in the water column from which the sediments were deposited.

While the U/Th and Cr isotopes proxies suggest mildly oxidizing conditions to support U(VI) and Cr(VI) in the water column from which the BIF was deposited, the lack of Ce/Ce\* anomalies (Figure 4.6), indicates that the seawater was not oxidizing enough to oxidize Ce(III) to Ce(IV). In other words, oxygenation conditions were effective in mobilizing U through inland oxidative weathering, but not strong enough to initiate Ce cycling (Bau and Dulski 1996). In this respect, alternatively to atmospheric oxygenation, both U(VI) and Cr(VI) could have been produced in terrestrial microenvironments, i.e., millimeter-thick ecosystems in benthic and soil environments such as biological soil crusts and freshwater microbial mats, as suggested by Lalonde and Konhauser (2015). These authors demonstrate that those microenvironments could provide sufficient local oxidizing conditions to mobilize sulfate and redox-sensitive trace metals from land to the oceans while the atmosphere remained anoxic before the first GOE. This model, however, does not explain the mechanisms of transport of oxidized species into anoxic waters.

In sum, the geochemistry and isotope data suggest that deposition of the Cauê BIF did not occur under a fully oxygenated environment (lack of Ce/Ce\* anomalies), but an important rise in U/Th ratios accompanied by a modest rise in  $\delta^{53}\text{Cr}$  might suggest the occurrence of an oxygen whiff or, alternatively, localized oxygenated terrestrial microenvironments.

### 4.5.3. Evidence for Dissimilatory Iron Reduction

Up to date, it is unclear whether most carbonates in BIFs are direct precipitates from seawater or, alternatively, formed through authigenic or even later hydrothermal processes (Morgan *et al.* 2013; Garcia *et al.* 2016); although siderite has been shown to be secondary through petrographic (Pecoits *et al.* 2009) and isotopic evidence (Heimann *et al.* 2010). The  $\delta^{13}\text{C}$  values of carbonates deposited at the Archean/Paleoproterozoic transition which are iron-poor or not related to BIFs are mostly homogeneous with a narrow range from -2 to +2 ‰ as compared to the V-PDB standard (Becker and Clayton 1972; Veizer *et al.* 1989; Shields and Veizer 2002; Bekker 2014). Those values are very similar to those of modern seawater (+1.5 to +2 ‰; Broecker and Meier-Remer 1992) and implicate that the dissolved inorganic carbon reservoir (DIC) has not changed significantly in isotopic composition since the Archean (Garcia *et al.* 2016). Some iron-rich carbonates in BIFs of the same age, however, are characterized by negative  $\delta^{13}\text{C}$  values that are generally around -6 ‰, such as the ca. 2.76 Ga Carajás BIFs in Brazil (Sial *et al.* 2000); the ca. 2.5 Ga Kuruman BIF and the ca. 2.4-2.2 Ga Hotazel BIF of Transvaal (Klein and Beukes 1989; Tsikos *et al.* 2003); and the ca. 2.5 Ga BIFs of the Hamersley basin, Australia (Becker and Clayton 1972; Baur *et al.* 1985; Kaufman *et al.* 1990).

If iron-rich carbonates in BIFs were directly precipitated from seawater, those negative values would reflect specific negative seawater carbon isotope reservoirs. Beukes *et al.* (1990), based on studies in the Transvaal, propose deposition in a stratified basin, with a high hydrothermal influx in the deep water anoxic layer and a shallow water layer with restricted photosynthetically produced oxygen, where  $\delta^{13}\text{C}$  values would be close to zero and iron-poor carbonates would be precipitated. The deeper anoxic waters would allow the transport of Fe(II) and have  $\delta^{13}\text{C}$  values close to the canonical mantle value of around  $-5 \pm 2$  ‰, where BIFs and iron-rich carbonates would precipitate. In the Kuruman sub-basin, however, Fischer *et al.* (2009) and Heimann *et al.* (2010) did not detect systematic differences in  $\delta^{13}\text{C}$  values for shallow- and deep-water carbonates, suggesting that this is not an universally applicable model. There is, then, an increasingly growing body of evidence pointing towards the interpretation of the negative  $\delta^{13}\text{C}$  values as an effect of post-depositional processes (Heimann *et al.* 2010; Craddock and Dauphas 2011; Garcia *et al.* 2016).

A model for the formation of BIFs, which includes microbial-mediated Dissimilatory Iron Reduction was first proposed by Lovley *et al.* (1987). This process can generate fairly large negative  $\delta^{13}\text{C}$  values because large kinetic isotope fractionation occurs during fixation of carbon

in organic matter (Urey 1947), leading to a depletion of  $^{13}\text{C}$ . Thus, oxidation of light carbon in the soft sediment layers after deposition would create authigenic phases which record low  $\delta^{13}\text{C}$ , such as those recorded for the Archean and Paleoproterozoic BIFs.

A growing body of evidence also challenges the interpretations that iron isotope composition of BIFs directly reflect seawater values (Johnson *et al.* 2008; Heimann *et al.* 2010; Craddock and Dauphas 2011; Planavsky *et al.* 2012; Garcia *et al.* 2016). If iron was delivered to the ocean via hydrothermal activity as ferrous  $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ , then it would probably show the composition of modern hydrothermal fluid sources, around  $\delta^{56}\text{Fe} = -0.1$  to  $-0.6$  ‰ (Sharma *et al.* 2001; Beard *et al.* 2003; Severmann *et al.* 2004), given that the range of iron isotope composition of Precambrian igneous rocks is similar to modern (Dauphas *et al.* 2009). Iron-rich carbonates precipitated directly from the seawater would yield even lighter iron isotope compositions, given that the net isotope fractionation between carbonate and  $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$  is around  $-0.5$  and  $-2.1$  ‰, according to experiments and theoretical calculations (Wiesli *et al.* 2004; Anbar *et al.* 2005; Blanchard *et al.* 2009). Light  $\delta^{56}\text{Fe}$  values are indeed observed in iron-poor platform carbonates associated with Archean and Paleoproterozoic BIFs (Heimann *et al.* 2010). The  $\delta^{56}\text{Fe}$  values of iron-rich carbonates and BIFs, however, varies greatly and often yields positive values, reaching up to  $+1.5$  ‰ (Heimann *et al.* 2010; Craddock and Dauphas 2011).

In this respect, it is important to note that oxidation of organic carbon such as proposed for the low  $\delta^{13}\text{C}$  values obtained would require the reduction of an appropriate electron acceptor. In sediments of anoxic bottom waters, oxygen would have been severely restricted or absent as the primary electron acceptor, and so would be Mn oxides and nitrates (e.g. Anbar and Rouxel 2007; Bekker *et al.* 2014). On the other hand, iron-rich sediments which are precursor to BIFs would provide abundant Fe-oxides which may have permitted the reduction of organic matter by functioning as electron acceptors and becoming reduced in the process (Dimroth and Chauvel 1973; Walker 1984). Oxidation-reduction reactions between ferric oxide and organic carbon are effectively mediated by microbes via DIR (Lovley 1991). In effect, studies that apply simple mass balance models implicate a significant role for microbial iron respiration in the formation of iron oxides and carbonates in BIFs (Walker 1984; Konhauser *et al.* 2005).

Although there is much debate on the processes responsible for the oxidation of large volumes of dissolved  $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$  in the Paleoproterozoic, some authors suggest that amorphous ferric oxides such as ferrihydrite could represent some of the primary  $\text{Fe(III)}$  precipitates (Trendall and Blockley 1970; Ewers and Morris 1981; Morris 1993; Kappler and Newman 2004). Recently, iron silicates such as greenalite and green rust have also been proposed as

primary precipitates (Zegeye *et al.* 2012; Tosca *et al.* 2016; Rasmussen *et al.* 2017) From experimental studies, amorphous ferric oxides formed from partial Fe(II)aq oxidation are enriched in heavy iron isotopes with a fractionation factor of  $\Delta^{56}\text{Fe} = \text{ca.} + 0.9 \text{ ‰}$  for non-biologic oxidation and of  $\Delta^{56}\text{Fe} = \text{ca.} + 2.0 \text{ ‰}$  for microbial-related oxidation (Bullen *et al.* 2001; Croal *et al.* 2004; Balci *et al.* 2006; Beard *et al.* 2010). Considering a composition of  $\delta^{56}\text{Fe}$  in between -0.5 and -2.1 ‰ for Precambrian chemical sediments directly precipitated from the seawater as explained above, partial oxidation of Fe(II)aq is able to produce ferric oxides with positive  $\delta^{56}\text{Fe}$ , reaching values up to +1.5 ‰ (Craddock and Dauphas 2011). Magnetite is then formed by the reaction between ferric oxides and Fe(II)aq, which explains the high variability of iron isotope compositions in Precambrian BIFs (Craddock and Dauphas 2011; Planavsky *et al.* 2012). Iron-rich carbonates with heavy  $\delta^{56}\text{Fe}$  must have sampled a reservoir with positive  $\delta^{56}\text{Fe}$  which is different from that of common seawater. Near-complete reduction of iron oxides with positive  $\delta^{56}\text{Fe}$  in the soft sediment layer would have created an authigenic reservoir with the required heavy iron isotope composition.

Thus, microbial DIR produces both iron-rich carbonates and iron oxides with positive  $\delta^{56}\text{Fe}$  and negative  $\delta^{13}\text{C}$ . Our results for the Cauê BIF in Alegria are consistent with the interpretation of DIR in the soft sediment layer, with  $\delta^{56}\text{Fe}$  between +0.51 and +1.33‰, with only one negative value of -0.20‰, and values of  $\delta^{13}\text{C}$  in a narrow range between -7.6 and -4.4‰.

Morgan *et al.* (2013) observed nanometric Si-bearing ferrihydrite clusters included in micritic dolomite in mineralized BIF samples from the Socorro and Águas Claras mines of the Quadrilátero Ferrífero, which lends support to the interpretation that ferrihydrite could represent some of the primary minerals from which magnetite was formed in the Cauê BIFs through reaction with Fe(II)aq. According to those authors, silica in the ferrihydrite structure enhances its stability up to 500° C, and the enclosing in dolomite crystals protected it from further transformations. Thus, the transformation of ferrihydrite to magnetite following the diagenetic pathways proposed above is a consistent model for deposition of the Cauê BIFs.

Interestingly, Spier *et al.* (2007) found  $\delta^{13}\text{C}$  values of -2.5 to -0.8‰ in mineralized dolomitic itabirites from the Águas Claras mine of the Quadrilátero Ferrífero and interpreted those values as reflecting direct precipitation from the seawater column for the Cauê BIFs. This isotopic difference might be related to post-depositional alteration by mineralizing fluids, but this is a clear research target for future investigations. Hence, the importance of recognizing and studying BIF sections which are only mildly metamorphosed and lack mineralization.



Recently, Mendes *et al.* (2016) presented the first  $\delta^{56}\text{Fe}$  data for hydrothermalized BIF from 10 iron deposits of the Cauê Formation, including specularite from veins and iron ores. Those authors found values of  $\delta^{56}\text{Fe}$  of 0.95 to +0.83‰ and suggested a combination of anoxic biologically mediated ferrous iron oxidation and abiotic oxidation in an oxygen oasis (Halverson *et al.* 2011; Fabre *et al.* 2011).

#### 4.5.4. Model for deposition of the Cauê Iron Formation in Alegria region

For the construction of a model for the deposition of the Cauê BIF in the Alegria region (Figure 4.10), it is important to first underlie some relations between the various studied proxies:

- (i) The magnetite-rich portion of the drill core, below 535 m, shows distinctively lower  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ . The higher  $\delta^{56}\text{Fe}$  values correspond to the lower  $\delta^{13}\text{C}$  values, at the 540-560 meters interval (Figure 4.7). Thus, with higher magnetite content, which is translated to a higher influx of  $\text{Fe(II)aq}$ , a higher bacterial activity is onset in the sediment surface layer, reflecting in higher  $\delta^{56}\text{Fe}$  and lower  $\delta^{13}\text{C}$ .
- (ii) In support of the interpretation that the higher  $\delta^{56}\text{Fe}$  and lower  $\delta^{13}\text{C}$  reflects a higher influx of  $\text{Fe(II)aq}$ , the magnetite-rich portion also shows the highest  $\text{Eu/Eu}^*$  ratios (Figure 4.7), which are interpreted as the result of enhanced hydrothermal fluxes to the depositional setting.
- (iii) The magnetite-rich portion of the drill core also shows distinctive increasing-downwards patterns of  $\delta^{53}\text{Cr}$  and  $\text{U/Th}$  (Figure 4.7). There is no direct relation between  $\text{U/Th}$ ,  $\text{Cr}$  content or  $\delta^{53}\text{Cr}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figure 4.9). The higher  $\text{U/Th}$  in the magnetite-rich BIF samples, along with elevated  $\delta^{53}\text{Cr}$ , must then not reflect adsorption effects of the iron particles, but instead might reflect an increased influx of continentally derived  $\text{U(VI)}$  and  $\text{Cr(VI)}$  released either from oxidative continental weathering or from oxidative microenvironments (Lalonde and Konhauer 2015) to the basin. In any case, the lack of  $\text{Ce/Ce}^*$  anomalies indicates that redox conditions were not high enough to produce  $\text{Ce}$  cycling.

- (iv) The carbonate-rich portion of the drill core, on the other hand, shows more homogeneous  $\delta^{13}\text{C}$ , U/Th and Eu/Eu\* (Figure 4.7). For the other proxies, the patterns are unclear.

From the relations above, we here draw a model for the deposition of the Cauê BIF in the Alegria region (Figure 4.10). We start with hydrothermally generated Fe(II)aq, which might have come from deeper parts of the basin, where subaqueous volcanism might have been important. Fe(II)aq is brought in an “iron shuttle” to the platform border, where it encounters a chemocline which separates the bottom anoxic waters from the surficial mildly oxidized layer. When reaching the chemocline, Fe(II)aq oxidized and precipitates as Fe(III). Iron-rich particles then settled to the bottom of the platform and reaches the soft sediment layer, where Fe(III) is consumed by microbes, mostly through partial DIR, producing magnetite and iron-rich carbonates depending on the amount of available organic C. With a higher influx of Fe(II)aq, related to a higher degree of hydrothermal activity in the deeper basin (recorded by higher Eu/Eu\*), a larger quantity of reduced iron reaches the chemocline, which is then oxidized and deposited as ferric iron oxides with higher U/Th and  $\delta^{53}\text{Cr}$  due to the contact with the shallow oxidized water layer. Then, when reaching the soft sediment surface, a higher influx of iron is translated to a higher activity of microbial DIR, which produces higher  $\delta^{56}\text{Fe}$  and lower  $\delta^{13}\text{C}$  values.

An important issue is whether the increased influx of continentally derived U(VI) and Cr(VI) which translates into higher U/Th and  $\delta^{53}\text{Cr}$  reflects the onset of oxidative continental weathering or if alternatively those can come from oxidative microenvironments (Lalonde and Konhauser 2015). This opens up two possibilities in the model of Figure 4.10. In the first case (Figure 4.10a), a surficial water layer which was only mildly oxidized is developed – because redox conditions partially allowed for keeping U(VI) and Cr(VI) in solution, but did not allow for Ce(III) to Ce(VI) transformation to be established –, and separated from anoxic bottom waters. Thus, the Cauê BIFs must have been deposited in a stratified water column, with a thin surficial mildly oxidized layer and a bottom anoxic layer. In the second case (Figure 4.10b), there is no need for a well-defined surficial oxidized water layer. This could more easily explain why Ce cycling was not active while U(VI) and Cr(VI) were clearly mobilized to the basin. The model of Lalonde and Konhauser (2015), however, does not explain how oxidized species could survive transportation to an anoxic environment.

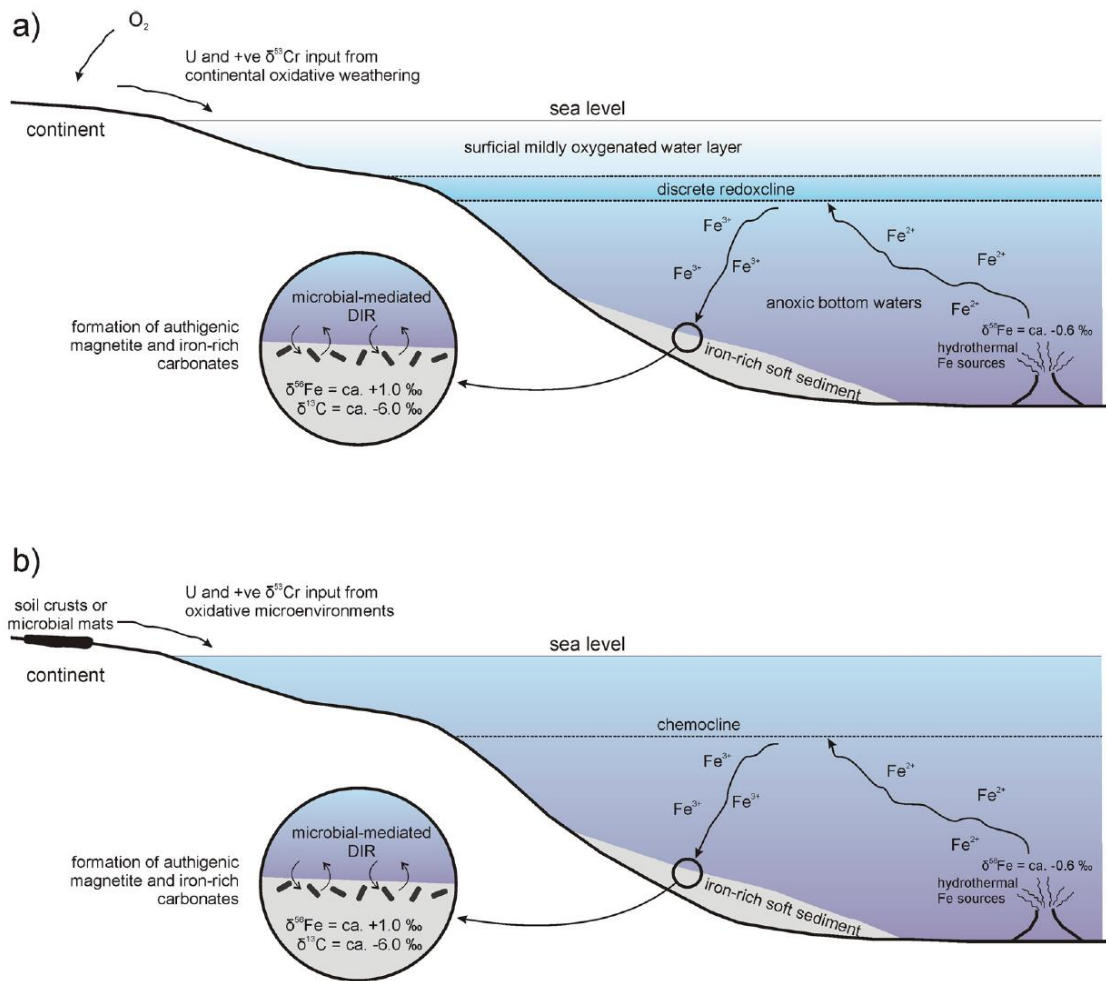


Figure 4.10 – Model for deposition of the Cauê BIFs in the Alegria region. a) Model involving input of Cr(VI) and U(VI) from continental weathering due to a mildly oxidative atmosphere; b) input of Cr(VI) and U(VI) from oxidative microenvironments (Lalonde and Konhauser 2015). See text for discussions.

The variations observed between the more homogeneous carbonate-rich portion of the drill core and the more variable magnetite-rich portion might be related to sea level changes, recording a high-order genetic cycle in the stratigraphy of the Cauê basin in the area. However, the fact that this drill core lacks chronostratigraphic tying with other Cauê BIF sections does not allow for more refined stratigraphic interpretations for now. This is clearly a subject for future investigations.

#### 4.6. CONCLUSIONS

Our results suggest the importance of microbial-mediated DIR in the deposition of the Cauê Iron Formation, similar to other Paleoproterozoic BIFs around the world (e.g. Kuruman

and Hamersley). The growing body of data might indicate that DIR was a very important process in BIF deposition around the world before the first GOE.

A model for deposition of the Cauê Banded Iron Formation in the Alegria region starts with hydrothermal Fe(II)aq reaching the chemocline and reacting to form Fe(III), which then settled in the basin floor. There, microorganisms acted through DIR, generating authigenic magnetite and/or iron-rich carbonates with negative  $\delta^{13}\text{C}$  and positive  $\delta^{56}\text{Fe}$  values. Correlations between the various studied proxies indicate that the magnetite-rich samples are the ones with higher Eu/Eu\*, U/Th,  $\delta^{53}\text{Cr}$  and  $\delta^{56}\text{Fe}$  and with the lower  $\delta^{13}\text{C}$  values. This suggests that an increase in hydrothermal activity in the deeper portions of the basin (recorded in higher Eu/Eu\*), and consequently an increase in the Fe(II)aq flux reaching the redoxcline leads to increased microbial activity in the bottom waters (recorded by lower  $\delta^{13}\text{C}$  and higher  $\delta^{56}\text{Fe}$  values).

Redox conditions are harder to constrain for the Alegria BIFs. The lack of Ce/Ce\* anomalies indicates that redox conditions were not high enough to produce Ce cycling. However, there is a clear downwards-increasing trend of both U/Th and  $\delta^{53}\text{Cr}$ , which suggests progressive mobilization of U(VI) and Cr(VI) from the continents to the basin. Two possibilities then arise: first, that those elements were provided by the onset of oxidative weathering of the continental board. In this case, the Cauê BIFs were deposited under a stratified water column, with a shallow oxygenated layer separated by a redoxcline from anoxic bottom waters. A second model is that U(VI) and Cr(VI) might have come from inland oxidative microenvironments, such as microbial mats. In this case there is no need for a surficial mildly oxygenated water layer, and the lack of Ce cycling is more easily explained. This model, however, awaits further refinement, especially in order to explain how oxidized species would survive transportation to an anoxic environment.

## ACKNOWLEDGMENTS

We thank SAMARCO MINERAÇÃO S.A. for access and sampling of drill core n. FPQ-26-1, especially in the person of Junia Rocha. We thank the following agencies for funding and support: FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – Brazil) through grants n. APQ-00914-14 and PPM-00539-15 to FAC; CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) through grant number 401164/2014-4 to EP and grant number Pr. 311006/2013-2 to CAR; and the Danish Agency for Science, Technology and Innovation through grant numbers 11-103378 and 4181-00002B to RF. We thank Toby Leeper for TIMS support, Toni Larsen for the help in the separation of Cr, and Cristina Nora Jensen for the help in analysis of trace elements. FAC, CAR and ANS are Fellows of the Brazilian Research Council (CNPq). The manuscript was greatly improved after comments and suggestions by Andrey Bekker and an anonymous reviewer.

## 5. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

As FFB estudadas na região de Alegria em um testemunho de sondagem de cerca de 600 metros de profundidade foram separadas em quatro tipos: FFB carbonato-magnetita, carbonato itabirito, FFB carbonática e quartzo itabirito. A mineralogia principal destas litotipos é semelhante e constituída por óxido de ferro (magnetita), carbonatos (ankerita e dolomita) e quartzo. As diferenças graduais nas proporções de cada uma destas fases caracterizam cada um dos litotipos descritos acima. A principal estrutura sedimentar é o bandamento milimétrico alternando camadas de óxido de ferro e/ou carbonatos e quartzo. Localmente, estruturas do tipo slumps e microfalhas normais são reconhecidas. Anfibólios do tipo grunerita e riebeckita foram identificados e ocorrem truncando as microbandas ou disseminados na matriz da rocha.

A contaminação crustal nessas amostras é baixa, como indicado pela baixa concentração de elementos crustais (Al, Ti, U, Th), razões Y/Ho a cerca de 37.74, e padrões de elementos terras raras próximos aos da água do mar, ( $Gd_{PAAS}/Yb_{PAAS} < 1$ ,  $La_{PAAS}/Yb_{PAAS} < 1$ ), com anomalias positivas de La e Y. Anomalias de Ce verdadeiras estão ausentes, e os valores de  $Eu/Eu^*$  estão em torno de 1.62, próximos à média das FFB paleoproterozoicas. Assim, interpreta-se que as amostras de FFB são precipitados químicos quase puros, que podem ter passado por processos diagenéticos antes da litificação, mas, que não mostram uma contaminação importante de componentes detríticos. Por isso, os proxies geoquímicos e isotópicos são interpretados como refletindo a composição da água do mar e/ou os processos autigênicos na pilha sedimentar.

As razões U/Th são baixas e homogêneas na porção rica em carbonato (porção superior), enquanto as amostras de FFB ricas em magnetita (porção inferior) mostram um padrão com índices crescentes de 3,24 para cerca de 15,66. Estas razões U/Th não são correlacionáveis com o conteúdo de  $Fe_2O_3$ , sugerindo que a adsorção de U não foi relevante para os oxi-hidróxidos de Fe nas FFB. Assim, essa alteração na razão de U/Th pode estar relacionada com uma alteração nas condições de oxigenação durante a deposição das FFB.

As razões isotópicas do Cr mostram um ligeiro fracionamento positivo (até 0,26 ‰) e uma tendência de queda para baixo que se assemelha a tendência do U/Th, especialmente na porção mais baixa do furo, rica em magnetita. Esta tendência também pode ser explicada por um aumento na fugacidade do oxigênio. Os processos que levam a transformação do Cr(III) em Cr(VI) em solo dependem da ocorrência de óxidos de manganês ( $MnO_2$ ), que catalisam a reação de oxidação. Em equilíbrio, o ânion  $Cr(VI)O_4^{2-}$  é enriquecido em até 7‰ à temperatura

ambiente em comparação com  $\delta^{53}\text{Cr}$  coexistentes em compostos contendo a forma de Cr(III), e durante o intemperismo oxidativo o Cr(VI) entra nos oceanos via fluvial. Sendo assim, em condições não-oxidantes a assinatura do  $\delta^{53}\text{Cr}$  da água do mar está dentro do intervalo de  $-0,12 \pm 0,10 \text{ ‰}$  ( $2\sigma$ ; Schoenberg *et al.* 2008), sendo que valores positivamente fracionados refletem então a entrada de Cr(VI). Os valores de concentrações de Cr e  $\delta^{53}\text{Cr}$  das amostras analisadas não são correlacionáveis, assim como também não há correlação com o conteúdo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Além disso, a tendência de aumento de ambos os valores de  $\delta^{53}\text{Cr}$  e U/Th, no mesmo nível do furo, coincidente com mudança de litotipo, indica uma possível mudança nas condições redox na bacia. Razões de Cr/Ti podem sugerir enriquecimento autigênico, comum em FFB depositadas entre 2,4 e 2,3Ga que apresentem enriquecimento de Cr independente de entrada de detritos, no entanto a percentagem detrítica de Cr é em geral baixa nas amostras analisadas e não implica em variação nas razões isotópicas de Cr. Enquanto U/Th e isótopos de Cr sugerem condições ligeiramente oxidantes para suportar U(VI) e Cr(VI) nas respectivas colunas de água a partir da qual a FFB foi depositada, a ausência de anomalia verdadeira de Ce/Ce\* indica que a água do mar não foi oxidante suficiente para oxidar o Ce.

É possível que tanto U(VI) e Cr(VI) poderiam ter sido produzidos em microambientes interiores, ou seja, os milimétricos ecossistemas de ambientes bentônicos e do solo, tais como crostas de solo biológico e tapetes microbianos de água doce, como sugerido por Lalonde e Konhauser (2015). Os autores demonstraram que esses microambientes poderiam proporcionar condições oxidantes locais suficientes para mobilizar metais-traço redox-sensíveis da terra para os oceanos enquanto a atmosfera permaneceu anóxica antes do primeiro Grande Evento de Oxigenação.

A origem dos carbonatos de ferro em FFB ainda são motivo de estudos para se saber se representam ou não precipitados diretos da água do mar. Alguns carbonatos ricos em ferro nas FFB são caracterizados por valores de  $\delta^{13}\text{C}$  negativos em torno de  $-6 \text{ ‰}$  mas podem atingir até  $-19\text{‰}$ , tal como para a FFB de Carajás no Brasil, 2,76Ga (Sial *et al.* 2000) e para as FFB da bacia de Hamersley, 2,5Ga. Se carbonatos ricos em ferro em FFB foram diretamente precipitados a partir de água do mar os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  refletiriam o valor de  $\delta^{13}\text{C} = 1,5\text{-}2\text{‰}$ ; de acordo com Broecker e Meier-Remer (1992), para a água do mar. Em virtude dessa discordância, alguns estudos sugerem que valores negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  podem representar efeitos pós deposicionais.

Um modelo para a formação de FFB que inclui a redução dissimilatória de ferro mediada por via microbiana foi proposta pela primeira vez por Lovley *et al.* (1987). Este processo pode gerar valores relativamente negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  devido o fracionamento isotópico cinético que

ocorre durante a fixação do carbono da matéria orgânica (Urey 1947), levando a uma depleção de  $\delta^{13}\text{C}$ . Assim como o  $\delta^{13}\text{C}$ , o  $\delta^{56}\text{Fe}$  desafia as interpretações quanto a refletir os valores da água do mar, pois se o ferro é entregue ao oceano através de atividade hidrotermal então teria provavelmente a composição das fontes de fluido hidrotermal modernas, em torno de  $\delta^{56}\text{Fe} = -0.1$  a  $-0.6$  ‰ (Severmann *et al.* 2004).

Os valores de  $\delta^{56}\text{Fe}$  de carbonatos ricos em ferro em FFB variam muito, e muitas vezes produzem valores positivos, chegando a 1,5‰ (Heimann *et al.* 2010; Craddock e Dauphas 2011). Essas assinaturas isotópicas não podem ser explicadas por precipitação direta em equilíbrio com a água do mar. Neste caso, é importante notar que a oxidação do carbono orgânico exigiria a redução de um receptor de elétrons apropriado, que em condições anóxicas ou subóxicas seriam os óxidos de Mn e nitratos (eg. Anbar *et al.*, 2007). Por outro lado, os sedimentos ricos em ferro precursores das FFB proporcionariam óxidos de ferro abundantes que podem ter permitido a redução de matéria orgânica funcionando como receptores de elétrons e funcionando como redutores no processo de oxi-redução entre o óxido de ferro e o carbono numa reação mediada por bactérias via DIR (Lovley 1993). A maioria dos autores acredita que os principais precipitados nos grandes volumes de FFB depositadas no Paleoproterozoico tenham sido de óxido de ferro amorfo, como ferridrita (Trendall e Blockle 1970; Ewers e Morris 1981; Morris 1993). Estudos experimentais mostram que os óxidos férricos amorfos formados a partir da oxidação parcial de Fe(II) a partir de uma solução aquosa é capaz de produzir ferridrita com  $\delta^{56}\text{Fe}$  positivo, atingindo valores até 1,5‰ (Craddock e Dauphas 2011). A magnetita então seria formada pela reação entre uma solução aquosa de ferridrita e Fe(II), o que explica a elevada variabilidade das composições de isótopos de ferro em FFB Precambrianas (Craddock e Dauphas 2011; Planavsky *et al.* 2012.). Os carbonatos ricos em ferro foram depositados a partir de um reservatório com  $\delta^{56}\text{Fe}$  positivo, que é diferente da água do mar comum. Assim, pode-se concluir que DIR microbiana produz ambos os carbonatos ricos em ferro e os óxidos de ferro (magnetita e ferridrita primários) com  $\delta^{56}\text{Fe}$  positivo e  $\delta^{13}\text{C}$  negativo.

Nossos resultados para as FFB de Alegria são consistentes com a interpretação da DIR, com  $\delta^{56}\text{Fe}$  entre +0,51 e +1,33‰, com apenas um valor negativo de -0,20‰, e os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  em uma faixa estreita entre -7,61 e -4,42 ‰. Estudos recentes no QF observaram agrupamentos de ferridrita nanométricas inclusas em dolomitas micríticas em FFB mineralizadas (Morgan *et al.* 2013) dando suporte para a interpretação de que a ferridrita é provavelmente o mineral primário a partir do qual a magnetita foi formada. Spier *et al.* (2007) também encontrou valores de  $\delta^{13}\text{C}$  negativos para os itabiritos dolomíticos mineralizados no



QF e interpretou esses valores como reflexo direto da água do mar, contudo as diferenças podem estar relacionadas a alterações pós deposicionais causadas por fluidos mineralizadores, diferentemente do que ocorre com as amostras deste trabalho. Mendes *et al.* (2016) apresentaram os primeiros dados de  $\delta^{56}\text{Fe}$  para amostras FFB mineralizadas da Formação Cauê, incluindo especularita dos veios e minérios de ferro. Esses autores encontraram valores de  $\delta^{56}\text{Fe}$  variando de -0,95 a 0,83‰ e sugeriram uma combinação de oxidação anóxica biológica e oxidação abiótica em oásis de oxigênio.

A partir das relações acima um modelo para a deposição da Formação Cauê na região de Alegria é proposto, conforme descrito no item 4.5 e ilustrado pela Figura 4.10, e duas possibilidades surgem: em primeiro lugar, que os referidos elementos foram fornecidos pelo aparecimento do intemperismo oxidativo dos continentes. Neste caso, as FFB Cauê teriam sido depositadas sob uma coluna de água estratificada, com uma camada superficial oxigenada separada através de um *redoxcline* de águas anóxicas inferiores. A segunda opção é que U(VI) e Cr(VI) podem ter vindo de microambientes oxidativos interiores, tais como tapetes microbianos. Neste caso, não há necessidade de uma camada de água levemente oxigenada superficial, e a falta de evidências para o ciclo oxidativo do Ce nas amostras estudadas é mais facilmente explicada.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alkmim F.F. and Marshak S., 1998. Transamazonian Orogeny in the Southern São Francisco Craton, Minas Gerais, Brazil: Evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. *Precambrian Research*, **90**: 29-58
- Alkmim F.F. 2004. O que faz de um cráton um cráton? O Cráton do São Francisco e as revelações almeidianas ao delimitá-lo. In: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C.D.R., Brito-Neves B.B. (eds.). *Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo, Beca, p. 17-35.
- Alkmim F.F. and Noce C.M. (eds.). 2006. *The Paleoproterozoic Record of the São Francisco Craton*. IGCP 509 Field workshop, Bahia and Minas Gerais, Brazil. Field Guide and Abstracts, 114 p.
- Alkmim A.R., Sampaio G.M.S., Dantas L.C.M., Nalini H.A., Abreu A.T. 2015. Geochemical fingerprint of siliceous, amphibolitic and magnetitic itabirite types of the region of Serra Azul – Quadrilátero Ferrífero, MG. *Revista da Escola de Minas*, **68**(1):43-48.
- Almeida F.F.M. 1977. O Cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências*, **7**:349-364.
- Anbar A.D., Jarzecki A.A., Spiro T.G. 2005. Theoretical investigation of iron isotope fractionation between  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  and  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ; implications for iron stable isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**:825-837.
- Anbar A.D. and Rouxel O. 2007. Metal stable isotopes in paleoceanography. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **35**:717-746.
- Babechuk M.G., Kleinhanns I.C., Schoenberg, R. 2017. Chromium geochemistry of the ca. 1.85 Ga Flin Flon paleosol. *Geobiology*, **15**(1):30-50.
- Babinski M., Chemale Jr. F., Van Schmus W.R. 1995. The Pb/Pb age of the Minas Supergroup carbonate rocks, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Precambrian Research*, **72**:235-245.
- Balci N., Bullen T.D., Witte-Lien K., Shanks W.C., Motelica M., Mandernack K.W. 2006. Iron isotope fractionation during microbially stimulated Fe(II) oxidation and Fe(III) precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**:622-639.
- Baltazar O.F. and Zucchetti M. 2007. Lithofacies associations and structural evolution of the Archean Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero, Brazil: A review of the setting of gold deposits. *Ore Geology Reviews*, **32**(3):471-499.
- Barbosa O. 1968. *Contribuições recentes à geologia do Quadrilátero Ferrífero*. Ouro Preto, Ed. Escola de Minas, 47 p.
- Bau M. and Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman Iron- Formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, **79**:37-55.
- Bau M., Hohndorf A., Dulski P., Beukes N.J. 1997. Sources of rare-earth elements and Fe in paleoproterozoic iron-formations from the Transvaal Supergroup, South Africa: Evidence from neodymium isotopes. *Journal of Geology*, **105**:121-129.

- Baur M.E., Hayes J.M., Studley S.A., Walter M.R. 1985. Millimeter-scale variations of stable isotope abundances in carbonates from banded iron-formations in the Hamersley Group of Western Australia. *Econ. Geol.*, **80**:270-282.
- Beard B.L., Johnson C.M., Von Dam K.L. 2003. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. *Geology*, **31**:629-632.
- Beard B.L., Handler R.M., Scherer M.M., Wu L., Czaja A.D., Heimann A., Johnson C.M. 2010. Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **295**:241-250.
- Beaumont V. and Robert F. 1999. Nitrogen isotope ratios of kerogens in Precambrian cherts: A record of the evolution of atmosphere chemistry. *Precambrian Research*, **96**:63-82.
- Becker R.H., Clayton R.N. 1972. Carbon isotopic evidence for the origin of a banded iron-formation in Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**:577-595.
- Bekker A., Sial A.N., Karhu J.A., Ferreira V.P., Noce C.M., Kaufman A.J., Romano A.W., Pimente, M.M. 2003. Chemostratigraphy of carbonates from the Minas Supergroup, Quadrilátero Ferrífero (Iron Quadrangle), Brazil: a stratigraphic record of early proterozoic atmospheric, biogeochemical and climactic change. *Am. J. Sci.*, **303**:865-904.
- Bekker A., Holland H.D., Wang P.L., Rumble III D., Stein H.J., Hannah J.L., Coetzee, L.L., Beukes N.J. 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature*, **427**:117-120.
- Bekker A., Slack J.F., Planavsky N., Krapez B., Hofman A., Konhauser K.O., Rouxel O.J. 2010. Iron Formation: The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic oceanic, and biospheric processes. *Economic Geology*, **105**:467-508.
- Bekker A., Planavsky N., Krapez B., Rasmussen B., Hofmann A., Slack J.F., Rouxel O.J., Konhauser K.O. 2014. 9.18 – Iron Formations: Their Origins and Implications for Ancient Seawater Chemistry. *Treatise on Geochemistry* (2nd ed), **9**:561-628.
- Beukes N. J. and Klein C. 1990. Geochemistry and Sedimentology of a facies transition – from microbanded to granular iron-formation- in the early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, **47**:99-139.
- Beukes N.J., Klein C., Kaufman A.J., Hayes J.M. 1990. Carbonate petrography, kerogen distribution, and carbon and oxygen isotope variations in an early Proterozoic transition from limestone to iron-formation deposition, Transvaal Supergroup, South Africa. *Econ. Geol.*, **85**:663-690.
- Blanchard M., Poitrasson F., Méheut M., Lazzeri M., Mauri F., Balan E. 2009. Iron isotope fractionation between pyrite (FeS<sub>2</sub>), hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and siderite (FeCO<sub>3</sub>): a first-principles density functional theory study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**:6565-6578.
- Brantley S.L., Liermann L., Bullen T.D. 2001. Fractionation of Fe isotopes by soil microbes and organic acids. *Geology*, **29**:535-38.
- Brantley S.L., Liermann L.J., Guynn R.L., Anbar A., Icopini G.A., Barling J. 2004. Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **68**:3189-204.
- Braterman P.S., Cairns-Smith A.G., Sloper R.W. 1983. Photo-oxidation of hydrated Fe<sup>2+</sup> — significance for banded iron formations. *Nature*, **303**:163-164.
- Broecker W.S., Maier-Reime, E. 1992. The influence of air and sea exchange on the carbon isotope distribution in the sea. *Glob. Biogeochem. Cycles*, **6**:315-320.

- Brueckner H.K., Cunningham D., Alkmim F.F., Marshak S. 2000. Tectonic implications of Precambrian Sm–Nd dates from the southern São Francisco craton and adjacent Araçuaí and Ribeira belts, Brazil. *Precambrian Research*, **99**:255-269.
- Bullen T.D., White A.F., Childs C.W., Vivit D.V., Schulz M.S. 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology*, **29**:699-702.
- Cabral A.R., Zeh A., Koglin N., Gomes Jr. A.A.S., Viana D.J., Lehmann B. 2012. Dating the Itabira iron formation, Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais, Brazil, at 2,65 Ga: depositional U Pb age of zircon from a metavolcanic layer. *Precambrian Research* **204-205**:40-45.
- Cairns-Smith A.G. 1978. Precambrian solution photochemistry, inverse segregation, and banded iron formations. *Nature*, **276**:807-808.
- Canfield D.E. 1998. A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature*, **396**:450-453.
- Canfield D.E., Poulton S.W., Narbonne G.M. 2007. Late Neoproterozoic deep ocean oxygenation and the rise of animal life. *Science*, **315**:92-95.
- Caxito F.A. and Frei, R. 2013. Chemostratigraphy of stable chromium isotopes in the Sete Lagoas cap carbonate sequence: Insights on the aftermath of Earth's Neoproterozoic icehouse climate conditions. In: XIV Congresso Brasileiro de Geoquímica, Diamantina, CD-ROM.
- Chemale Jr F., Rosière C.A., Endo I. 1994. The tectonic evolution of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research*, **65**:25-54.
- Cloud P. 1965. Significance of the Gunflint (Precambrian) microflora. *Science*, **148**:27-35.
- Cloud P. 1973. Paleocological significance of the banded iron formations. *Economic Geology*, **68**:1135-1143.
- Clout J.M.F. and Simonson B.M. 2005. Precambrian Iron Formations and Iron Formation-Hosted Iron Ore Deposits. *Economic Geology*, **100<sup>th</sup> Anniversary**:643-679.
- Cole D.B., Reinhard C.T., Wang X., Gueguen B., Halverson G.P., Gibson T., Hodgskiss M.S.W., McKenzie N.R., Lyons T.W., Planavsky N.J. 2016. A shalehosted Cr isotope record of low atmospheric oxygen during the Proterozoic. *Geology*, **44**(7):555-558.
- Condie K.C. 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.*, **104**:1-37.
- Craddock P.R. and Dauphas N. 2011. Iron and carbon isotope evidence for microbial iron respiration throughout the Archean. *Earth and Planetary Science Letters*, **303**:121-132, doi:10.1016/j.epsl.2010.12.045.
- Croal L.R., Johnson C.M., Beard B.L., Newman D.K. 2004. Iron isotope fractionation by Fe(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**:1227-1242.
- Dauphas N., Craddock P.R., Asimow P.D., Bennett V.C., Nutman A.P., Ohnenstetter D., 2009. Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from Archean to Present. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **288**:255-267.
- Derry L.A. and Jacobsen S.B. 1990. The chemical evolution of Precambrian seawater: Evidence from REEs in banded iron formations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**:2965-2977.
- Des Marais D.J., Strauss H., Summons R.E., Hayes J. M. 1992. Carbon isotope evidence for the stepwise oxidation of the Proterozoic environment. *Nature*, **359**:605-609.

- Dimroth E. and Chauvel J.J. 1973. Petrography of the Sokoman Iron Formation in part of the Central Labrador trough. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **84**:111-134.
- Dorr J.V.N. II. 1969. Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, **641-A**:1-110.
- Døssing L.N., Dideriksen K., Stipp S.L.S., Frei R. 2011. Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron: a process of chromium isotope fractionation and its relevance to natural environments. *Chem. Geol.*, **285**:157-166.
- Ellis A.S., Johnson T.M., Bullen T.D. 2004. Using chromium stable isotope ratios to quantify Cr(VI) reduction: lack of sorption effects. *Environ. Sci. Technol.*, **38**(13):3604-3607.
- Emmanuel S., Erel Y., Matthews A., Teutsch N. 2005. A preliminary mixing model for Fe isotopes in soils. *Chem. Geol.*, **222**:23-34.
- Eschwege W.L. 1822. *Geognostisches Gemälde von Brasilien und wahrscheinliches Muttergestein der Diamanten*. Weimar, 44 p.
- Ewers W.E. and Morris R.C. 1981. Studies on the Dales Gorge Member of the Brockman Iron Formation. *Economic Geology*, **76**:1929-1953.
- Fabre S., Nedelec A., Poitrasson F., Strauss H., Thomazo C., Nogueira A. 2011. Iron and sulphur isotopes from the Carajas mining province (Para, Brazil): implications for the oxidation of the ocean and the atmosphere across the Archaean-Proterozoic transition. *Chem. Geol.*, **289**(1-2):124-139.
- Fantle M.S., DePaolo D.J. 2004. Iron isotopic fractionation during continental weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, **228**(3-4):547-562.
- Farquhar J.F., Zerkle A.K., Bekker A. 2011. Geological constraints on the origin of oxygenic photosynthesis. *Photosynth. Res.*, **107**:11-36.
- Fike D.A., Grotzinger J.P., Pratt L.M., Summons R.E. 2006. Oxidation of the Ediacaran Ocean. *Nature*, **444**:744-747.
- Fischer W.W., Schroeder S., Lacassie J.P., Beukes N.J., Goldberg T., Strauss H., Horstmann U.E., Schrag D.P., Knoll A.H. 2009. Isotopic constraints on the Late Archean carbon cycle from the Transvaal Supergroup along the western margin of the Kaapvaal Craton, South Africa. *Precamb. Res.*, **169**:15-27.
- Frei R., Gaucher C., Poulton S.W., Canfield D.E. 2009. Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygen recorded by chromium isotopes. *Nature*, **461**:250-253.
- Frei R., Gaucher C., Døssing L.N., Sial A.N. 2011. Chromium isotopes in carbonates — A tracer for climate change and for reconstructing the redox state of ancient seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, **312**:114-125.
- Frei R., Gaucher C., Stolper D., Canfield D.E. 2013. Fluctuations in late Neoproterozoic atmospheric oxidation — Cr isotope chemostratigraphy and iron speciation of the late Ediacaran lower Arroyo del Soldado Group (Uruguay). *Gondwana Research*, **23**(2):797-811.
- Garcia T.I., Gorton M.P., Li H., Wortmann G.U., Spooner E.T.C. 2016. The geochemistry of the 2.75 Ga-old Helen Iron Formation, Wawa, Ontario — Insights into iron formation deposition from carbon isotopes and rare earth elements. *Precambrian research*, **275**:357-368.

- Gilleaudeau G.J., Frei R., Kaufman A.J., Kah L.C., Azmy K., Bartley J.K., Chernyavskiy P., Knoll A.H. 2016. Oxygenation of the mid-Proterozoic atmosphere: clues from chromium isotopes in carbonates. *Geochem. Perspect. Lett.*, **2**(2):178-187.
- Goodwin A.M. 1973. Archean iron-formation and tectonics basin of the Canadian Shield. *Economic Geology*, **68**:915-933.
- Goodwin A.M., Monster J., Thode H.G. 1976, Carbon and sulfur isotope abundances in Archean iron-formations and early Precambrian life. *Economic Geology*, **71**:870-891.
- Gross G.A. 1980. A classification of iron-formation based on depositional environments. *Canadian Mineralogist*, **18**:215-222.
- Gross G.A. 1983. Tectonic systems and the deposition of iron-formation. *Precambrian Research*, **20**:171- 187.
- Halverson G.P., Poitrasson F., Hoffman P.F., Nédélec A., Montel J.-M., Kirby J. 2011. Fe isotope and trace element geochemistry of the Neoproterozoic syn-glacial Rapitan iron formation. *Earth and Planetary Science Letters*, **309**:100-112.
- Hartmann L.A., Endo I., Suita M.T.F., Santos J.O.S., Frantz J.C., Carneiro M.A., Naughton N.J. and Barley M.E. 2006. Provenance and age delimitation of Quadrilátero Ferrífero sandstones based on zircon U Pb isotopes. *Journal of South American Earth Sciences*, **20**:273-285.
- Heimann A., Johnson C.M., Beard B.L., Valley J.W., Roden E.E., Spicuzza M.J., Beukes N.J. 2010. Fe, C, and O isotope compositions of banded iron formation carbonates demonstrate a major role for dissimilatory iron reduction in ~2.5 Gamarine environments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **294**:8-18.
- Henderson P. (ed). 1984. *Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, p. 205-236.
- Holland H.D. 1984. *The chemical evolution of the atmosphere and oceans*. Princeton, NJ, Princeton University Press.
- Hren M.T., Tice M.M., Chamberlain C.P. 2009. Oxygen and hydrogen isotope evidence for a temperate climate 3.42 billion years ago. *Nature*, **462**:205-208.
- Hsi C.D. and Langmuir, D. 1985. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: application of the surface complexation site-binding model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**:1931-1941.
- Huston D. L. and Logan, G.A. 2004. Barite, BIFs and bugs: evidence for the evolution of the Earth's early hydrosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, **220**:1:41-55.
- Isley A.E. and Abbot D.H. 1999. Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron formation. *J. Geophys. Res.*, **104**:15461-15477.
- Izbicki J.A., Ball J.W., Bullen T.D., Sutley S.J. 2008. Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA. *Appl. Geochem.*, **23**:1325-1352.
- James H.L. 1954. Sedimentary facies of iron-formation. *Economic Geology*, **49**: 35-293.
- James H.L. 1983. Distribution of banded iron-formation in space and time. In: Trendall A.F. and Morris R.C. (eds.) *Iron-formation: Facts and problems*. Amsterdam, Elsevier, p. 471-490.
- Johnson C.M., Beard B.L., Klein C., Beukes N.J., Klein C., O'Leary J.M. 2003. Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formation from the Transvaal Craton. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **144**:523-547.

- Johnson T.M. and Bullen T.D. 2004. Mass-dependent fractionation of selenium and chromium isotopes in low-temperature environments. In: Johnson C.M., Beard B.L., Albarede F. (eds), *Geochemistry of Non-traditional Stable Isotopes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **55**, Mineralogical Society of America / Geochemical Society, pp. 289-318.
- Johnson C.M. and Beard B. 2006. Fe isotope: an emerging technique in understanding modern and ancient biogeochemical cycles. *GSA today*, **16**:4-10.
- Johnson C.M., Beard B.L., Roden E.E. 2008. The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in the modern and ancient Earth. *Annu. Rev. EarthPlanet. Sci.*, **36**:457-493.
- Jones B., Manning D.A.C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.*, **114**:111-129.
- Kappler A. and Newman D.K. 2004. Formation of Fe(III) minerals by Fe(II) oxidizing photoautotrophic bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**:1217-1226.
- Kato Y., Ohta I., Tsunematsu T., Watanabe Y., Isozaki Y., Maruyama S., Imai N. 1998. Rare earth element variations in mid-Archean banded iron formations: Implications for the chemistry of ocean and continent and plate tectonics. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **62**:3475-3497.
- Kaufman A.J., Hayes J.M., Klein C. 1990. Primary and diagenetic controls of isotopic compositions of iron-formation carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**:3461-3473.
- Klein C. and Beukes N.J. 1989. Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to ironformation deposition in the Early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Economic Geology*, **84**:1733-1774.
- Klein C. and Ladeira E.A. 2000. Geochemistry and petrology of some Proterozoic banded iron formations of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Econ. Geo.*, **95**:405-428.
- Klein C. 2005. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin. *American Mineralogist*, **90**:1473-1499.
- Kohler I., Konhauser K., Papineau D., Bekker A., Kapler A. 2013. Biological carbon precursor to diagenetic siderite with spherical structures in iron formations. *Nat. Commun.* <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms2770>.
- Konhauser K.O., Hamade T., Raiswell R., Morris R. C., Ferris F. G., Southam G., Canfield D. E. 2002. Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formations? *Geology*, **30**(12):1079-1082.
- Konhauser K.O., Newman D.K., Kappler A. 2005. The potential significance of microbial Fe(III) reduction during deposition of Precambrian banded iron formations. *Geobiology*, **3**:167-177.
- Konhauser K.O., Lalonde S.V., Planavsky N.J., Pecoits E., Lyons T.W., Mojzsis S.J., Rouxel O.J., Barley M.E., Rosière C.A., Fralick P.W., Kump L.R., Bekker A. 2011. Aerobic bacterial pyrite oxidation and acid rock drainage during the Great Oxidation Event. *Nature*, **478**:369-373.
- Lalonde S.V., Konhauser K. 2015. Benthic perspective on Earth's oldest evidence for oxygenic photosynthesis. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **112**(4):995-1000.

- Lana C., Alkmim F.F., Armstrong R., Scholz R., Romano R., Nalini Jr. H.A. 2013. The ancestry and magmatic evolution of Archean TTG rocks of the Quadrilátero Ferrífero province, southeast Brazil. *Precambrian Research*, **231**:157-173.
- Lovley D.R., Stolz J.F., Nord G.L., Phillips E.J.P. 1987. Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature*, **330**:252-254.
- Lovley D.R. 1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbio. Rev.*, **55**:259-287.
- Lovley D.R. 2004. Potential role of dissimilatory iron reduction in the early evolution of microbial respiration. In: Seckbach, J. (Ed). *Origins, Evolution, and Biodiversity of Microbial Life*. Netherlands, Kluwer, p. 301-313.
- Machado N., Schrank A., Noce C.M., Gauthier G. 1996. Ages of detrital zircon from Archean-Paleoproterozoic sequences: Implications for greenstone belt setting and evolution of a Transamazonian foreland basin in Quadrilátero Ferrífero, southeast Brazil: evidence from zircon ages by laser ablation ICP-MS. *Earth and Planetary Science Letters*, **141**:259-276.
- Martins B.S., Lobato L.M., Rosière C.A., Hagemann S., Santos J.O.S., Villanova F.L.S.P., Figueiredo e Silva R.C., Lemos L.H.A. 2015. The Archean BIF-hosted Lamego gold deposit, Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero: Evidence for Cambrian structural modification of an Archean orogenic gold deposit. *Ore Geology Reviews*, **72**:963-988.
- McLennan S.B. 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 the Rare Earth Elements*. Miner. Soc. Am., p. 169-200.
- Mendes M., Lobato L., Halverson G. P., Kunzmann M., Rosiere C. A. 2016. Iron isotope and REE+Y composition of the Paleoproterozoic banded iron formations and their related iron ores from the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Mineralium Deposita*, doi:10.1007/s00126-016-0649-9.
- Morgan R., Orberger B., Rosière C.A., Wirth R., Mota Carvalho C., Bellver-Baca M.T. 2013. The origin of coexisting carbonates in banded iron formations: A micro-mineralogical study of the 2.4 Ga Itabira Group, Brazil. *Precambrian Research*, **224**:491-511.
- Morris R.C. 1993. Genetic modelling for banded iron formation of the Hamersley Group, Pilbara Craton, Western Australia. *Precambrian Research*, **60**:243-286.
- Nealson K.H., Myers C.R. 1990. Iron reduction by bacteria: a potential role in the genesis of banded iron formations. *Am. J. Sci.*, **290**:35-45.
- Noce C.M. 1995. *Geocronologia dos eventos magmáticos, sedimentares e metamórficos na região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais*. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 128 p.
- Noce C. M., Machado N., Teixeira W. 1998. U-Pb geochronology of gneisses and granitoids in the Quadrilátero Ferrífero (southern Sao Francisco craton): age constrain for Archean and Paleoproterozoic magmatism and metamorphism. *Revista Brasileira de Geociências*, **28**:5-102.
- Nozaki Y., Zhang J., Amakawa H. 1997. The fractionation Y and Ho in the marine environment. *Earth and Planetary Science Letters*, **148**:329-340.
- Oliveira L.A.R., Rosière C.A., Rios F. J., Andrade S., Moraes R. 2015. Chemical fingerprint of iron oxides related to iron enrichment of banded iron formation from the Cauê



- Formation - Esperança Deposit, Quadrilátero Ferrífero, Brazil: a laser ablation ICP-MS study. *Brazilian Journal of Geology*, **45**(2):193-216.
- Partin C.A., Bekker A., Planavsky N., Scott, C., Gill B.C., Li C., Podkovyrov V., Maslov A., Konhauser K.O., Lalonde S.V., Love G.D., Poulton S.W., Lyons T.W. 2013. Large-scale fluctuations in Precambrian atmospheric and oceanic oxygen levels from the record of U in shales. *Earth and Planetary Science Letters*, **369-370**:284-293.
- Paulukat C., Gilleaudeau G.J., Chernyavskiy P., Frei R. 2016. The Cr-isotope signature of surface seawater — A global perspective. *Chem. Geol.*, **444**:101-109.
- Pecoits E., Gingras M.K.M.E., Kappler A., Posth N.R., Konhauser K.O. 2009. Petrography and geochemistry of the Dales Gorge banded Fe formation: paragenetic sequence, source and implications for palaeo-ocean chemistry. *Precambr. Res.*, **172**:163-187.
- Pereira N.S., Voegelin A.R., Paulukat C., Sial A.N., Ferreira V.P., Frei R. 2015. Chromium isotope signatures in scleractinian corals from the Rocas Atoll Tropical South Atlantic. *Geobiology*, **14**(1):54–67.
- Planavsky N., Rouxel O., Bekker A., Lyons T.W. 2008. Rare earth element evidence for redox structure evolution [abs.]: Goldschmidt 2008 Conference, Vancouver, B.C., Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**(Supplement 1):A753.
- Planavsky N., Bekker A., Rouxel O.J., Kamber B., Hofmann A., Knudsen A., Lyons T.W. 2010. Rare earth element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: New perspectives on the significance and mechanisms of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**(22):6387-6405.
- Planavsky N., Rouxel O., Bekker A., Hofmann A., Little C.T.S., Lyons T.W. 2012. Iron isotope composition of some Archean and Proterozoic iron formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **80**:158-169.
- Planavsky N.J., Reinhard C.T., Wang X., Thomson D., McGoldrick P., Rainbird R.H., Lyons T.W. 2014. Low mid-proterozoic atmospheric oxygen levels and the delayed rise of animals. *Science*, **346**:635-638.
- Poitrasson F., Freydier R. 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chem. Geol.*, **222**(1-2):132-147.
- Poitrasson F., Vieira L.C., Seyler P., dos Santos Pinheiro G.M., Mulholland D.S., Bonnet M.P., Martinez J.M., Lima B.A., Allard T., Boaventura G.R., Chmeleff J., Dantas E., Guyot J.L., Mancini L., Pimentel M.M., Santos R.V., Sondag F., Vauchel P. 2014. Iron isotope composition of the bulk waters and sediments from the Amazon River Basin. *Chem. Geol.*, **377**:1-11.
- Posth N.R., Konhauser K., Kappler A. 2013. Microbiological processes in banded iron formation deposition. *Sedimentology*, **60**(7):1733-1754.
- Rasmussen B., Muhling J.R., Suvorova A., Krapez B. 2017. Greenalite precipitation linked to the deposition of banded iron formations downslope from a late Archean carbonate platform. *Precambr. Res.*, **290**:49-62.
- Renger F. E., Noce C. M., Romano A. W., Machado N. 1994. Evolução sedimentar do Supergrupo Minas: 500 m.a. de registro geológico no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. *Geonomos*, **2**:1-11.

- Rocha J.M. P.; Brandão P.R.G., Cançado R.Z.L. 2012. Microestrutura de minerais de ferro típicos de itabiritos anfíbolíticos alterados do quadrilátero ferrífero (Brasil). In: Lopes *et al.* (Coord.) *Para conhecer a Terra*. Imprensa da Universidade de Coimbra, 30-319.
- Rodler A.S., Hohl S.V., Guo Q., Frei R. 2016. Chromium isotope stratigraphy of Ediacaran cap dolostones, Doushantuo Formation, South China. *Chemical Geology*, **436**:24-34.
- Rosière C.A., Chemale Jr. F. 2000. Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do Quadrilátero Ferrífero – uma visão geral e discussão. *Geonomos*, **8**(2):27-43.
- Rosière C.A., Spier C.A., Rios F.J., Suckau V.E. 2008. The itabirites of the Quadrilátero Ferrífero and related high-grade iron deposits: an overview. *Society of Economic Geologists Reviews*, **15**:223-254.
- Rouxel O.J., Bekker A., Edwards K.J. 2005. Iron Isotope Constraints on the Archean and Paleoproterozoic Ocean Redox State. *Science*, **307**(5712):1088-1091.
- Santos Pinheiro G.M., Poitrasson F., Sondag F., Vieira L.C., Pimentel M.M. 2013. Iron isotope composition of the suspended matter along depth and lateral profiles in the Amazon River and its tributaries. *J. S. Am. Earth Sci.*, **44**:35-44.
- Schauble E., Rossman G.R., Taylor J.H.P. 2004. Theoretical estimates of equilibrium chromium-isotope fractionations. *Chem. Geol.*, **205**(1-2):99-114.
- Scheiderich K., Amini M., Holmden C., François R. 2015. Global variability of chromium isotopes in seawater demonstrated by Pacific, Atlantic, and Arctic Ocean samples. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **423**:87-97.
- Schoenberg R., Zink S., Staubwasser M., von Blanckenburg F. 2008. The stable Cr isotope inventory of solid Earth reservoirs determined by double spike MC-ICPMS. *Chem. Geol.*, **249**:294-306.
- Scott C., Lyons T.W., Bekker A., Shen Y., Poulton S. W., Chu X., Anbar A.D. 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. *Nature*, **452**:456-459.
- Severmann S., Johnson C.M., Beard B.L., German C.R., Edmonds H.N., Chiba H., Green D.R.H. 2004. The effect of plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep ocean as inferred from the Rainbow vent site, Mid-Atlantic Ridge, 36 degrees 140 N. *Earth Planet. Sci.Lett.*, **225**:63-76.
- Sharma M., Polizzotto M., Anbar A.D. 2001. Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **194**:39-51.
- Shen Y., Pinti D., Hashizume K. 2006. Biogeochemical cycles of sulfur and nitrogen in the Archean ocean and atmosphere. *Geophysical Monograph*, **164**:305-320.
- Shields G., and Veizer J. 2002. Precambrian marine carbonate isotope database: Version 1.1. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **3**.
- Sial A.N., Ferreira V.P., Dealmeida A.R., Romano A.W., Parente C.V., Dacosta M.L., Santos V.H. 2000. Carbon isotope fluctuations in Precambrian carbon-ate sequences of several localities in Brazil. *Anais Acad. Bras. Cienc.*, **72**:539-558.
- Silva A.M., Chemale Jr. F., Kuyjimian R., Heaman L. 1995. Mafic dyke swarms of the Quadrilátero Ferrífero and Espinhaço range, MG, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, **25**:124-137.

- Spier C.A., Oliveira S.M.B., Sial A.N., Rios F.J. 2007. Geochemistry and genesis of the banded iron formations of the Cauê Formation, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research*, **152**(3-4):170-206.
- Teixeira N.L. 2016. Petrografia, geoquímica e quimioestratigrafia isotópica de C, O, Fe e Cr da Formação Ferrífera Cauê na região de Alegria, Quadrilátero Ferrífero, Brasil. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Brazil, 71 p.
- Teixeira W. and Figueiredo M.C.H. 1991. An outline of Early Proterozoic crustal evolution in the São Francisco region, Brazil: a review. *Precambrian Res.*, **53**:1-22.
- Teixeira W., Carneiro M.A., Noce C.M., Machado N., Sato K., Taylor P. N. 1996. Pb, Sr and Nd isotope constraints on the Archean evolution of gneissic granitoid complexes in the southern São Francisco craton, Brazil. *Precambrian Research*, **78**:151-164.
- Teixeira W., Sabaté P., Barbosa J., Noce C.M., Carneiro M.A. 2000. Archean and Paleoproterozoic tectonic evolution of the São Francisco craton, Brazil. In: Cordani, U.G., Milani E.J., Thomaz Filho A., Campos D.A. (eds.) *Tectonic Evolution of South América*. Rio de Janeiro, 31st International Geological Congress, Rio de Janeiro, 101-137.
- Thode H.G. and Goodwin A.M. 1983. Further sulfur and carbon isotope studies of late Archean iron – formations of the Canadian shield and the rise of sulfate reducing bacteria. *Precamb. Res.*, **20**:337-356.
- Tosca N.J., Guggenheim S., Pufahl P.K. 2016. An authigenic origin for Precambrian greenalite: implications for iron formation and the chemistry of ancient seawater. *GSA Bull.*, **28**(3-4):511-530.
- Trendall A.F. and Blockley J.G. 1970. The iron formations of the Hamersley Group, Western Australia, with special reference to the associated crocidolite. *W. Aust. Geol. Surv. Bull.*, **119**:353 p.
- Trendall A.F. 2002. The significance of iron-formation in the Precambrian stratigraphic record. *International Association of Sedimentologists Special Publication*, **33**:33-66.
- Tsikos H., Beukes N.J., Moore J.M., Harris C. 2003. Deposition, diagenesis, and secondary enrichment of metals in the Paleoproterozoic Hotazel Iron Formation, Kalahari manganese field, South Africa. *Econ. Geol.*, **98**:1449-1462.
- Urey H.C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, 562-581.
- Vargas M., Kashefi K., Blunt-Harris E.L., Lovley D.R. 1998. Microbiological evidence for Fe(III) reduction on early Earth. *Nature*, **395**:65-67.
- Veizer J., Hoefs J., Lowe D.R., Thurston P.C. 1989. Geochemistry of Precambrian carbonates. 2 Archean Greenstone Belts and Archean sea-water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**:859-871.
- Veizer J., Clayton R.N., Hinton R.W., von Brunn V., Mason T.R., Buck S.G., Hoefs J. 1990. Geochemistry of Precambrian carbonates: 3-shelf seas and non-marine environments of the Archean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**:2717-2729.
- Veizer V., Clayton R.N., Hinton R.W. 1992. Geochemistry of Precambrian carbonates: IV. Early Paleoproterozoic ( $2.25 \pm 0.25$  Ga) seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**:875-885.

- Veríssimo C.U.V., Schrank A., Pires F.R.M., Hasui Y, Zanardo A., Parente C.V. 2002. Geochemical Study of the Itabirite Iron Ores of the Alegria Mine — Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. Iron Ore Conference. Perth, WA, 95-105.
- Walker J.C.G. 1984. Suboxic diagenesis in banded iron formations. *Nature*, **309**:340-342.
- Wang X.L., Planavsky N.J., Hull P.M., Tripathi A.E., Zou H.J., Elder L., Henehan M. 2016. Chromium isotopic composition of core-top planktonic foraminifera. *Geobiology*, **15**(1):51-64.
- Wiesli G.E., Beard B.L., Johnson C.M. 2004. Experimental determination of Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II), siderite and “Green rust” in abiotic systems. *Chem. Geol.*, **211**:343-362.
- Zegeye A., Bonneville S., Benning L.G., Sturm A., Fowle D.A., Jones C.A., Canfield D., Ruby C., MacLean L.C., Nomosatryo S., Crowe S.A., Poulton S.W. 2012. Green rust formation controls nutrient availability in a ferruginous water column. *Geology*, **40**(7):599-602.