



IG | Instituto de Geociências

**INVESTIGAÇÃO DAS CONDIÇÕES PALEOAMBIENTAIS E INFLUÊNCIAS
PARA MAGNETIZAÇÃO DE FORMAÇÕES FERRÍFERAS CRIOGENIANAS**

GABRIELLA FAZIO

TESE DE DOUTORADO Nº 81

Brasília

2023

INVESTIGAÇÃO DAS CONDIÇÕES PALEOAMBIENTAIS E INFLUÊNCIAS
PARA MAGNETIZAÇÃO DE FORMAÇÕES FERRÍFERAS CRIOGENIANAS

GABRIELLA FAZIO

TESE DE DOUTORADO Nº 81

Tese de doutorado para a Banca Avaliadora do
Programa de Pós-Graduação em Geociências
Aplicadas e Geodinâmica do Instituto de
Geociências da Universidade de Brasília, Brasil.

Orientador: Dr. Elder Yokoyama
Área de Concentração: Geofísica
Linha de Pesquisa: Integração de Dados
Geofísicos e Geológicos

Brasília

2023

GABRIELLA FAZIO

INVESTIGAÇÃO DAS CONDIÇÕES PALEOAMBIENTAIS E INFLUÊNCIAS
PARA MAGNETIZAÇÃO DE FORMAÇÕES FERRÍFERAS CRIOGENIANAS

Banca examinadora:

Prof. Dr. Elder Yokoyama (Orientador) – UnB

Profa. Dra. Joice Cagliari – UNISINOS

Prof. Dr. Paulo César Boggiani – USP

Prof. Dr. Martino Giorgioni – UnB

Suplentes:

Prof. Dr. Jairo Francisco Savian – UFRGS

Profa. Dra. Paola Ferreira Barbosa – UnB

Profa. Dra. Pillar de Oliveira Carvalho Rodrigues – IFES

Brasília

2023

Fi Fazio, Gabriella
INVESTIGAÇÃO DAS CONDIÇÕES PALEOAMBIENTAIS E INFLUÊNCIAS
PARA MAGNETIZAÇÃO DE FORMAÇÕES FERRÍFERAS CRIOGENIANAS /
Gabriella Fazio; orientador Elder Yokoyama. -- Brasília,
2023.
183 p.

Tese(Doutorado em Geociências Aplicadas) -- Universidade
de Brasília, 2023.

1. Geociências. 2. Formações Ferríferas. 3.
Cicloestratigrafia. 4. Magnetismo de rocha. 5.
Paleoclimatologia. I. Yokoyama, Elder, orient. II. Título.

*para Teresa
e os pequenos paraísos*

AGRADECIMENTOS

Escrever esses agradecimentos proporcionou-me a oportunidade de refletir sobre o percurso acadêmico que me trouxe até aqui. Lembro-me nitidamente da primeira vez que visitei um laboratório, no primeiro semestre da graduação, e foi nesse instante que percebi minha paixão pela ciência. Ao longo dos anos, encontrei-me diante de inúmeros desafios mentais, físicos e psicológicos que exigiram de mim resiliência e coragem. Dedicar incansáveis horas de estudo e pesquisa foi uma jornada desafiadora, repleta de momentos de sacrifício e determinação. E hoje, ao concluir esta tese, sinto-me não apenas orgulhosa do meu percurso, mas também profundamente grata pelas inúmeras oportunidades que tive, que me permitiu ampliar meus horizontes de maneiras que jamais imaginei. E é dessa forma que expresso minha gratidão a todos que estiveram ao meu lado durante essa jornada, apoiando-me e encorajando-me a nunca desistir.

À minha filha Teresa, sua existência se tornou instantaneamente minha maior motivação e incentivo para continuar a seguir meu sonho de fazer ciência. Você ilumina meus dias, todos os dias. Tudo é por você e sempre será.

Ao meu companheiro Felipe, pela parceria incondicional nesses anos que estamos juntos. Obrigada por me lembrar dos pequenos paraísos e por me ensinar tanto, sempre.

À minha família, aos meus pais Flora e Luciano, ao meu irmão Dimas. Sem vocês, nada disso teria acontecido, obrigada por me dar a base para ser quem sou hoje. Obrigada por tudo.

Em especial, agradeço ao meu orientador, Elder Yokoyama. Mais do que uma relação profissional, tudo que passamos nesses últimos anos me faz agradecer à sua amizade e parceria. Obrigada por tudo que você fez por mim, obrigada pela paciência, pela compreensão sempre, pela liberdade criativa, pelas instigações, pelas discussões e pelos ensinamentos. Saiba que você é minha inspiração para o tipo de pesquisadora e professora que almejo ser.

À Edi Mendes Guimarães, minha primeira e eterna orientadora, pela confiança no meu potencial. Sua mentoria foi fundamental e minha gratidão é eterna.

Ao Daniel Ribeiro Franco, agradeço pela confiança no meu trabalho e pela oportunidade de crescimento junto à equipe. Seu apoio, colaboração e conhecimento foram essenciais.

Agradeço a todos os mestres que direta ou indiretamente me forneceram a base para contruir o que hoje estou concluindo. Ao Instituto de Geociências da UnB, professores, técnicos

e secretariado. A todos do grupo de pesquisa do Laboratório de Estudos Magnéticos em Geociências (LEMAG) e do Laboratório de Difração de Raios-X. Ao Observatório Nacional, e a todos do Laboratório de Paleomagnetismo, Cicloestratigrafia e Mineralogia Magnética.

Por fim, a todos os meus amigos. Afinal, sem vocês, quem seria eu? Especialmente à Stephanie Tavares, Cinthia Costantin, Lucas Orsini (obrigada pelo nosso santuário de amor pandêmico, querido irmão que a vida me deu), Juliana Faria, Laís Piovan, Amanda Maia, Carolina Blois, Estefany Mathias Alves, Mariana Ferreira, Raysa Rocha, Natália Braun, Mariane Candido e tantos outros que nem caberiam em uma mísera página, quem dirá em um parágrafo. Pela presença de vocês na minha vida, minha lucidez e sanidade mental agradecem.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradeço também à Fundação de Apoio a Pesquisa do Distrito Federal e ao Decanato de Pós-Graduação da Universidade de Brasília, pelos apoios financeiros concedidos para o desenvolvimento desta tese.

Por fim, agradeço a todas as instituições que apoiaram o desenvolvimento desta pesquisa, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação de Apoio a Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, e pelos apoios financeiros da FAPDF e do Decanato de Pós-Graduação da Universidade de Brasília.

RESUMO

FAZIO, G. Investigação das condições paleoambientais e influências para magnetização de formações ferríferas criogenianas. 2023; 183 pp. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília.

As formações ferríferas são rochas sedimentares químicas do Precambriano que abrigam informações valiosas sobre a geoquímica e o paleoambiente do passado remoto, além de apresentarem potencial para estudos paleomagnéticos. Nesta tese de doutorado, investigamos os fatores genéticos que influenciam a magnetização dessas rochas, tendo como alvo as formações ferríferas neoproterozóicas da Formação Banda Alta (Grupo Jacadigo, Distrito de Urucum, MS, Brasil). Os resultados consistem em três artigos principais. O primeiro propõe um modelo de dupla fonte de ferro para essa unidade, apontando contribuições tanto hidrotermais quanto biológicas, devido à um fracionamento anômalo nos valores isotópicos de ferro. Na busca por estabelecer o envolvimento bacteriano, investigamos possíveis precipitações bioinduzidas, porém sem resultados conclusivos, levando-nos a indicar a disponibilidade de Fe(II) através de reações metabólicas de redução dissimulatória de ferro. O segundo artigo investiga os mecanismos de precipitação das formações ferríferas, analisando a origem deposicional ou diagenética das camadas alternadas de ferro e sílica. Evidências macroscópicas à cristalográficas de perturbação das camadas pelo impacto de seixos pingados desafiam a hipótese de origem diagenética, argumentando a favor de sua formação deposicional. O terceiro artigo apresenta uma análise cicloestratigráfica, identificando registro de ciclos Milankovitch embutido nos dados utilizados, estimando taxas de sedimentação e analisando mudanças paleoambientais. Observou-se variações na sensibilidade do registro orbital, possivelmente relacionadas a mudanças na posição relativa da redoxclina, além de correlação de sinais orbitais com evidências geológico-geoquímicas, fornecendo maior compreensão do dinâmico contexto glacial do Criogeniano. As abordagens cicloestratigráficas e reológicas mostraram-se promissoras para investigações paleoambientais e para compreensão dos mecanismos de precipitação química, respectivamente. Nota-se que esses resultados indicam uma probabilidade de precipitação de um mineral precursor de ferro de estrutura simples, como a ferridrita. Desta forma, indica-se uma possível memória cristalográfica, com continuidade estrutural, desse precursor para fases secundárias de óxido de ferro, admitindo possíveis implicações magnéticas que poderiam viabilizar o estudo de aquisição de magnetização nessas rochas. Portanto, esses estudos contribuem para o avanço do conhecimento sobre as formações ferríferas, seus processos de formação e de magnetização, com implicações diretas nas áreas de paleoclimatologia, paleoambiente e geoquímica, além de fornecer bases para futuras pesquisas em paleomagnetismo. **PALAVRAS-CHAVE:** Formações ferríferas; Fatores genéticos; Cicloestratigrafia; Paleoambiente; Magnetismo de rocha.

ABSTRACT

FAZIO, G. **Investigation of paleoenvironmental conditions and influences for magnetization in cryogenian iron formations.** 2023; 183 pp. Thesis (Doctorate) – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília.

Iron formations are Precambrian chemical sedimentary rocks that host valuable information about the geochemistry and paleoenvironment of the deep Past, in addition to their potential for paleomagnetic studies. In this doctoral thesis, we investigated the genetic factors that influence the magnetization of these rocks, focusing on the Neoproterozoic iron formations of the Banda Alta Formation (Jacadigo Group, Urucum District, MS, Brazil). The results consist of three main articles. The first one proposes a dual iron source model for this unit, suggesting contributions from both hydrothermal and biological processes, based on anomalous iron isotope fractionation. In our attempt to establish the bacterial involvement, we investigated possible bio-precipitations, but without conclusive results, leading us to indicate the availability of Fe(II) through the metabolic reaction of dissimilatory iron reduction. The second article investigates the precipitation mechanisms of iron formations, analyzing the depositional or diagenetic origin of the alternating layers of iron and silica. Macroscopic and crystallographic evidences of layer disturbance caused by impact of dropstones challenges the diagenetic origin hypothesis, supporting a syndepositional formation. The third article presents a cyclostratigraphic analysis, identifying embedded Milankovitch cycles in the data, estimating sedimentation rates, and analyzing paleoenvironmental changes. Variations in the sensitivity of the orbital record, possibly related to changes in the relative position of the redoxcline, were observed, along with correlations between orbital signals and geologic-geochemical evidences, providing a better understanding of the dynamic glacial context during the Cryogenian. We show that the cyclostratigraphic and rheological approaches are potentially useful for paleoenvironmental investigations and understanding chemical precipitation mechanisms, respectively. These results indicate the probability of precipitation of a simple-structured precursor mineral, such as ferrihydrite, and suggest a possible crystallographic memory and structural continuity from this precursor to secondary iron oxide phases. This interpretation implies potential magnetic implications that could enable the study of magnetization acquisition in these rocks. Therefore, these studies contribute to advancing knowledge about iron formations, their formation processes, and magnetization, with direct implications in the fields of paleoclimatology, paleoenvironment, and geochemistry, while also providing a foundation for future research in paleomagnetism. **KEY-WORDS:** Iron formations; Genetic factors; Cyclostratigraphy; Paleoenvironment; Rock magnetism.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	2
1.1. Contextualização e Justificativa	2
1.2. Objetivos	3
1.3. Estruturação de Tese	4
CAPÍTULO 2	6
2. O PALEOCLIMA DO PRECAMBRIANO	7
CAPÍTULO 3	16
3. FORMAÇÕES FERRÍFERAS: GÊNESE, ALTERAÇÕES E MAGNETIZAÇÃO	17
3.1. Hipóteses para mineral precursor das FFs.....	19
3.2. Formação de minerais principais de caráter pós-deposicional	22
3.3. Magnetização	24
CAPÍTULO 4	35
4. MÉTODOS	36
4.1. Petrografia	36
4.2. Caracterização mineralógica e avaliação diagenética (DRX)	36
4.3. Caracterização cristalográfica (EBSD)	36
4.4. Isótopos de ferro.....	37
4.5. Caracterização magnética.....	37
4.6. Aquisição de dados de susceptibilidade magnética e Fluorescência de Raios-X....	38
4.7. Análise cicloestratigráfica	38
CAPÍTULO 5	39
5. EXPERIMENTAÇÕES LABORATORIAIS DE DEPOSIÇÃO E MAGNETIZAÇÃO.....	40
5.1. Sistema físico-geoquímico de deposição de formação ferrífera.....	40
5.2. Simulação de formação de magnetita em contexto de oceano arqueano	43
CAPÍTULO 6	49
6. THE BANDA ALTA IRON FORMATION (URUCUM DISTRICT, BRAZIL): INSIGHTS ON THE BIOLOGICAL CONTRIBUTION IN THE METAL FERTILIZATION	50
CAPÍTULO 7	89
7. LAYER BY LAYER: UNRAVELLING THE DEPOSITIONAL MECHANISM OF IRON FORMATIONS	90
CAPÍTULO 8	104
8. MILANKOVITCH IMPRINT AND PALEOENVIRONMENTAL CONSTRAINTS ON IRON FORMATION DEPOSITION OVER CRYOGENIAN GLACIATIONS	105
CAPÍTULO 9	129
9. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	130
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134

SUMÁRIO DE FIGURAS

CAPÍTULOS 1 – 5

Fig. 1 – Evolução da atmosfera, do oceano e a deposição de formação ferrífera ao longo da história da Terra (modificado de Olson & Straub (2016), Camacho <i>et al.</i> (2017) e Konhauser <i>et al.</i> (2017). O gráfico superior (“atmosfera”) constitui a evolução da composição atmosférica (O ₂ , linha azul) evidenciando os maiores eventos paleoclimáticos e inovações biológicas. O gráfico central (“oceano”) apresenta uma barra colorida ilustrando a condição redox do oceano profundo e cinco distribuições esquemáticas de Fe (II), H ₂ S e O ₂ ao longo da coluna d’água oceânica, ambas em relação ao eixo do tempo (eixo x). O gráfico inferior (“formações ferríferas”) apresenta um histograma de deposição de formação ferrífera ao longo do Precambriano, em giga toneladas.	8
Fig. 2 – Esquema de distribuição de supercontinentes (em rosa) e glaciações (barras azuis) ao longo do tempo geológico (Young, 2019).	10
Fig. 3 – Distribuição global dos depósitos glaciais e glacio-marinhos das glaciações Neoproterozóicas (Sturtiana, Marinoana e Gaskiers), à esquerda, e variação de dados isotópicos de carbono ao longo das mesmas, à direita (Xiao <i>et al.</i> , 2016, modificado de Halverson (2006) e Fairchild & Kennedy (2007)).	13
Fig. 4 – Diagrama ilustrando os quatro pontos de vista distintos acerca dos modelos e mecanismos de glaciação, com suas principais características (Fairchild & Kennedy, 2007).	14
Fig. 5 – Tipos de acoplamentos de troca para substâncias ferromagnéticas: a) ferromagnetismo; b) antiferromagnetismo; c) ferrimagnetismo (Butler, 1992).	26
Fig. 6 – Grãos esquemáticos para apresentação do conceito de domínios e paredes de domínios, figura retirada de Butler (1992). a) Grão single domain e magnetização uniforme b) Grão multi domain com divisão em domínios internos c) Configuração esquemática da rotação gradual de momentos atômicos magnéticos em uma parede de domínio.	28
Fig. 7 – Granulometria e forma para configuração superparamagnética, SD e MD para magnetitas em 290°K (Butler, 1992).	29
Fig. 8 – Desenho esquemático de partículas magnéticas (elipsoides pretos) na coluna d’água, desde à deposição, passando pela camada mista, também denominada como zona-gel, até a compactação. À esquerda, apontam-se os processos que podem	32

contribuir para o registro magnético e à direita, a porcentagem de concentração de partículas (figura de Roberts <i>et al.</i> , 2013, modificado de Tauxe & Yamazaki, 2007).	
Fig. 9 – Aparato do experimento A. Esquema ilustrativo de Zhu <i>et al.</i> (2014) para o sistema de intemperismo-lixiviação. B. Vidraria modificada para realização da experimentação. O retângulo vermelho indica o local da placa porosa G2, aonde, acima dessa, será colocada a amostra a ser processada.	41
Fig. 10 – Aparato de deposição de bandas alternadas de óxido de ferro e sílica. A. Esquema ilustrativo do experimento de Zhu <i>et al.</i> (2014). B. Esquema ilustrativo do processo de deposição deste projeto.	42
Fig. 11 – Registros da síntese de ferridrita (2L-Fhy) sintetizada de acordo com a metodologia de Schwertmann & Cornell (2000).	43
Fig. 12 – Resultado da análise de difração de raios-X das ferridritas 2L e 6L sintetizadas.	44
Fig. 13 – Gloove box utilizada para realização do experimento, com controle de atmosfera (cilindro de N ₂), nas dependências do LAGEQ/UnB.	45
Fig. 14 – Potes de vidro hermeticamente fechados contendo mistura de ferridrita sintética com HEPES e sulfato amônico de ferro (II).	45
Fig. 15 - Potes de vidro hermeticamente fechados contendo a mistura, em banho maria, dentro da gloove box, com temperatura controlada em torno de 50°C (note visor do termômetro em 53.6°C).	45
Fig. 16 – Alíquotas retiradas no início do experimento (ferridrita 2L: 30min, 1h30min e 24h).	46
Fig. 17 – Curvas de histerese. A) Alíquota de 96h; B) Alíquota de 120h. Ambas realizadas com o precursor de ferridrita 2L.	47
Fig. 18 – ZFC/FC (esquerda) e derivada da FC (direita): A) alíquota 96h Ferridrita 2L; B) alíquota 120h Ferridrita 2L; C) alíquota 120h Ferridrita 6L	48

CAPÍTULO 6

Fig. 1 – Evolution of the atmosphere, the ocean and iron formation deposition through the Earth's history (modified by Olson & Straub (2016), Camacho <i>et al.</i> (2017) and Konhauser <i>et al.</i> (2017)). This image's top, "ATMOSPHERE", comprises the evolution of the atmosphere composition (O ₂ , blue line) highlighting major paleoclimatic events and biological innovations. In the middle, "OCEAN", the ocean's deep redox condition is presented in a tinted bar along with five schematic depth distribution of Fe (II), H ₂ S and O ₂ in the water column, both are linked to the time	53
---	----

axis. In the bottom of this image, “IRON FORMATIONS”, the histogram represents the iron formation deposition through the Precambrian, in giga tonnes.

Fig. 2– a) Regional geological map displaying the main litho-tectonic units in South America emphasizing the cratons and fold belts in central Brazil. Note that the signalized numbers 1, 2 and 3 refer to N and S Paraguay basins and Chiquitos-Tucavaca aulacogen, respectively (from D’el Rey *et al.* (2016)). b) Simplified map of the Brazil – Bolívia border, the eastern edge of the Amazon craton, emphasizing the main lithostratigraphy units across the Paraguay belt and Chiquitos-Tucavaca aulacogen. (from Angerer *et al.* (2016)).

Fig. 3 – a) Geological map (above) of the Corumbá region and cross section of the Corumbá graben system (below; modified from Angerer *et al.* (2016)). Drill cores investigated in this paper are highlighted in yellow stars. Two drill cores (RK25 and RK62) are located at the hill “Morro do Rabichão” (number 6) and the other one (UR51) is located at the hill “Morro do Urucum” (number 3). b) Simplified description of the sampled drill cores (modified by Viehmann *et al.* (2016)) with the depth presented in meters.

Fig. 4 – a) Iron formation sample - UR51-158,25. b) Diamictite sample - RK25-111,25. c) Iron formation sample - RK62-43,70. d) Photomicrography (reflected light, N//) of the IF sample UR51-158,25 presenting microband of jasper (darker), on the top, and ferruginous microband with elliptic nodules of pure hematite in jasper and hematite matrix. e) Compositional detail of photomicrography d (reflected light, N//) with different proportions of hematite (Hem), jasper (Jsp) and cavities (Cav). This mineralogical proportion varies from sample to sample and within the sample. f) Photomicrography (reflected light, N//) of the IF sample RK62-43,70, displaying ellipsoid hematitic nodules. g) Photomicrography (reflected light, NX) of the IF sample RK62-43,70, showing hematite nodules (Hem) in jasper matrix (Jsp, orange color) and rectangular or rhombohedral cavities (Cav). h) Photomicrography (transmitted light, NX) of the diamictites sample RK25-141,60 showing the general view of the sample and local presence of coarsely crystalline carbonate pore-fill cement within the various clasts (in the superior left corner). i) Photomicrography (transmitted light, NX) of the diamictites sample RK25-111,25 displaying local clasts partially to totally substituted by carbonate immerse in a fine-grained and opaque matrix. j) Photomicrography (transmitted light, NX) of the siltstone sample RK62-109,20 showing irregular alternation defined by oriented lamellar minerals and granular portions. k) and l) Photomicrography (transmitted light, NX and N// respectively) of the arkose sample

RK25-234,65 presenting a feldspar with overgrowth silica cement and minor ferruginous matrix.

Fig. 5 – Diffractograms from arkose (RK25-234,65) and siltstone (RK62-109,20). In clay fractions, both samples present quartz and kaolinite as major component, and the siltstone also display illite as major one. The arkose presents chlorite and illite as minor components, while the siltstone displays smectite and chlorite as minor ones and feldspars as trace ones. W=whole sample; AD=oriented clay fractions in air-dried conditions; EG=after ethylene-glycol saturation; H=after heating.

Fig. 6 – Profiles of $\delta^{57}\text{Fe}$ values of the Banda Alta IF along the drill cores UR51 and RK62.

Fig. 7 – Secular trend of $\delta^{57}\text{Fe}$ values in bulk iron formation samples from the bibliographic compilation, presented in a scatter chart. The blue and the light blue data are the Archean to early Paleoproterozoic IF, and the middle to late Paleoproterozoic IF, respectively. The two transparent blue rectangles represent the duration of the continued GOE, according to Gumsley *et al.* (2017), and the NOE (Och & Shields-Zhou, 2012). The green data represent the Neoproterozoic IF, whereas the red values display the $\delta^{57}\text{Fe}$ data for the Banda Alta Formation, in the Urucum District (Brazil).

Fig. 8 – Boxplot chart displaying the distribution of $\delta^{57}\text{Fe}$ values in the four categories, Archean to early Paleoproterozoic (4.0 to 2.4 Ga), middle to late Paleoproterozoic (2.4 – 1.0 Ga), Neoproterozoic (1.0 – 0.541 Ma) and Banda Alta Formation (Urucum District, Brazil).

Fig. 9 – Low-temperature magnetization measurements after zero-field cooled (ZFC) and field-cooled (FC) conditions (FC/ZFC curves, presented by red and black curves, respectively), showing the Verwey (~120 K) and the Morin (~260 K) transitions.

Fig. 10 – Minor scale observation of low-temperature magnetization measurements after zero-field cooled (ZFC) and field-cooled (FC) conditions (FC/ZFC curves, presented by red and black curves, respectively), highlighting the Verwey (~120 K) and the attempt of identification the double Verwey transition (100 and 120 K).

Fig. 11 – Depositional scenario for the Banda Alta Formation of continuous ice-covered in restrict-basin. It is important to emphasize the dual-iron sources, considering both hydrothermal and biologically-recycled Fe (II) processes. The biological process consists in a continental Fe (III) source, which reaches the water column and becomes a part of the microbial dissimilatory iron reduction (DIR) process that released Fe (II) to the basin, the benthic iron shuttle. As for the oxidation mechanism, it is proposed to be a result of the input of subglacial meltwater discharge.

CAPÍTULO 7

Figure 1 – Macroscopic observations of the Banda Alta IF at VETRIA Mine. A) Two-scales mine front outcrops showcasing plane-parallel layering and wide lateral continuity. B) Mine front outcrops of IRD with ~30 cm clast, disrupting the plane-parallel pattern. C and D) IF samples with centimeter-sized IRD. In D, the petrographic thin section location is marked. 94

Figure 2 – Petrography (reflected light and N// setting). A) Thin section from Fig. 1D, with subsequent photomicrography demarcated by yellow rectangles. B) Plane-parallel undisturbed layered area within the IF. C) Intra-layer lamination inflection at the area adjacent to the clast. D) Textural and mineralogical distinctions between layers (red rectangle; Fig. 2C). E and F) Deflection and thinning (“H” to “h”, red line) of lamination beneath the clast. 95

Figure 3 – Raman Spectroscopy and EBSD results within the sites pointed in the thin section sketch (left). A. Stack plot of Raman spectra collected at the thin section plane from R1 to R4. B) Intensity polar plots representing four observed Raman modes from all four sites. C and D. Indexed hematite pole figures from Site 1 and 2. 97

Figure 4 – A) 3D schematic representation of the layering observed within the analyzed IF sample. B and C) Visualization of crystallographic investigation results: hematite particle orientations. In the undisturbed site (B), hematite's c-axis inclination is apparent, indicating a preference for the basal facet observation. In the IRD-disturbed site (C), hematite's basal plane exhibits a flattened orientation, indicated by a more verticalized c-axis. 98

CAPÍTULO 8

Fig. 1 – A. Geological map (above) of the Corumbá region and cross section of the Corumbá graben (below; modified from Angerer *et al.* (21)). The location of the studied drill core is indicated by the red star. B. Global paleogeography reconstruction for Sturtian onset at 720Ma (9; 1). C. Generalised stratigraphic column of the Jacadigo Group with stratigraphic formation terms according to Dorr (26) and Banda Alta Formation facies (modified from Angerer *et al.* (27)). 108

Fig. 2 – A. Drill core's sample photos of banded IF, nodular IF and granular IF, upwards. B. Lithological column of the analyzed section. C. Raw MS dataset of the analyzed section (202.80 to 238 m). D. Geochemical depth profiles: Fe+Mn, P and sum of the terrigenous elements (Al+K+Ti+Zr). 110

Fig. 3 – Spectral analysis of the entire MS dataset (202.8 – 238 m). The wavelengths of spectral peaks are labelled in cm. The spectral analysis is presented in its full range of frequency (A) and with frequency's zoom from 0 to 0.065 cycles/cm (B; marked in dashed red line, in A). In A and B, the MTM power spectra of the MS dataset, with the AR(1) red noise model and 90%, 95%, 99%, and 99,9% confidence levels (above), and the evolutionary FFT spectrograms through the analyzed section (below). 111

Fig. 4 – A. Spectral analysis of the lower interval of the MS dataset (220 – 238 m), in the stratigraphic domain, with the interpreted orbital band solutions for Hypothesis 1 (H1) and Hypothesis 2 (H2). The 2π MTM power spectra present the AR(1) red noise model removal and mark the 90%, 95%, 99%, and 99,9% confidence levels. The wavelengths of spectral peaks are labelled in cm. For the interpretation of spectral bands, we assigned: “E” for 405-kyr long eccentricity, “e” for short eccentricity, “O” for obliquity and “P1/P2” for precessions components. B. The resulting Gaussian bandpass filters for long (E) and short (e) eccentricities, for both hypotheses (H1 and H2). 112

Fig. 5 – A. Spectral analysis of the upper interval of the MS dataset (202.8 – 220 m), in the stratigraphic domain, with the interpreted 405-kyr eccentricity spectral band marked as “E”. B. Stratigraphic time domain spectral analysis, using 405-kyr. C. Spectral analysis of the upper interval of the MS dataset with the interpreted orbital band solutions. D. The resulting Gaussian bandpass filters for long (E) and short (e) eccentricities. All three 2π MTM power spectra (A, B and C) present the AR(1) red noise model removal and mark the 90%, 95%, 99%, and 99,9% confidence levels. In A and C, the wavelengths of spectral peaks are labelled in cm and, in B, they are labelled in kyr. For the interpretation of spectral bands, we assigned: “E” for 405-kyr long eccentricity, “e” for short eccentricity, “O” for obliquity and “P1/P2” for precessions components. 114

Fig. 6 – TimeOpt analyses of the separated analyzed intervals (upper and lower) of the MS dataset. A. Lithological column. B and C. TimeOpt analysis for lower and upper intervals, respectively. For both intervals, we present: Summary of the statistical results; Squared Pearson correlation coefficients and its respective eTimeOpt analyses: for the amplitude envelope fit (r^2_{envelope} ; red dots), for the spectral power fit (r^2_{spectral} ; light gray line) and for the combined envelope and spectral power fit (r^2_{opt}), at each evaluated SAR; Periodogram (black line) given the TimeOpt derived sedimentation rate (0.77 and 1.75 cm/kyr, for upper and lower intervals, respectively) and eccentricity target periods (405, 131, 125 and 95 kyr) in vertical dashed red lines; Comparison of the data amplitude envelope (red line) and the TimeOpt-reconstructed 115

eccentricity model (blue line); Comparison of the band-passed short eccentricity region (black line), and the data amplitude envelope (red line) determined via Hilbert transform.

Fig. 7 – A. Illustrative depositional scenario for the analyzed section of the Banda Alta Formation. The lower scenario presents the deposition of the banded iron formation (lower interval; 220 – 238 m) in a low sea level setting, thicker ice sheet (h), influenced by the redoxcline and its effect zone (gray arrows), with the associated EHA results. The upper scenario displays the deposition of the nodular iron formation (upper interval; 202.80 – 220 m) in a higher sea level context, thinner ice sheet (h), under less influence of the redoxcline fluctuations, with the associated EHA results. B. Correlation between granular facies, peaks of geochemical profiles (terrestrial input and P content) and eccentricity curves, highlighted by dotted pink lines. From left to right: Lithological column of the analyzed section; Gaussian bandpass filtering of the interpreted 405-kyr long eccentricity for upper and lower intervals (H1 and H2); Raw MS dataset in grey; Geochemical depth profiles of the P content (in blue) and sum of the terrigenous elements (Al+K+Ti+Zr; in orange).

SUMÁRIO DE TABELA

CAPÍTULO 3

Tabela 1 – Mineral que compõem as formações ferríferas, se é interpretada como secundário ou precursor, problemáticas relacionadas à essas hipóteses e características de magnetização mineral (diamagnética, paramagnética ou ferromagnética).

CAPÍTULO 6

Table 1 – $\delta^{57}\text{Fe}$ values for selected samples of the Banda Alta IF, type of analyzed sample, sample ID and position in the drill core. Furthermore, we present Nd isotopic values (*) performed by Viehmann *et al.* (2016) and their sample identification therein (*).

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contextualização e Justificativa

As formações ferríferas (FFs) são registros geológicos exclusivos do período Precambriano e possuem relevância não apenas em termos econômicos, associado aos grandes depósitos de ferro, mas também como valiosos arquivos geoquímicos e paleoambientais (Konhauser *et al.*, 2017; Bekker & Kovalick, 2020). Sua gênese está intrinsecamente relacionada às grandes transformações do sistema climático da Terra (Ruddiman, 2008), principalmente acerca da composição atmosférica e dos oceanos (Young, 2013). Estas mudanças, em síntese, compreendem a primeira emergência de oxigênio livre na atmosfera terrestre e sua subsequente fixação (Canfield *et al.*, 2013; Kump *et al.* 2013; Warke *et al.*, 2020), as inovações biológicas e suas contribuições para os ciclos biogeoquímicos (Campbell & Allen, 2008) e, ainda, a ocorrência de grandes perturbações climáticas como as glaciações globais (Hoffman *et al.* 1998; Kirschvink *et al.* 2000; Trindade *et al.*, 2003, Merdith *et al.*, 2017, Young, 2019).

As FFs são predominantemente rochas sedimentares químicas de idade avançada, com um teor de ferro (Fe) superior a 15% (e.g., Bekker *et al.*, 2010). Devido a essa composição, elas são altamente suscetíveis a recristalizações e *overprints* por processos pós-deposicionais como diagênese e metamorfismo (Rasmussen *et al.*, 2021). Essas transformações podem apagar as texturas e fases cristalinas originais e até mesmo gerar assinaturas falsas de especiação do ferro (Merriman, 2005; Konhauser *et al.*, 2017; Slotznick *et al.* 2018). Além disso, é fundamental considerar o crescente reconhecimento da contribuição biológica nos processos de formação dessas rochas, especialmente na oxidação e precipitação do ferro, o que acrescenta complexidade às relações mineralógicas e texturais (Czaja *et al.*, 2013; Kappler *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2013a; Li *et al.*, 2017; Planavsky *et al.*, 2009; Schadt *et al.*, 2019). Embora exista uma vasta bibliografia sobre a gênese das FFs, é importante destacar que não há consenso em relação aos múltiplos aspectos envolvidos nesse processo, que incluem sedimento precursor e mecanismos de oxidação e precipitação (e.g., Bekker & Kovalick, 2020).

A abundância de minerais de óxidos de ferro na paragênese mineral, juntamente com sua ampla distribuição ao longo do tempo e do espaço no Precambriano, confere às formações ferríferas um potencial como arquivo paleomagnético. Nota-se que o registro paleomagnético se refere, sucintamente, ao alinhamento dos momentos magnéticos imobilizados (*lock-in*) em relação a um campo magnético (Tauxe *et al.*, 2006; Sagnotti, 2018). No intuito de obter polos paleomagnéticos para possíveis reconstruções paleogeográficas, almeja-se que a imobilização dos momentos magnéticos transcorra durante a deposição da rocha sedimentar na orientação do campo geomagnético (e.g., Tauxe *et al.*, 2006). Deste modo, considerando as complexidades

genéticas das FFs, abordar seu registro magnético significa confrontar os desafios na compreensão dos processos de aquisição de magnetização e, conseqüentemente, na procedência primária dos dados magnéticos obtidos (Kirschvink *et al.*, 1985; Roberts *et al.*, 2013; Roberts, 2015; Abrajevitch *et al.*, 2016).

1.2. Objetivos

O objetivo central deste doutorado foi, inicialmente, fornecer uma contribuição acerca do conhecimento dos processos de magnetização das FFs, analisando amostras naturais e sintéticas. No entanto, ao investigar essas questões, nos deparamos com uma lacuna científica primordial, que requer uma abordagem prévia, e que diz respeito à própria gênese dessas rochas. Portanto, o objetivo deste projeto foi investigar os fatores genéticos condicionantes e influentes para a magnetização dessas rochas.

O estudo dessa temática desempenha um papel fundamental para a compreensão do ciclo (bio)geoquímico do ferro no Precambriano. Ainda, esses questionamentos genéticos podem contribuir para uma potencial validação dos dados paleomagnéticos oriundos das FFs, podendo aumentar significativamente o volume de informações disponíveis para as reconstruções paleogeográficas e para compreensão geodinâmica do passado geológico (e.g., Gerya, 2014). Com esse propósito, foram analisadas as formações ferríferas neoproterozóicas do Distrito de Urucum (Formação Banda Alta, Grupo Jacadigo, Corumbá, MS-Brasil) e foram arquitetados dois experimentos laboratoriais de síntese de FFs. Portanto, o projeto engloba os seguintes objetivos específicos:

- i. Investigar os mecanismos de precipitação e aquisição magnética, por meio de experimentações laboratoriais;
- ii. Estimar as condições diagenéticas associadas à Formação Banda Alta, por meio de mineralogia de argilas, índices de Kübler e investigação petrográfica;
- iii. Avaliar a contribuição biológica nos mecanismos genéticos da Formação Banda Alta e suas possíveis implicações na magnetização;
- iv. Investigar o tempo de formação (primária ou diagenética) das camadas alternadas de Fe e Si, características das FFs, por meio de análises de estruturas de deformação causadas por seixos pingados;
- v. Examinar a natureza e a ciclicidade de oscilações reveladas em um conjunto de dados contínuo de susceptibilidade magnética ao longo de uma seção da Formação Banda Alta, por análise cicloestratigráfica;
- vi. Obter uma estimativa de taxa de sedimentação para as FFs da Formação Banda Alta, por meio de cicloestratigrafia;

- vii. Propor um modelo deposicional para a Formação Banda Alta, considerando tanto as respostas paleoambientais às possíveis influências orbitais, por cicloestratigrafia, quanto a contribuição bacteriana, por análise de isótopos de ferro;

1.3. Estruturação de Tese

Esta tese de doutorado é composta por dez capítulos, além dos anexos. Este primeiro capítulo perfaz a introdução incluindo a motivação da escolha temática e os objetivos gerais e específicos do projeto de doutorado. O segundo capítulo apresenta uma contextualização das mudanças no sistema climático durante o Precambriano. Assim sendo, discute-se brevemente composição oceânica, atmosférica, paleogeografia, eventos de oxidação e glaciais além de registros geológicos, em específico a deposição de FFs. O terceiro capítulo propõe uma revisão específica acerca da gênese das FFs, quanto aos mecanismos de oxidação, hipóteses de mineral precursor e principais minerais da paragênese da rocha. Ainda, neste capítulo apresenta-se uma breve revisão conceitual sobre o magnetismo de rocha apontando problemáticas quanto ao mecanismo de aquisição de magnetização sedimentar e processos de remagnetização.

O quarto capítulo apresenta uma síntese com todas as metodologias aplicadas ao longo do doutorado. Os capítulos subsequentes, do quinto ao oitavo, apresentam os resultados preliminares e os artigos submetidos ou em elaboração ao longo do decorrer do projeto.

O quinto capítulo apresenta as experimentações laboratoriais, que foram estruturadas com o objetivo de investigar tanto os processos genéticos quanto os resultados consequentes na aquisição de magnetização das amostras sintéticas. São divididas em duas experimentações, sendo elas: 1) deposição de uma FF, com alternância deposicional de camadas ricas em ferro e sílica, de maneira abiótica, seguindo o método descrito por Zhu *et al.* (2014); e 2) uma simulação da formação de magnetita na interface sedimento-água, no contexto de oceano arqueano, baseada na metodologia de Li *et al.* (2017). A primeira experimentação foi estruturada, com aquisição de gases e vidraria com suas devidas modificações, porém, devido ao longo tempo estimado para a experimentação e devido a ocorrência da pandemia de COVID-19, não foi possível dar início a este trabalho. Por outro lado, a segunda experimentação foi devidamente realizada e seus resultados preliminares, juntamente com considerações de futuras modificações serão apresentadas no capítulo.

O sexto capítulo apresenta o primeiro manuscrito produzido durante o projeto, intitulado “*The Banda Alta Iron Formation (Urucum District, Brazil): Insights on the biological contribution in the metal fertilization*” e submetido ao periódico PRECAMBRIAN RESEARCH em maio de 2021. Os primeiros resultados deste mesmo estudo foram expostos como pôster no European Geosciences Union General Assembly 2020 (EGU 2020), sob título de “*Conundrum of*

the iron isotopic fractionation: banded iron formation from Urucum district, West Brazil” (<https://doi.org/10.5194/egusphere-egu2020-6020>). O manuscrito em questão engloba caracterização mineralógica por petrografia e difração de raios-X, avaliação diagenética por mineralogia de argilas, análises isotópicas de ferro, incluindo compilação bibliográfica desses dados e análises estatísticas, além de análises magnéticas na tentativa de reconhecer contribuições biogênicas. As discussões deste trabalho são voltadas ao contexto deposicional e diagenético das FFs da Formação Banda Alta.

O sétimo capítulo apresenta o manuscrito (em elaboração) do estudo da gênese das camadas alternadas de Fe e Si, feição característica das FFs, intitulado “*Layer by layer: Unravelling the depositional mechanism of iron formations*”. Esse trabalho engloba investigações macroscópica, microscópica e cristalográficas de estruturas de deformação dessas camadas, causadas por impacto de seixos pingados. O objetivo principal deste artigo é estabelecer o tempo de formação dessas camadas, se são deposicionais ou diagenéticas. O ANEXO 1 contém o material suplementar do artigo apresentado neste capítulo.

O oitavo capítulo apresenta o manuscrito (em revisão) da análise cicloestratigráfica de uma sessão de FFs do Distrito de Urucum. O manuscrito é intitulado “*Milankovitch imprint and paleoenvironmental constraints on iron formation deposition over Cryogenian glaciations*” e foi submetido ao periódico SCIENTIFIC REPORTS em maio de 2023. O artigo objetiva investigar a natureza e ciclicidade de oscilações em um conjunto de dados contínuos de susceptibilidade magnética ao longo de um testemunho de sondagem do Distrito de Urucum. A partir dessa análise, reconhecemos a influência orbital na deposição dessas FFs, obtivemos uma estimativa de taxa de sedimentação e discutimos as respostas paleoambientais na deposição associadas às influências orbitais. O ANEXO 2 contém o material suplementar do artigo em revisão apresentado neste capítulo.

Por fim, o capítulo 9 apresenta as considerações finais do projeto de doutorado, incluindo conexão dos resultados obtidos e perspectivas para trabalhos futuros. O capítulo 10 perfaz as referências bibliográficas indicadas nos capítulos iniciais (1 – 5) e das considerações finais (Capítulo 9), enquanto as referências bibliográficas de cada artigo estão contidas nos respectivos capítulos.

CAPÍTULO 2

O PALEOCLIMA DO PRECAMBRIANO

2. O PALEOCLIMA DO PRECAMBRIANO

O ferro é o elemento mais abundante do planeta Terra e tem papel crucial nos processos biogeoquímicos (Taylor & Konhauser, 2011; Raiswell & Canfield, 2012; Bekker & Kovalick, 2020). Devido à sua característica sensível ao estado redox, o ciclo do ferro pode ser interligado às maiores mudanças paleoclimáticas ao longo da evolução do planeta (Swanner *et al.*, 2020). Essas mudanças são resultado da constante busca por equilíbrio do sistema climático, este composto pelas interações das esferas internas – atmosfera, hidrosfera, biosfera, criosfera e litosfera – e rearranjos destas causados pelas forçantes externas – tectônicas, orbitais e/ou insolação (Ruddiman, 2008). Nesse contexto, o ciclo do ferro reage às perturbações climáticas e deposita arquivos paleoclimáticos como registros geológicos, os depósitos de ferro. Portanto, para o entendimento do ciclo biogeoquímico do ferro, é imprescindível o estudo do sistema climático. Com isso, retrata-se neste capítulo a evolução do mesmo desde o Arqueano ao Neoproterozóico e suas implicações para a temática desta tese.

O Eon Arqueano (4.0 – 2.5 Ga) consistiu um período em que a atmosfera era composicionalmente bem distinta da atual. Nesse contexto, sua composição era pobre em oxigênio, resultando na ausência de uma camada significativa de ozônio (Swanner *et al.*, 2020), o que possibilitava uma maior exposição de radiação UV (Cockell, 2020). Acredita-se que a atmosfera primitiva era essencialmente composta por CO₂ e outros gases de efeito estufa, atribuídos principalmente às emissões vulcânicas (Young, 2019). De acordo com Fabre *et al.* (2011), há evidências que indicam altas pressões parciais de CO₂ na atmosfera arqueana, calculada em torno de 100 vezes a PAL (*Present Atmospheric Level*; e.g., Rye *et al.*, 1995). Outro composto a ser considerado na composição da atmosfera primitiva é o metano, um gás de efeito estufa importante para o controle de temperatura no Arqueano (Kasting, 2004). Nota-se que um dos processos ativos na Terra primitiva e amplamente discutido em literatura é a metanogênese, que representa a produtividade primária por degradação de carbono orgânico (e.g., Laasko & Schrag, 2017). No entanto, a presença de metano se torna um complexo debate, visto que não há *proxy* direto para estimar sua presença e concentração (e.g., Swanner *et al.*, 2020).

O oceano arqueano, por sua vez, possuía condições anóxicas e composição química rica em ferro em sua forma reduzida (Fe⁺²), cuja provável origem contempla fluidos vulcânicos hidrotermais e fontes continentais (Fig.1; Klein, 2005; Bekker *et al.*, 2010; Camacho *et al.*, 2017; Heard & Dauphas, 2020). Segundo Planavsky *et al.* (2012), o oceano primitivo, antes da emergência de oxigênio, não continha uma redoxclina bem estabelecida, resultando em um oceano sem estratificação composicional em relação ao estado redox (Fig. 1).

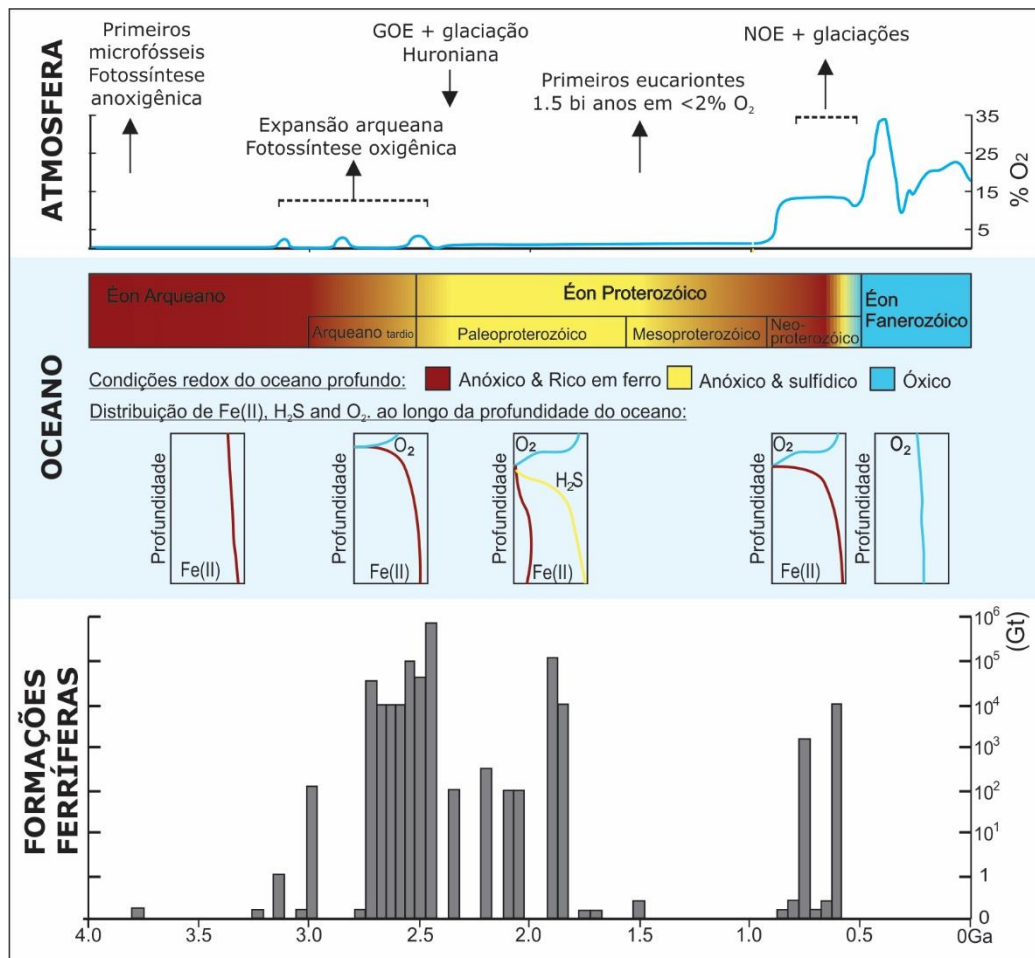


Fig. 1 – Evolução da atmosfera, do oceano e a deposição de formação ferrífera ao longo da história da Terra (modificado de Olson & Straub (2016), Camacho *et al.* (2017) e Konhauser *et al.* (2017)). O gráfico superior (“atmosfera”) constitui a evolução da composição atmosférica (O₂, linha azul) evidenciando os maiores eventos paleoclimáticos e inovações biológicas. O gráfico central (“oceano”) apresenta uma barra colorida ilustrando a condição redox do oceano profundo e cinco distribuições esquemáticas de Fe (II), H₂S e O₂ ao longo da coluna d’água oceânica, ambas em relação ao eixo do tempo (eixo x). O gráfico inferior (“formações ferríferas”) apresenta um histograma de deposição de formação ferrífera ao longo do Precambriano, em giga toneladas.

A biosfera, no Arqueano, se encontrava em complexo desenvolvimento no oceano, evidenciada por assinatura isotópica de carbono orgânico e por estruturas microbiais, com idades em torno de 3.7 Ga (Fig. 1; Nutman *et al.*, 2016), reafirmando provável origem biológica no Éon Hadeano (> 4.0 Ga; Hedges, 2002). A origem da vida consiste em um debate até os dias de hoje, com implicações voltando-se cada vez mais para questões planetárias. Miller (1953) foi o primeiro a associar a ocorrência de raios à energia necessária para criação da “sopa primordial” e, até hoje, se consagra como uma das teorias mais bem aceitas. Outra característica essencial para o surgimento da vida é o ambiente físico-químico a qual estava inserida. Nesse sentido, aponta-se para ambientes de fontes hidrotermais, com sua composição química enriquecida por

metais provenientes de vulcanismo submarino, além de temperatura elevada e pH baixo (Olson & Straub, 2016). Uma grande inovação para a biosfera foi o surgimento do processo de fotossíntese, a habilidade de extrair energia de um fóton e utilizá-la no próprio metabolismo (Knoll, 2003; Kasting, 2013). Inicialmente, esta acontecia de forma anoxigênica e, em torno de 2.75 Ga, houve evolução para uma complexa fotossíntese oxigênica (Camacho *et al.* 2017).

As reconstruções paleogeográficas do Arqueano constituem, segundo Young (2013), um tópico controverso, principalmente em se tratar de mecanismos de acreção crustal na Terra primitiva. Ainda assim, há uma consistência na hipótese do desenvolvimento de um supercontinente denominado *Lauroscandia* no Arqueano tardio (Fig. 2; Mints & Eriksson, 2016).

A transição entre o Arqueano e o Paleoproterozóico, em 2.5 Ga, apesar de ser relatada como abrupta, é entendida como um processo gradual com duração de milhões de anos (e.g., Young, 2019). Essa transição é marcada por intensas mudanças do sistema climático, como a primeira emergência de oxigênio, o *Great Oxidation Event* (GOE; Fig. 1), resultando na primeira acumulação atmosférica de oxigênio (Holland, 2002; Bekker *et al.*, 2004; Tang & Chen, 2013; Young, 2019). O oceano, espelhado na atmosfera, teve seu estado redox alterado, variando suas condições de ferruginoso anóxico para um oceano profundo mais euxínico (Fig. 1; Harada *et al.*, 2015; Camacho *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2023). Esse processo ocorreu como resultado da remoção do Fe^{+2} por oxidação, formando-se massas profundas de águas sulfídicas (SO_4^{2-}). Segundo Planavsky *et al.* (2012), após o GOE, o oceano também começou a apresentar uma redoxclina discreta (Fig. 1 - *Ocean – distribution of Fe, H₂S and O₂ through the ocean*).

A emergência de O_2 no planeta Terra tem correlação com a inovação biológica da fotossíntese oxigênica por cianobactéria (Kasting, 2013). No entanto, essa correlação não aparenta ser direta, visto que há evidências de que fotossíntese oxigênica já acontecia há milhões de anos antes do GOE (e.g., Laasok & Schrag, 2017) e que os oásis de águas rasas oxigenadas tinham possivelmente ocorrências restritas (e.g., Wang *et al.*, 2023). Portanto, à que se refere esse *delay* na estabilização de oxigênio na atmosfera? Pesquisadores procuram a resposta para essa pergunta em estudos referentes ao balanço do estado redox da Terra (e.g., Canfield *et al.*, 2013; Kasting, 2013; Laasok & Schrag, 2017; Slotznick *et al.*, 2022).

Kasting (2013) analisou modelos de balanço redox para o Arqueano-Paleoproterozóico e apontou alguns fatores cruciais para o acontecimento do GOE: 1) Inovação da fotossíntese oxigênica; 2) Crescimento de crosta continental; e 3) Oxidação gradual dos continentes e dos assoalhos oceânicos. Nesse sentido, o autor discute que, com o advento da fotossíntese oxigênica em torno de 2.75 Ga, a liberação de O_2 no oceano supriu inicialmente o processo de oxidação de fases reduzidas contidas nesse ambiente, registrada pela grande deposição de formações ferríferas (Fig. 1). Segundo essa hipótese, o oxigênio produzido não era liberado para a atmosfera, mas consumido por esse processo de oxidação. Adicionalmente, ao longo da história primitiva da Terra, houve um crescimento significativo de crosta continental, visto que, no início do Arqueano,

essa era pouco (ou não) existente (Kasting, 2013). Esse crescimento se relaciona com uma diminuição no vulcanismo submarino e aumento de vulcanismo subaéreo, com início da formação de grandes massas continentais, provavelmente diminuindo consideravelmente o *input* químico de metais reduzidos no oceano. É possível, portanto, que esses fatores possibilitaram uma diminuição no consumo de oxigênio pelo processo de oxidação de ferro. Com isso, houve um *delay* temporal entre a o início da produção de O₂ por cianobactérias e a liberação desse para a atmosfera, com posterior formação da camada de ozônio (Kasting, 2013).

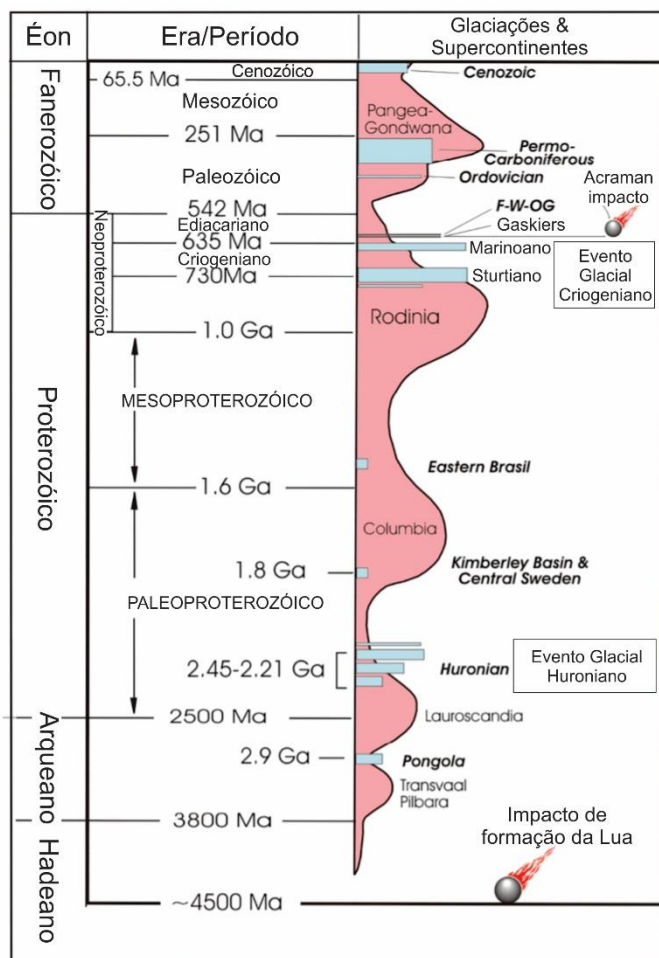


Fig. 2 – Esquema de distribuição de supercontinentes (em rosa) e glaciações (barras azuis) ao longo do tempo geológico (Young, 2019).

Segundo Young (2013), as evidências que corroboram para o surgimento de oxigênio livre na atmosfera, pelo GOE, vão desde estudos com paleossolos pobres em ferro, à mineralogia de depósitos fluviais maduros ricos em pirita detrítica e uraninita, até às excursões positivas de $\delta^{13}\text{C}$, retratando o sequestro de ^{12}C por organismos fotossintetizantes. Outra linha de evidência se baseia em dados isotópicos de enxofre em depósitos sedimentares (Farquhar *et al.*, 2000; Farquhar & Wing, 2003). Isso se dá devido a uma mudança no fracionamento do enxofre, de independente

de massa para dependente de massa, antes e depois do aumento de taxas de O₂ na atmosfera, respectivamente (Gumsley *et al.*, 2017).

A transição Arqueano-Paleoproterozóico e o período inicial do Paleoproterozóico foram também caracterizados por um período de glaciações, denominadas glaciações Huronianas, e consideradas como do tipo global (Figs. 1 e 2; Kopp *et al.*, 2005; Young, 2013; Warke *et al.*, 2020). Hoffman *et al.* (2017) postulam que, durante uma glaciação global (*Snowball Earth*), há isolamento da litosfera/hidrosfera da atmosfera por uma cobertura de gelo em escala global, causando desequilíbrios no sistema climático e na interação atmosfera-oceano.

Segundo Gumsley *et al.* (2017), o supercontinente Lauroscandia se encontrava baixas paleolatitudes. Haveria, na transição Arqueano-Paleoproterozóico, uma intensa liberação de CO₂, registrado por vulcanismo proveniente de uma grande província ígnea (LPM – *Large Igneous Province*). Ainda, há indicações de destruição expressiva de metano (CH₄), aumentando as taxas de oxigênio na atmosfera, levando a um resfriamento, dando início à uma glaciação global (Kirschvink *et al.*, 2000; Young, 2019). Nesse contexto, os registros geológicos apresentam sucessões intercaladas de diamictitos e FFs e, em seu topo, carbonato de capa, registrando a fase pós-glacial. Essa sucessão geológica perfaz um dos pilares para a hipótese de glaciações globais, com ocorrência inclusive em baixas latitudes, devido à contida deposição de rochas carbonáticas em paleolatitudes tipicamente baixas (Evans *et al.*, 1997; Schmidt & Williams, 2013; Hoffman *et al.*, 2017).

O período compreendido entre 1.8 e 0.8 Ga (Paleoproterozóico médio ao início do Neoproterozóico) é denominado, por alguns autores, como o *boring billion* (bilhão entediante; Holland, 2006; Roberts, 2013), devido à relativa estabilidade climática. Apesar disso, houve intensa atividade tectônica ao longo desse período (Young, 2019) com a formação do supercontinente Columbia e, posteriormente Rodínia (Roberts, 2013).

Young (2013) discute a ausência de grandes glaciações durante o *boring billion*, apontando a convergência de fatores climáticos que incitam o desenvolvimento de uma glaciação global. A tectônica, no sentido de desenvolvimento de supercontinentes, é um desses fatores cruciais, mas também a radiação solar e a temperatura mantélica, controlando atividades vulcânicas. As glaciações Huroniana são apontadas como resultados de efeitos de supercontinente com uma fraca radiação solar (baseado na teoria do *faint young sun*; Goldblatt & Zahnle, 2011; Shaw, 2016) e altas temperaturas mantélicas, coerentes com o tempo geológico analisado (Young, 2013). Dessa forma, período denominado como *boring billion* representou um balanço energético entre esses fatores, causando estabilidade climática (Young, 2013).

A Era Neoproterozóica (1.0 – 0.54 Ga) consistiu em um período de perturbações do sistema climático, relacionado com o segundo evento de oxidação, *Neoproterozoic Oxidation Event* (NOE; Och & Shields-Zhou, 2012; Fan *et al.*, 2014). Sua causa ainda é indefinida (e.g., Och & Shields-Zhu, 2012), mas há hipóteses apontando para volumosas emissões vulcânicas

impactando balanço de oxigênio livre na atmosfera (Macoian *et al.*, 2015; Lu *et al.*, 2022). Dentre as evidências da ocorrência desse evento, é possível observar assinaturas isotópicas de carbono, enxofre e estrôncio, além de indicativos de metais traço sensíveis às condições redox (Shields-Zhou & Och, 2011; Och & Shields-Zhou, 2012). A atmosfera e a hidrosfera passaram por mudanças devido a esse evento de oxigenação, em termos de concentração relativa de gases e na química dos oceanos (Fig. 1). Entretanto, apesar da ascensão das taxas de oxigênio livre, acredita-se que o oceano profundo do Neoproterozóico conservou os estados de anoxia ferruginosa, devido à uma redoxclina bem estabelecida (Canfield *et al.*, 2008; Planavsky *et al.*, 2009; Planavsky *et al.*, 2012; He *et al.*, 2023). Possibilitou-se, dessa forma, a deposição de FF por processos de *upwelling* marinho de massas d'água profundas enriquecidas em Fe^{+2} para porções mais superficiais oxigenadas do oceano estratificado (Hoffman *et al.*, 2017; Young, 2019; Fig. 1).

O cenário de grandes mudanças paleoclimáticas, durante o Neoproterozóico, foi composto pela ruptura do supercontinente Rodínia (Fig. 2), e seu consequente aumento de intemperismo subaéreo, pela liberação de maiores quantidades de CO_2 através da formação de cadeias meso-oceânicas (Li *et al.*, 2013b), e, ainda, pela grande inovação biológica dentre os eucariotes multicelulares, com aparição de metazoários durante o período Ediacarano (Fairchild & Kennedy, 2007; Xiao *et al.*, 2016; Tang *et al.*, 2022). Todos esses fatores, combinados com as taxas de radiação solar e temperatura mantélica (e.g., Young, 2019), tiveram papel crucial para o início das glaciações globais Neoproterozoicas (Fig. 3; Kirschvink, 1992; Hoffman & Li, 2009; Hoffman *et al.*, 1998).

Segmentam-se essas glaciações globais em três eventos, glaciações Sturtiana (~740–647 Ma) e Marinoana (~660–635 Ma), ambas no Criogeniano, e glaciação Gaskiers (~580 Ma), durante o Ediacarano (Halverson, 2006). Essas divisões têm como bases principais dados geocronológicos e curvas isotópicas de carbono, com excursões $\delta^{13}\text{C}$ positivas seguidas por excursões $\delta^{13}\text{C}$ negativas em carbonatos de capa (Fig. 3; Halverson *et al.*, 2009; Xiao *et al.*, 2016). Uma problemática apontada por Fairchild & Kennedy (2007) é a natureza sedimentar dos depósitos e a determinação temporal dos mesmos por cronoestratigrafia, combinando bioestratigrafia e quimioestratigrafia, sendo rara obtenção de idades radiométricas.

Após essa síntese da análise climática desde o Arqueano ao Neoproterozóico, percebe-se a interconexão das esferas do sistema climático da Terra, relacionando os eventos de oxigenação (GOE e NOE), as grandes glaciações globais (tanto no Paleoproterozóico quanto no Neoproterozóico), os ciclos de supercontinentes, a evolução da vida, os parâmetros orbitais de radiação solar e a temperatura mantélica.

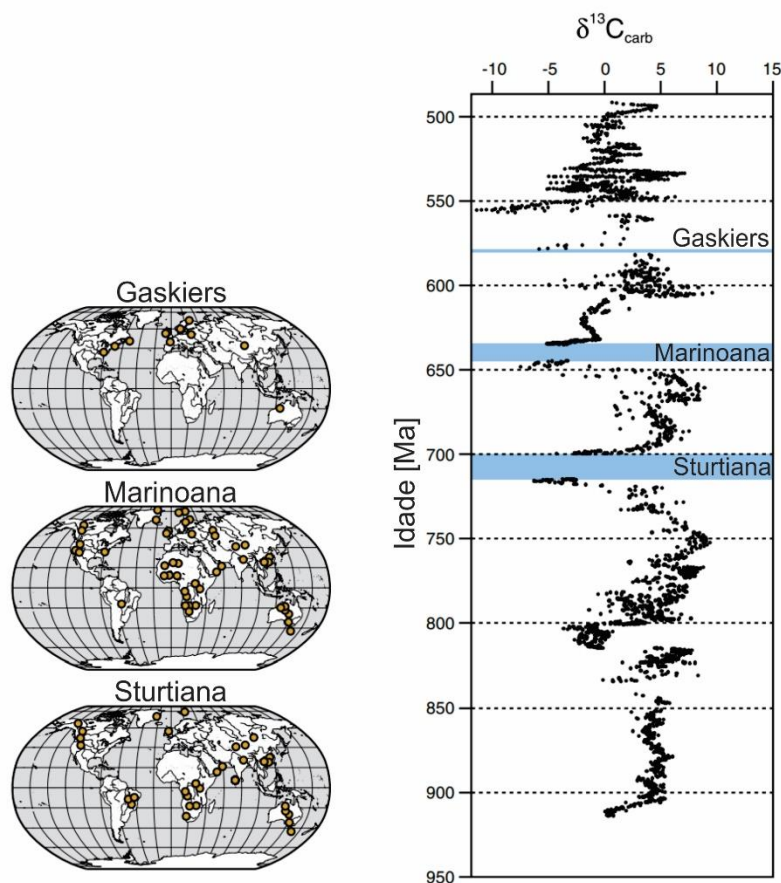


Fig. 3 – Distribuição global dos depósitos glaciais e glacio-marinhos das glaciações Neoproterozóicas (Sturtiana, Marinoana e Gaskiers), à esquerda, e variação de dados isotópicos de carbono ao longo das mesmas, à direita (Xiao *et al.*, 2016, modificado de Halverson (2006) e Fairchild & Kennedy (2007)).

Dessa forma, as FFs estão diretamente interligadas a esses momentos de perturbações climáticas e podem fornecer diversas informações paleambientais, climáticas e possivelmente até paleomagnéticas, para fins de reconstruções paleogeográficas. Portanto, devem ser abordadas algumas hipóteses controversas e debates acerca dos modelos e dos mecanismos dessas grandes glaciações. É importante destacar que um dos pilares para esses modelos é a configuração paleogeográfica, que deriva de análises de inclinação magnética para determinação de posição paleolatitudinal. Assim, existem quatro pontos de vista acerca desses mecanismos (postuladas sobre as glaciações Neoproterozóicas) em discussão atualmente, *Snowball Earth*, *Slushball Earth*, *Zipper-Rift Earth* e Alta Obliquidade (Fig. 4; Fairchild & Kennedy, 2007).

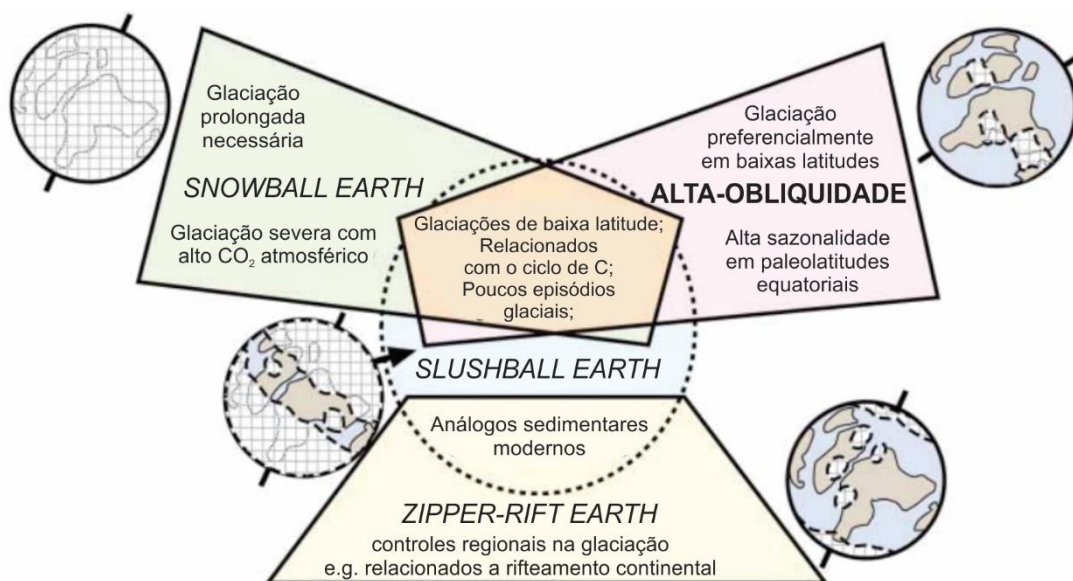


Fig. 4 – Diagrama ilustrando os quatro pontos de vista distintos acerca dos modelos e mecanismos de glaciação, com suas principais características (Fairchild & Kennedy, 2007).

A hipótese do *Snowball Earth* (Kirschvink, 1992; Hoffman *et al.*, 1998; Hoffman *et al.*, 2017) remete ao completo congelamento do planeta e é a ideia mais difundida. Postula-se, nessa hipótese, que o gatilho para a glaciação está ligado à uma configuração paleogeográfica atípica de concentrações de supercontinentes em latitudes médias a baixas (Kirschvink, 1992; Hoffman, 1998). Essa configuração levaria a uma perturbação nas taxas de albedo e a um aumento nas taxas de intemperismo nos trópicos, resultando em uma redução na temperatura da Terra (Kirschvink, 1992). Durante a glaciação, haveria um isolamento da litosfera/hidrosfera e da atmosfera por uma cobertura de gelo, impactando todo o ciclo hidrológico marinho e o ciclo biogeoquímico do carbono (Young, 2019). Devido às ações de vulcanismo ainda atuantes durante a glaciação, ocorreria uma lenta ascensão das taxas de CO₂ na atmosfera, com aumento do efeito estufa e, por fim, derretimento do gelo e retorno dos ciclos hidrológico e do carbono (Kirschvink, 1992).

A hipótese do *Slushball Earth* foi proposta por Hyde *et al.* (2000) e postula glaciação de grandes extensões, como o *Snowball Earth*, porém sem isolamento total do oceano e da atmosfera por cobertura de gelo. Uma das problemáticas apontadas para a hipótese *Snowball Earth* é um desenvolvimento biológico tão logo o final de uma grande glaciação (no Ediacarano; e.g., Pais *et al.*, 1999). No modelo *Slushball*, a abertura oceânica permitiria uma constância na permanência de vida (Hyde *et al.*, 2000).

A hipótese do *Zipper-Rift Earth* foi postulada por Eyles & Januszcak (2004) e consiste em uma glaciação tectonicamente induzida e localizada especificamente nas denominadas “ombreiras de rifts”. Os autores proponentes apontam as incertezas acerca os dados paleomagnéticos e das reconstruções paleogeográficas geradas a partir dos mesmos. Dessa forma,

indicam-se incertezas quanto à hipótese de glaciações atingindo baixas a médias latitudes e explicam as assinaturas geoquímicas e isotópicas das glaciações como parte do ciclo biogeoquímico e, principalmente, pela tectônica global e intensidade de atividade vulcânica.

A hipótese da Alta Obliquidade foi apresentada por Williams (1998; 2008) e remete à uma alta obliquidade orbital ($>54^\circ$) do planeta Terra no Precambriano como explicação para a ocorrência de glaciações em baixa latitudes. Dessa forma, as glaciações teriam atingido essas paleolatitudes devido à uma configuração orbital diferenciada do planeta e não a uma grande extensão da própria glaciação. Uma problemática enfrentada por Williams é o mecanismo de variabilidade da obliquidade da Terra e, nesse sentido, trabalhos com simulação de modelos climáticos para o passado contradizem essa hipótese (e.g., Surgy & Laskar, 1997; Pais *et al.*, 1999; Donnadieu *et al.*, 2002; Levrard & Laskar, 2003).

Analizando essas quatro vertentes apresentadas acerca dos mecanismos e estilos de glaciações, é possível perceber os grandes desafios que cercam esse debate, o timing dos eventos e a incerteza nas medidas paleomagnéticas e, portanto, na precisão das configurações paleogeográficas propostas (e.g., Meredith *et al.*, 2017). Deve-se ressaltar que o volume de dados paleomagnéticos disponíveis tem tendência de diminuição quanto maior o tempo retroativo (Gerya, 2014). Portanto, uma maior compreensão dos processos de aquisição de magnetização em formações ferríferas seria fundamental para uma tentativa de validação de dados paleomagnéticos oriundos dessas rochas acarretando em um aumento de volume de dados.

Dentre algumas problemáticas de registro magnético, tem-se que as estimativas de latitude, por análises paleomagnéticas, dependem da medida de inclinação magnética obtida no registro geológico (Kent & Irving, 2010; Roberts *et al.*, 2013). Nesse sentido, as rochas sedimentares tendem a apresentar uma variabilidade relacionada à essa inclinação (Kent & Irving, 2010), por efeito de processos de deposição (tamanho de grão, distribuição e forma), de diagênese e de bioturbação (Schmidt & Williams, 2013). Essas variabilidades estão sendo relacionados às anomalias de Deriva Polar Aparente (*apparent polar wander paths*; APWPs) e, com isso, atribuídos a imprecisões nas reconstruções paleogeográficas (Schmidt & Williams, 2013). Tem-se ainda, questões relacionadas aos processos de auto reversão magnética por oxidação de fases minerais ricas em ferro em baixas temperaturas, podendo gerar incertezas no registro magnético (Krasa *et al.*, 2005; Olivia-Urcia & Kontny, 2011; abordado no item 3.3). Mais ainda, há um debate acerca a intensidade do campo geomagnético ao longo do tempo geológico e a possibilidade de uma menor intensidade do mesmo no Precambriano quando comparado com registros recentes (Smirnov & Tarduno, 2005; Levashova *et al.*, 2021).

Portanto, a compreensão dos processos de aquisição de magnetização e de remagnetização, a quantificação de registros de magnetização, além da determinação de fatores de correção nos parâmetros magnéticos, em rochas associadas a essas perturbações climáticas são essenciais para a discussão da temática envolvendo o paleoclima do Precambriano.

CAPÍTULO 3

FORMAÇÕES FERRÍFERAS: GÊNESE, ALTERAÇÕES E MAGNETIZAÇÃO

3. FORMAÇÕES FERRÍFERAS: GÊNESE, ALTERAÇÕES E MAGNETIZAÇÃO

As formações ferríferas consistem em unidades sedimentares contendo $\geq 15\%$ de Fe, com intercalações de camadas milimétricas a centimétricas compostas por minerais de ferro e lâminas constituídas de quartzo, chert ou carbonato (James, 1954; Gross, 1980). Essa alternância foi denominada por Schad *et al.* (2019) como “tipo-varvito químico”, apesar de não haver correlação temporal de deposição anual (e.g., Bekker & Kovalick, 2020). As FFs são comumente classificadas em BIF (*banded iron formation*) e GIF (*granular iron formation*) por diferenças texturais e mineralógicas, onde o primeiro é composto por grãos primários muito finos com notável alternância de camadas enquanto os GIF apresentam textura granular com conotação de retrabalhamento sedimentar (Simonson & Goode, 1989; Bekker *et al.*, 2010).

Historicamente, dividem-se as FFs em tipo-Algoma e tipo-Lago Superior, em função de interpretação de ambiente deposicional, e tipo-Rapitan, associada a glaciações Neoproterozóicas (Gross, 1980; Bekker *et al.*, 2010; Konhauser *et al.*, 2017). Considera-se que as do tipo-Algoma têm uma relação genética com vulcanismo submarino e/ou centros de espalhamento oceânico e, por isso, possuem menor continuidade lateral do que as do tipo-Lago Superior, cujos extensos registros apontam deposição em ambiente plataformar a marinho proximal (e.g., Bekker *et al.*, 2010; Konhauser *et al.*, 2017). As FFs Neoproterozóicas do tipo-Rapitan são comumente associadas às bacias do tipo *rift* ou margens continentais reativadas e apresentam associação com facies sedimentares glaciais como diamictitos intercalados e *dropstones* ao longo das lâminas de ferro (Bekker & Kovalick, 2020).

A deposição de FFs é foco de contínuo debate acerca de fonte de ferro, mecanismos de oxidação e sedimento original (Kunzmann *et al.*, 2017; Konhauser *et al.*, 2017). Segundo Rasmussen *et al.* (2021), as FFs são rochas sedimentares com elevado nível de dificuldade para sua caracterização. Isso se deve à sua complexidade nas análises petrográficas, pela diminuta granulometria das suas fases cristalinas, além da sua natureza reativa e susceptibilidade às mudanças de estado redox (Rasmussen *et al.*, 2021). Ainda, devido à idade avançada, essas rochas apresentam, em sua maioria, processos pós-deposicionais complexos, por efeito de temperatura, pressão e percolação de fluidos, resultando em recristalizações, *overprints* e mudanças progressivas na mineralogia (Konhauser *et al.*, 2017; Rasmussen *et al.*, 2021).

Quanto às discussões acerca da fonte de ferro, um dos princípios para a ocorrência de FFs é a disponibilidade de Fe(II) no oceano primitivo, e acredita-se que o enriquecimento em metais é oriundo de vulcanismo submarino (Russel, 2018). No entanto, há hipóteses de fontes diferenciadas para disponibilidade de Fe(II), essas se baseiam na compreensão da interconexão dos sistemas geoquímicos e biológicos (Johnson *et al.*, 2008b) e o papel do metabolismo da vida primitiva no ciclo do ferro.

É importante ressaltar que a fotossíntese é um marco evolucionário da vida e foi iniciada de forma anoxigênica, resultando na oxidação de Fe(II) dissolvido no oceano (Equação 1; Johnson *et al.*, 2008b). Esse processo via bactéria é potencialmente crucial para deposição de FFs, antes da evolução para fotossíntese aeróbica (Halama *et al.*, 2016). A fotossíntese anoxigênica se apresenta como a reação a seguir (Halama *et al.*, 2016):



e, portanto, produz carbono orgânico e oxihidróxido de ferro (Fe³⁺), ambos essenciais para respirações heterotróficas como a redução dissimulatória de ferro (*dissimilatory iron reduction* - DIR) e a redução bacteriana de sulfato (*bacterial sulfate reduction* - BSR). Johnson *et al.* (2008b) discorrem que processos do tipo BSR, em análogos modernos, apresentam redução na produção de siderita e destruição de cristais de magnetita, ambas fases minerais em grande quantidade nas FFs arqueanas. Com isso, Johnson *et al.* (2008b) apontam que a redução bacteriana de sulfato deveria ser pouco presente em sedimentos arqueanos, possibilitando um sucesso do processo de DIR pela consequente falta de concorrência para os reagentes necessários.

Desta forma, aponta-se a disponibilidade de Fe(II)_{aq} no contexto marinho pré-cambriano como um dos produtos da redução dissimulada de ferro (DIR). Esse processo de respiração heterotrófica utiliza como reagentes os Fe(III)-oxihidróxidos previamente precipitados e matéria orgânica, ambos resultados da fotossíntese anoxigênica, e apresenta Fe(II)_{aq} como produto final, este com valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ fracionados biologicamente (Johnson *et al.*, 2008b; Li *et al.*, 2015). Essa hipótese é favorecida pelos negativos valores isotópicos em FFs ricas em magnetita, além de valores depletados de carbono orgânico (Halama *et al.*, 2016). O fracionamento isotópico de ferro, segundo Johnson *et al.* (2008a), remete à contribuição de atividade metabólica bacteriana no processamento desse ferro. Portanto, os autores sugerem que magnetitas com valores $\delta^{56}\text{Fe}$ negativos se formaram a partir de Fe(II) com valores isotópicos fracionados disponível no oceano, estes interligados com processos DIR. Essa relação é explorada na discussão de dados isotópicos de ferro para a FFs do Distrito de Urucum, no manuscrito apresentado no Capítulo 6.

O debate exposto acima engloba uma problemática acerca da matéria orgânica, que apesar de ausente (ou baixo conteúdo) nas FFs, é considerada um produto essencial na hipótese de contribuição biológica (e.g., Rasmussen *et al.*, 2021). A ausência de matéria orgânica na atual mineralogia das FFs é interpretada como indicativo de consumo completo dos reagentes (Li *et al.*, 2013a; Konhauser *et al.*, 2017). Johnson *et al.* (2008b) apontam coerência nessa fonte de disponibilidade de Fe(II) para o Arqueano, quando o processo oxidante (fotossíntese anaeróbica) era limitado, produzindo assim também limitadas quantidades de reagentes. Por outro lado, Rasmussen *et al.* (2021) questiona a ausência de evidências petrológicas desse processo.

Este capítulo foi desenvolvido no intuito de melhorar a compreensão do ciclo biogeoquímico do ferro, da natureza do mineral original das FFs (item 3.1), além de analisar seus principais minerais e seus processos de formação (com enfoque nos minerais diagenético ou na interface sedimento-água; item 3.2). Por fim, discute-se o comportamento magnético, o tamanho dos grãos potencialmente portadores de magnetização e os tipos de magnetização associados a eles, dentro da variedade mineralógica das FFs (item 3.3).

3.1. Hipóteses para mineral precursor das FFs

As FFs são compostas por uma estimativa de 40 a 50% de sílica e 20 a 40% de fases ricas em ferro (Li *et al.*, 2017). De acordo com Konhauser *et al.* (2017), sua mineralogia é composta principalmente por quartzo microcristalino (chert, SiO_2), magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), minerais siliclásticos ricos em Fe como stilpnomelano, minnesotaita, greenalita e riebeckita e minerais carbonáticos como siderita (FeCO_3), anquerita, calcita e dolomita. Entretanto, a maioria dos minerais observados são resultados de alterações pós-deposicionais em condições diagenéticas ou metamórficas (Bekker & Kovalick, 2020). Portanto, no que tange a natureza do sedimento original, existem algumas hipóteses a serem discutidas a seguir.

Inicialmente, se entendia como minerais precursores das FFs a hematita e a magnetita. A hematita como mineral precursor ganhou maior visibilidade e credibilidade devido às evidências petrográficas como esferoides hematíticos similares à análogos modernos em locais hidrotermais na Ilha de Milos (Grécia; Chi Fru *et al.*, 2013 in Konhauser *et al.*, 2017) e no Mar Vermelho (Taitel-Goldman & Singer, 2002 in Konhauser *et al.* 2017). Entretanto, esses esferoides hematíticos foram, posteriormente, classificados como transformações diagenéticas de partículas de Fe (III)-oxihidróxido (Konhauser *et al.*, 2017) ou de silicatos de Fe (Rasmussen *et al.*, 2021). A hipótese da hematita como mineral precursor se baseou também na observação de finas partículas de hematita dispersas em chert, porém ambos trabalhos de Sun *et al.* (2015) e Rasmussen *et al.* (2021) apontaram, por análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Difração de Elétrons em Área Seleccionada (SAED), que essas partículas são, provavelmente, resultado de um processo de desidratação de um mineral precursor de Fe(III)-oxihidróxido. Dessa forma, embora haja evidências de hematita primária em alguns casos isolados, a hematita é apontada tipicamente como uma fase secundária (Konhauser *et al.*, 2017).

A hipótese de sedimento original mais bem aceita é a de Fe(III)-oxihidróxido, como a feridrita ($\text{Fe}(\text{OH})_3$; e.g., Konhauser *et al.*, 2017). Esse mineral precursor seria precipitado da água do mar via oxidação do Fe(II) dissolvido no oceano primitivo ferruginoso, baseado em análogos modernos de ambientes ferruginosos (Li *et al.*, 2017; Bekker & Kovalick, 2020). Para tal hipótese, levanta-se a discussão acerca dos mecanismos de oxidação na Terra primitiva pré-GOE,

certamente distintos dos atuais devido à ausência (ou quase ausência) de oxigênio na atmosfera (Swanner *et al.*, 2020), cuja concentração de O₂ pode ser estimada por modelos de balanço redox em aproximadamente 1% do que se observa na Terra atual (Kasting, 2013). A transformação de Fe(II) para Fe(III), e vice-versa, apresenta modelos químicos bióticos e abióticos (Konhauser *et al.*, 2011). Os modelos abióticos estão associados a foto-oxidação via radiação UV (Nie *et al.*, 2017) ou ao direto reflexo da disponibilidade de O₂ nos oceanos, enquanto os bióticos consistem no envolvimento de atividade metabólica bacteriana, como fotoferrotrofia (Kunzmann *et al.*, 2017), redução bacteriana de sulfato (BSR) ou redução dissimulatória de ferro (DIR; Johnson *et al.*, 2008b).

Percak-Dennett *et al.* (2011) apresenta uma hipótese distinta para precipitado original das FFs, o Fe(III)-Si gel. Fundamentado em estudos experimentais, Peacak-Dennett *et al.* (2011) e Wu *et al.* (2012) apontam precipitação de Fe(III)-Si géis intimamente interligados em escala nanométrica, resultado da oxidação de Fe(II)_{aq} em presença de altas quantidades de sílica dissolvida (em torno de 1 a 2mM; Konhauser *et al.* 2017), ao em vez da precipitação de óxido de ferro, como a feridrita. A observação de valores fracionados de $\delta^{30}\text{Si}$ mais negativos em FFs do que em cherts do mesmo período, não associados às FFs, é apresentado como evidência dessa hipótese (Konhauser *et al.*, 2017). Essa variação isotópica entre litologias é sugerida como associada à efeitos de adsorção de Si na formação de Fe(III)-oxihidróxidos (Delstanche *et al.*, 2009). Este fracionamento isotópico de silício é apontado como abiótico (Zheng *et al.*, 2016), mas também podendo estar relacionado à redução microbial de Fe(III)-Si géis (Reddy *et al.*, 2016). Dessa forma, Reddy *et al.* (2016) sugere uma conexão entre FFs com valores mais negativos de $\delta^{30}\text{Si}$ sendo mais ricas em magnetita, cuja formação pode estar ligada a processos metabólicos bacterianos, em contraste com FFs ricas em hematita.

Recentemente, Rasmussen *et al.* (2021) sugeriu a greenalita como possível mineral precursor, apontando esta como o único mineral que engloba todos os critérios de fase primária determinada por LaBerge (1964). Este último postula que para ser considerado um mineral precursor, este deve ter granulometria fina, distribuição uniforme, textura particulada ou granular e associação às feições sedimentares primárias. A greenalita é um argilomineral 1:1 de fórmula $[\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, presente em tamanho nano, e de comum ocorrência como inclusões em camadas de chert, nas FFs (Rasmussen *et al.*, 2021). A preservação de nanopartículas de greenalita é facilitada pela imersão em camadas de chert, colaborando para a inércia química, inibindo reações entre greenalita e água de poro sedimentar, além de inibir compactação durante soterramento (Rasmussen *et al.*, 2021). A ausência de greenalita em camadas ricas em ferro nas FFs é explicada na recristalização e transformação desse mineral, devido ao contato entre partículas durante a compactação, pela falta de cimento de sílica para inibição (Rasmussen *et al.*, 2021).

As evidências da greenalita como mineral precursor se baseiam essencialmente em experimentos de simulação de nucleação desse mineral em análogos arqueanos (Tosca *et al.*,

2016; Tosca *et al.*, 2019) além das evidências petrográficas, sendo identificada em camadas de chert em diversas FFs Paleoproterozóicas (Rasmussen *et al.* 2021). Entretanto, apesar dessas evidências, essa hipótese apresenta algumas problemáticas. Konhauser *et al.* (2017) aponta que a sucessão examinada por Rasmussen *et al.* (2017) representa depósitos de chert de águas profundas distais e não FFs plataformais. Ainda, experimentos de Tosca *et al.* (2016) mostram precipitação de greenalita em condições de pH entre 7.75 e 8.3, valores contrastantes com àqueles pensados para o oceano arqueano (Olson & Straub, 2016). No entanto, Konhauser *et al.* (2017) aponta que sistemas dominados por atividade metabólica DIR (*dissimulatory iron reduction*) poderiam apresentar pH condizentes com os adquiridos por Tosca *et al.* (2016) e que greenalita poderia, portanto, ser uma precipitação diagenética. Além disso, Robbins *et al.* (2019) apontam a improbabilidade de que o mineral precursor das FFs tenha valência de ferro reduzida (Fe^{+2}), como é o caso da greenalita, ao realizar simulações hidrogeológicas de oxidação de silicatos de Fe(II).

A *green rust* ou ferrugem verde, um sal de hidróxido ferroso-férrico, perfaz a última hipótese de mineral precursor a ser apresenta (Halevy *et al.*, 2017). Uma característica interessante desse sal é a metaestabilidade e a facilidade de transformação em outras fases, a depender das condições ambientais (e.g., Bekker & Kovalick, 2020). Experimentações de Halevy *et al.* (2017) e Tosca *et al.* (2018) indicaram precipitação de *green rust*, em ambiente simulando oceano arqueano, em condições anóxicas e também em condições de fluxo lento de O_2 . Após as experimentações de precipitação do sal, o mesmo se transforma em siderita, magnetita ou silicato de ferro, a depender da química do ambiente (Halevy *et al.*, 2017). Entretanto, não há nenhuma evidência petrográfica para confirmar essa hipótese (Rasmussen *et al.* 2021) e, mais, a premissa de *input* de Fe(III) para formação do *green rust* é considerada problemática e aumenta a complexidade química para essa hipótese de mineral precursor (Konhauser *et al.*, 2017).

Bekker & Kovalick (2020) apontam um aspecto interessante dos *green rust* para o paleoclima Precambriano, com implicações na adsorção de elementos traço, especialmente o níquel (Ni). Zegeye *et al.* (2012) indicam que a formação, biótica ou abiótica, de *green rust* realiza adsorção de níquel, um micronutriente importante para a metanogênese, sugerindo um controle na produção de metano no paleoambiente primitivo. Konhauser *et al.* (2009) discutem a conexão de formação de *green rust* com o declínio nas concentrações oceânicas de Ni ao longo do tempo, possivelmente limitando o processo de metanogênese, depletando a atmosfera de metano e, eventualmente, impulsionando a oxigenação da atmosfera terrestre.

Contudo, apesar das diversas hipóteses levantadas, não existe ainda consenso quanto ao sedimento original das FFs, pois nenhuma dessas aponta evidências irrefutáveis.

3.2. Formação de minerais principais de caráter pós-deposicional

A variedade mineral nas FFs reflete, essencialmente, transformações pós-deposicionais e/ou de interface sedimento-água (Konhauser *et al.*, 2017). Dessa forma, discute-se a seguir a formação de alguns de seus minerais principais.

Chert

A clássica definição de FFs apresenta essas como rochas constituídas de intercalação de camadas de ferro e sílica (James, 1954; Gross, 1980). Entretanto, apesar do considerável acervo de estudos acerca das FFs, a maioria desses focam na precipitação de ferro (Maliva *et al.*, 2005).

Segundo Maliva *et al.* (2005), o chert é definido como uma fase mineral diagenética precoce ou logo na interface sedimento-água, exibindo texturas de cimento (Rasmussen *et al.*, 2021). A baixa densidade de empacotamento de grãos de cherts relacionados às FFs é uma das evidências de cimentação de sílica diagenética precoce (Maliva *et al.*, 2005).

Na hipótese do precursor Fe(III)-Si gel, o chert seria resultado da desidratação diagenética (Konhauser *et al.*, 2017). Em outras hipóteses de mineral precursor, acredita-se haver co-precipitação de sílica coloidal com partículas de Fe (III)-oxihidróxidos, por exemplo a greenalita, e posterior transformação para chert via diagênese (Konhauser *et al.*, 2017). Ainda, na hipótese de precipitação alternada de ferro e sílica, esta alternância se pauta em oscilações de temperatura e pH no contexto oceânico, previamente simulado abioticamente (Zhu *et al.*, 2014) ou com contribuição biológica (Schad *et al.*, 2019; Posth *et al.*, 2008).

Magnetita

Segundo James (1954), a magnetita é a principal fase mineral das FFs. Sua origem, entretanto, está relacionada à diagênese e/ou metamorfismo, confirmado por abundantes evidências petrográficas (e.g., Konhauser *et al.*, 2017). A ocorrência de magnetita é registrada de diversas formas, segundo Bekker *et al.* (2010): 1) grãos disseminados, perturbando lâminas sedimentares; 2) bandas laminadas; 3) em veios e bandas discordantes; 4) preenchimento de clivagens e 5) grãos grossos em minérios de ferro.

A formação de magnetita, em estágios precoces, se vale da disponibilidade de Fe(II) no oceano e posterior reação com fases pré-existentes. Uma hipótese interessante para formação de magnetita na interface sedimento-água é a de Li *et al.* (2017). Essa, testada experimentalmente, consiste na reação de um Fe(III)-oxihidróxido precursor, a ferridrita, formada ao longo da coluna d'água, com o meio aquoso de oceano quente e rico em Fe(II)_{aq}. Essa hipótese se baseia na observação de que as FFs arqueanas apresentam maior quantidade de magnetita em sua composição, além de maior razão Fe(II)/Fe(III) e maior grau metamórfico, do que quando comparado com FFs Paleoproterozóicas e Neoproterozóicas (Gross, 1980; Klein, 2005). De

acordo com Li *et al.* (2017), essa quantidade de magnetita pode ser relacionada a temperatura ligeiramente maior do oceano Arqueano, entre 55 a 85°C, estimado por estudos isotópicos de O e Si (Knauth, 2005). O oceano, ao longo do tempo geológico, teve uma redução de temperatura e um aumento na oxigenação e, portanto, possivelmente houve cessamento desse mecanismo de formação de magnetita, após o Éon Arqueano (Li *et al.*, 2017).

As experimentações de Li *et al.* (2017) testaram a geração de magnetita e concluíram uma reação de $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ com ferridrita (formada via fotoferrotrofia biótica ou por síntese abiótica), em condições anaeróbicas, temperaturas em torno de 50°C e pH entre 7.5 e 9, formando magnetita via fase intermediária de *green rust*. Li *et al.* (2017) também discute as condições de pH e apontam que, apesar do oceano Arqueano ser estimado com pH ácido, o oceano profundo seria mais básico.

Nessa experimentação, há observação de formação de *green rust* via SEM e transformação dos agregados dessa fase mineral em cristais de magnetita (Li *et al.*, 2017). Segundo os autores, essas magnetitas iniciam a se formar em escala nanométrica e atingem granulometria de 15nm em poucas horas, confirmados por dados de XRD e espectroscopia de Mössbauer, que chegam até 200 nm com maior tempo de incubação. Experimentos com presença de oxigênio falharam na produção de *green rust* e, portanto, não houve precipitação de magnetita. Portanto, pode-se dizer que oxigênio inibe formação de *green rust* (Li *et al.*, 2017).

Há argumentações contrárias em relação à formação de magnetita via *green rust*, devido à ausência de feições de diagênese precoce em magnetitas das FFs arqueana do Grupo Hamersley (Austrália), por exemplo (Tosca *et al.*, 2019; Rasmussen *et al.*, 2021). Entretanto, essa hipótese é promissora e condizente com o paleoambiente antigo, o que nos leva a adotá-la como base para trabalhos do projeto de doutorado (item 4.2).

Hematita

A hematita foi inicialmente proposta como uma fase primária das FFs, porém esse mineral é, atualmente, interpretado como um produto de desidratação do Fe(III)-oxihidróxido precursor (ferridrita; Li *et al.*, 2017). Essa hipótese conta com evidências petrográficas (Rasmussen *et al.*, 2021), de TEM e SAED por Sun *et al.* (2015).

A hematita pode ocorrer como micro grânulos, lâminas de hematita cercada por magnetita ou como nanopartículas dispersas em lâminas de chert (Rasmussen *et al.*, 2021). Ainda, este mineral pode substituir a magnetita via oxidativa (com presença de oxigênio) ou independente de redox (reação de magnetita com H^+), aonde ambas reações geram magnetita, um registro da substituição de magnetita por hematita (Rasmussen *et al.*, 2021).

Carbonatos: siderita, calcita, dolomita e anquerita

Siderita é o carbonato mais comum em FFs, e inclui carbonatos das séries de solução sólida magnesita-siderita e dolomita-anquerita (Konhauser *et al.*, 2017). Inicialmente, a siderita

era interpretada como fase primária, porém há evidências petrográficas e isotópicas contrárias a essa interpretação (Konhauser *et al.*, 2017), além de evidências experimentais (Tosca *et al.*, 2019; Bekker & Kovalick, 2020). De acordo com a revisão de Konhauser *et al.* (2017), a siderita geralmente ocorre como cristais de formato romboédrico ou como camadas de agregados microcristalinos. Pequenos nódulos de siderita são também frequentes e exibem texturas de compactação, indicativo de que esses provavelmente se formam antes de soterramento profundo (Konhauser *et al.*, 2017).

Existem duas hipóteses para formação pós-deposicional de siderita, em que a primeira é interligada a processos metabólicos bacterianos de redução dissimulada de ferro (DIR), associados a remineralização de matéria orgânica (Konhauser *et al.*, 2017). Esta hipótese encontra evidências em análises conjuntas dos ciclos biogeoquímicos de C, Fe e S, incluindo isótopos de carbono depletados, apontando provável participação biológica, apontados por Johnson *et al.* (2008b). Por outro lado, a segunda hipótese se refere à formação de siderita por reação de hidróxidos de ferro de valência mista, como *green rust* (Halevy *et al.*, 2017; Rasmussen *et al.*, 2021) e se baseia em resultados de experimentação química e análises petrográficas de fases diagenéticas precoces, concentrada ao longo de superfícies de deposição (Rasmussen *et al.*, 2021).

Estudos experimentais de transformação de fases durante metamorfismo registram uma transformação de siderita em magnetita em condições de temperatura acima de 400°C e baixa fugacidade de oxigênio (Rasmussen *et al.*, 2021). Dessa forma, Rasmussen & Muhling (2018) indicam que essa decomposição termal de siderita pode ser responsável pela grande quantidade de magnetita na FF arqueana do Grupo Hamersley (Austrália).

3.3. Magnetização

As FFs são registros cruciais para a compreensão do paleoclima do Precambriano, mas além de se constituir um arquivo geoquímico e paleoambiental, essas rochas são também um arquivo paleomagnético, devido à sua mineralogia rica em ferro. Neste item, apresentam-se alguns conceitos básicos para a compreensão dos estudos de magnetismo de rocha (item 3.3.1) para então discussão da aquisição de magnetização em FFs (item 3.3.2). Textos mais completos acerca da fundamentação teórica apresentados a seguir podem ser encontrados em Dunlop & Özdemir (1997), Butler (1992), Liu *et al.*, (2012) e Tauxe (2018).

3.3.1. Magnetismo de rocha

A medição e descrição do campo geomagnético consistem nos tópicos mais antigos da geofísica. A geração do campo geomagnético envolve correntes de convecção do núcleo externo

líquido da Terra, composto principalmente por ferro e níquel (Butler, 1992). Esse movimento de convecção forma um dínamo magneto-hidrodinâmico, gerando assim o campo geomagnético (Merrill & McFadden, 2005). O campo magnético terrestre não é constante ao longo do tempo geológico, e essas mudanças temporais são denominadas variações seculares, podendo ser divididas em dois tipos, devido à sua contribuição periódica: variações no campo dipolar, com períodos longos, ou não-dipolar, com períodos curtos (Butler, 1992; Tauxe, 2018).

Em decorrência da existência desse campo geomagnético, a formação de específicas rochas e minerais apresentam possibilidade de registro do mesmo. Esse registro do campo geomagnético em um material é denominado magnetização (M) e pode ser explicado como a soma de momentos magnéticos (m) pelo volume (Dunlop & Özdemir, 1997),

$$M = \sum m/V \quad (2)$$

O momento magnético (m) remete à interação de cada par de cargas magnéticas e, quando se trata de magnetismo de rocha, seu significado remete ao registro de magnetização em nível atômico, por desemparelhamento de spins dentro de um orbital (Butler, 1992; Tauxe, 2018). A magnetização de um material também está relacionada à susceptibilidade magnética do material (κ) e sua interação com o campo magnético (H) (Butler, 1992),

$$M = \kappa H. \quad (3)$$

Simplificadamente, susceptibilidade magnética é uma medida adimensional que remete à facilidade do objeto de ser magnetizado ou não, dependente do material (Tauxe, 2018).

Todos os minerais apresentam propriedades magnéticas a depender da sua cristalografia e distribuição de elétrons, podendo variar em valores de susceptibilidade por ordens de magnitude (Liu *et al.*, 2012). Pode-se categorizar os efeitos de magnetismo mineral em três grandes grupos, os diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos (Dunlop & Özdemir, 1997).

O efeito diamagnético consiste na resposta de um material na aplicação de um campo magnético, relacionada à movimentação orbital dos elétrons. A magnetização induzida é pequena e antiparalela (oposta) ao campo magnético aplicado e, se esse é removido, a magnetização se reduz a zero. É importante destacar que todos os minerais são diamagnéticos, mas os valores de susceptibilidade diamagnética são muito baixos (Butler, 1992; Tauxe, 2018).

Materiais paramagnéticos contêm átomos com momentos magnéticos atômicos, isso é spins não-pareados, porém em camadas atômicas diferentes, e se caracterizam por adquirir magnetização induzida, quando aplicado um campo magnético. A magnetização, neste caso, é paralela ao campo aplicado e, da mesma forma que o diamagnetismo, quando o campo aplicado se reduz até zero, a magnetização também segue a zero. Diferente do diamagnetismo, esses

materiais são dependentes de temperatura, quanto maior temperatura, maior a dificuldade de interação dos spins não-pareados e, portanto, menor sua susceptibilidade magnética (Tauxe, 2018).

Os sólidos ferromagnéticos têm átomos com momentos magnéticos, spins não-pareados, com intensa interação dentro da mesma camada atômica. Essa interação produz magnetização que podem ter ordens de magnitude maiores do que os paramagnéticos, sob efeito do mesmo campo magnético induzido (Dunlop & Özdemir, 1997). Diferentemente das substâncias paramagnéticas e diamagnéticas, cuja magnetização é induzida e/ou temporária (magnetização M desaparece quando a indução magnética B é removida), as substâncias ferromagnéticas possuem a habilidade de gravar a direção de um campo magnético aplicado, sendo que, quando o campo é removido, a magnetização não retorna a zero, mas é registrada como magnetização remanente (Butler, 1992; Tauxe, 2018).

Em função do elemento de transição envolvido e da sua estrutura cristalina, as substâncias ferromagnéticas podem ter acoplamentos de troca distintos, paralelo (Fig. 5A), antiparalelo com magnetização resultante igual a zero (Fig. 5B) e antiparalelo com magnetização resultante diferente de zero (Fig. 5C) (Dunlop & Özdemir, 1997).

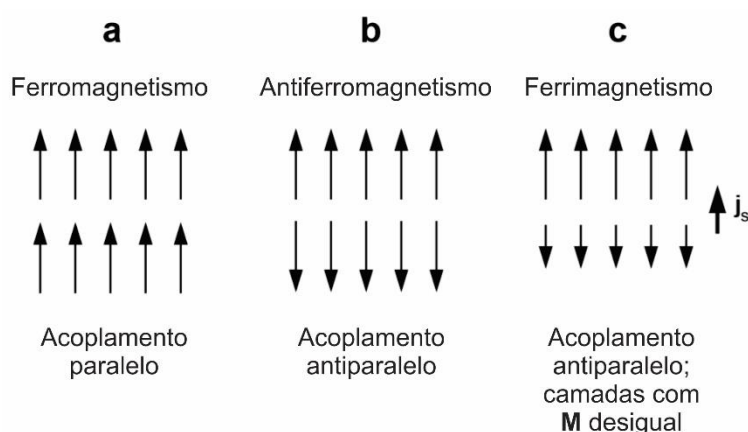


Fig. 5 – Tipos de acoplamentos de troca para substâncias ferromagnéticas: a) ferromagnetismo; b) antiferromagnetismo; c) ferrimagnetismo (Butler, 1992).

Dentre os minerais comumente encontrados nas FFs, descritos nos itens anteriores (itens 3.1 e 3.2; Tabela 1), os principais portadores magnéticos são a magnetita, com comportamento ferrimagnético (Dunlop & Özdemir, 1997), a hematita, antiferromagnética/ferromagnética parasítica (Dunlop & Özdemir, 1997), a ferridrita, com comportamento ferromagnético em temperatura ambiente (Pannalal *et al.*, 2005) e possivelmente a greenalita, apresentando camadas ferromagnéticas acopladas por interações antiferromagnéticas (Coey *et al.*, 1981).

Tabela 1 – Principais minerais na paragênese das FFs, se esses podem ser interpretados como minerais precursores ou secundários, as problemáticas relacionadas às hipóteses de minerais

precursores e suas características de magnetização mineral (diamagnética, paramagnética ou ferromagnética). ¹ Dunlop & Özdemir (1997); ² Coey *et al.* (1981); ³ Pannalal *et al.* (2005).

Fase mineral	Original ou secundário?	Problemática – Hipótese de fase precursora	Magnetização mineral
Ferridrita (Fe ₅ (HO) ₈ 4H ₂ O)	Hipótese de fase precursora	Concentração de Si no oceano arqueano poderia impedir precipitação de óxidos;	Em temperatura ambiente, comportamento ferromagnético, podendo ser interessante no estudo de diagênese precoce ³
Fe-Si gel	Hipótese de fase precursora	Qual seria o mecanismo para formação de bandamentos?	Informação não existente
Greenalita	Hipótese de fase precursora	Qual seria o mecanismo para formação de bandamentos? Condições de pH para formação; improbabilidade de fase de Fe(II) ser precursor;	Camadas ferromagnéticas acopladas por interações antiferromagnéticas ²
<i>Green-rust</i>	Hipótese de fase precursora	Sem evidências petrográficas. Necessidade de fonte de Fe(III)	Informação não existente
Hematita (Fe ₂ O ₃)	Secundária	Tipicamente secundária.	Antiferromagnética/ Ferromagnética parasita ¹
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	Secundária	Interface sedimento/água Diagenético/Metamórfico	Ferrimagnética ¹
Siderita (FeCO ₃)	Secundária	Diagenético	Paramagnética ¹
Chert (SiO ₂)	Secundária	Diagenético	Diamagnética ¹

Todos os minerais apresentam propriedades magnéticas e essas estão relacionadas com a cristalografia e a distribuição de elétrons, os spins pareados ou não-pareados e acoplamento e trocas, como já apresentado. Além dessas, outra característica imprescindível para determinação de magnetização de um mineral é o tamanho de grão.

Os comportamentos magnéticos possuem uma dependência intrínseca ao volume do grão observado. Essa dependência pode ser explicada pela energia magnetoestática e nos mecanismos naturais para a diminuição dessa energia. Segundo Dunlop & Özdemir (1997), observando um grão ferromagnético uniformemente magnetizado, tem-se que a energia magnetoestática é muito grande para materiais com alta magnetização (a energia magnetoestática é proporcional a magnetização ao quadrado). Com isso, a estratégia das partículas magnéticas para diminuição de energia consiste em rearranjos internos de magnetização em domínios magnéticos, pela redução de superfícies de carga e pela redistribuição dessas cargas (Dunlop & Özdemir, 1997). Conceitualmente, este rearranjo se refere às paredes de domínio, que consistem na região que

separa dois domínios dentro de um grão e estão relacionadas à interação de energia magnética e, essencialmente, à energia de troca de átomos adjacentes (Fig. 6; Dunlop & Özdemir, 1997). Com isso, se configura como uma rotação gradual de momentos atômicos magnéticos, em forma de onda (Fig. 6C; Dunlop & Özdemir, 1997).

Os grãos, a depender da granulometria, da forma e da temperatura, podem apresentar comportamentos de *single domain* (SD; Fig. 6A), isso é, ser magnetizados uniformemente e não possuem paredes de domínio, ou comportamento *multi domain* (MD, Fig. 6B), possuir resposta a um campo magnético aplicado diferentemente, havendo redução de magnetização resultante do grão em relação ao que seria se fosse SD, e apresentar paredes de domínio (Fig. 6C; Butler, 1992; Tauxe, 2018).

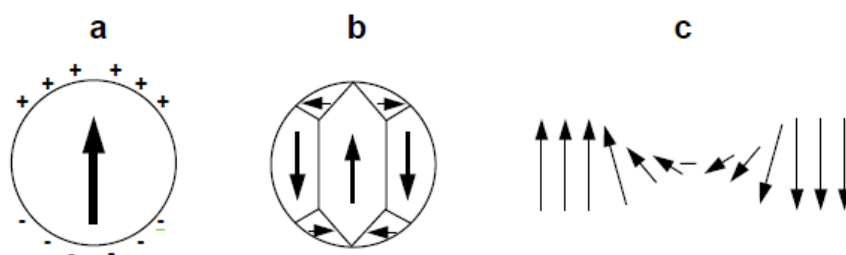


Fig. 6 – Grãos esquemáticos para apresentação do conceito de domínios e paredes de domínios, figura retirada de Butler (1992). a) Grão *single domain* e magnetização uniforme b) Grão *multi domain* com divisão em domínios internos c) Configuração esquemática da rotação gradual de momentos atômicos magnéticos em uma parede de domínio.

Existem ainda dois outros tipos de domínio magnético: os grãos *pseudo single-domains* (PSD), que consiste na transição entre os domínios SD e MD em que, segundo Dunlop (2002), poderia ser uma mistura de grãos MD e grãos SD metaestáveis; e os grãos superparamagnéticos, que tem granulometria muito fina e exibem comportamento instável, dominado por flutuações térmicas (Butler, 1992; Tauxe, 2018).

Tendo em vista que a configuração magnética em domínios é dependente da forma e do tamanho dos grãos e da temperatura, a Fig. 7 apresenta os campos de configuração para magnetita em 290°K, como exemplo desse comportamento. Segundo Dunlop & Özdemir (1997), a magnetita apresenta, aproximadamente, comportamento superparamagnético com grãos variando de tamanho entre 25 e 30nm, comportamento SD entre 50 e 84nm e comportamento MD entre 300 a 400nm, por exemplo.

O registro de magnetização e a facilidade de interpretação do magnetismo de rocha depende do tamanho do grão e consequentemente da configuração de domínio magnético do mesmo, além de considerações relacionadas à anisotropia de forma e magnetocristalina (Dunlop & Özdemir, 1997). Grãos *multi-domain* (MD) apresentam maior facilidade de mudança na magnetização remanente, por exposição por campos magnéticos ou flutuações térmicas, devido

às movimentações das paredes de domínio, enquanto a magnetização remanente nos grãos SD é mais estável e intensa (Austin *et al.*, 2014).

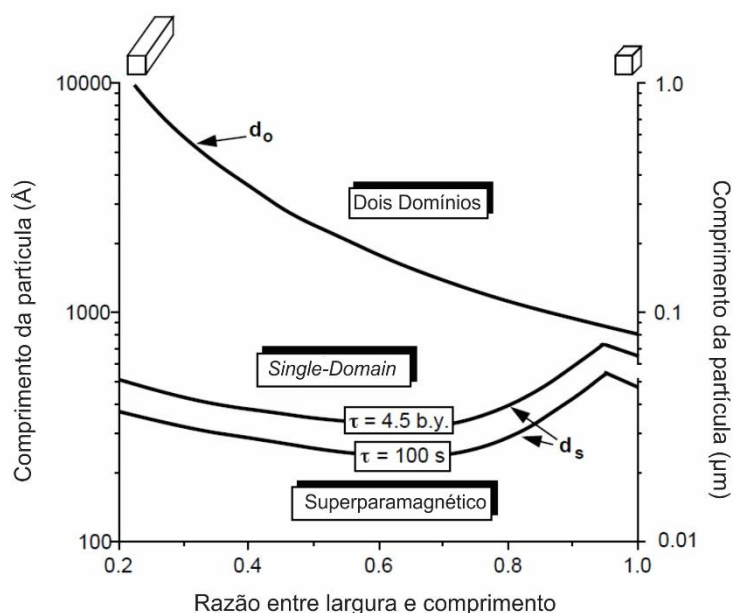


Fig. 7 – Granulometria e forma para configuração superparamagnética, SD e MD para magnetitas em 290°K (Butler, 1992).

Portanto, para as FFs, rochas de granulometria fina, se torna necessária a observação do tamanho dos grãos potenciais para o registro de magnetização. O estudo magnético em FFs tem como maior objetivo a identificação de uma fase primária ou de interface sedimento-água para obtenção de dados paleomagnéticos e, conseqüentemente, para realização de reconstruções paleogeográficas. Com isso, discute-se a seguir as fases minerais, primárias ou ao menos precoces, potencialmente portadoras magnéticas, suas granulometrias e prováveis comportamentos magnéticos.

A magnetita, principal portadora magnética das FFs, tem sua origem precoce possivelmente associada a reação de Fe(II) e ferridrita em contexto marinho arqueano (Li *et al.*, 2017), como já discutido no item 3.2. Estudos experimentais de Li *et al.* (2017) concluíram a formação de magnetitas de tamanhos *single domain* (SD), com formação inicial (em algumas horas) de magnetitas de 15nm e, progressivamente à maior incubação, chegando a tamanhos de até 200nm. Portanto, Li *et al.* (2017) registra que a reação de substrato de ferridrita, com Fe(II)_{aq}, em condições anóxicas e temperaturas em torno de 50°C, produziram magnetita de tamanho *single domain*, confirmado por SAED. É com base nessa postulação que abordamos o trabalho experimental neste projeto de doutorado (item 4.2).

Uma outra hipótese de formação de magnetita é a mineralização biologicamente induzida (BIM), a precipitação bioinduzida de magnetita (Abrajevitch *et al.*, 2016). Até recentemente, era

consenso de que a formação de magnetita via BIM em laboratório produzia grãos com diâmetros menores que 20nm, constatando um grão de comportamento superparamagnético sem magnetização permanente (e.g., Abrajewitch *et al.*, 2016). No entanto, as experimentações desses autores indicaram formação de grãos de magnetitas com comportamento *single-domain* até *multi-domain*, com registro de magnetização remanente, a partir de processos metabólicos de bactérias redutoras de ferro em condições químicas, de temperatura e de incubação específicos.

A hematita, segundo Dunlop & Özdemir (1997), apresenta comportamento *single domain*, em 20°C entre os tamanhos de grãos entre 0.03µm e 15µm. A grande maioria das partículas de hematita potencialmente primárias, observadas em FFs, possuem tamanhos entre dezenas de nanômetros, e, portanto, comportamentos superparamagnéticos, sem registro de magnetização (Konhauser *et al.*, 2017). Ainda, a maioria dessas hematitas apresentam alguma evidência de formação por desidratação de uma fase Fe(III)-oxihidróxido precursora (Konhauser *et al.*, 2017). Entretanto, há registro de inclusões de hematita em chert entre 2-10µm nas FFs de Dales Gorge Member (Hamersley Group, Austrália; Trendall & Blockley, 1970; Konhauser *et al.*, 2017). Essas hematitas, nesses casos isolados, podem apresentar comportamento *single-domain* e registrar magnetização.

A ferridrita com granulometria entre 3 a 5nm apresenta aquisição de magnetização remanente que sugere fraco comportamento ferromagnético em temperaturas ambientes (Pannalal *et al.*, 2005). Esse possível comportamento de ferridritas nanométricas compactua com hipótese de mineral precursor de FFs (item 3.1; Konhauser *et al.*, 2017) e pode assinalar potenciais linhas de pesquisa nesse sentido. Posth *et al.* (2010) realizaram experimentações de formação de agregados minerais durante a fotossíntese anoxigênica via oxidação de Fe(II)_{aq}, como teorizado na hipótese de ferridrita precursora em via biótica, e indicam formação de agregados de tamanho <100µm compostos por ferridrita (pouco ordenada) e matéria orgânica.

A greenalita, preservada imersa nas bandas de chert, é identificada como partículas de comprimento entre 100 nm e 1000 nm e de largura entre 10nm e 100nm (Rasmussen *et al.*, 2021). A greenalita e o *green rust* representam hipóteses promissoras de mineral precursor das FFs, mas apesar disso, não há informações específicas sobre seus comportamentos magnéticos, compreendendo em uma lacuna de conhecimento.

3.3.2. Aquisição de magnetização

A magnetização remanente natural (NRM) das rochas consiste no registro do campo magnético terrestre, considerando os processos geológicos que podem ter influenciado esse registro, desde a formação (primária) até processos pós-deposicionais (Butler, 1992; Tauxe, 2018; Roberts *et al.*, 2013). Existem três formas principais de uma rocha registrar um campo magnético,

sendo elas: as magnetizações remanentes térmica, química e deposicional (Butler, 1992; Tauxe, 2018).

De forma térmica, a rocha pode adquirir magnetização termo remanente (TRM), produzida por resfriamento abaixo da temperatura de Curie/Néel, na presença de campo magnético. A TRM é a magnetização adquirida pela maioria das rochas ígneas, com estabilidade em temperaturas abaixo de 580° C, ao longo do tempo geológico após resfriamento (Butler, 1992; Tauxe, 2018).

A magnetização química remanente (CRM) consiste na magnetização de minerais ferromagnéticos formados abaixo da respectiva temperatura de bloqueio (Dunlop & Özdemir, 1997; Till & Nowaczyk, 2018). Esses envolvem minerais ferromagnéticos precipitados de uma solução ou minerais ferromagnéticos que foram formados pela alteração de fases precursoras (Till & Nowaczyk, 2018). Essa consiste na forma de aquisição de magnetização mais relevante para o estudo em FFs.

Um exemplo de processo de CRM é a oxidação de titanomagnetitas em baixa temperaturas, originada a partir de alteração mineralógica com temperaturas desde ambientes até alteração hidrotermal. Essa oxidação produz maghemita por remoção de Fe^{+2} , gerando vacâncias na estrutura de espinélio, causando diminuição da magnetização de saturação (e.g., Olivia-Urcia & Kontny, 2011; Slotznick *et al.*, 2018). Observações por microscópio magnético mostram evidências que o processo de oxidação não só influencia temperatura de Curie e temperaturas de bloqueio, mas também configuração de domínios magnéticos (Krasa *et al.*, 2005).

A maghemitização em baixas temperaturas e a consequente aquisição de magnetização química remanente é relevante no estudo de FFs pela associação desse com processos de auto reversão magnética, que consiste em um dos desafios na interpretação de dados magnéticos (Krasa *et al.*, 2005; Olivia-Urcia & Kontny, 2011; Roperch *et al.*, 2012). Inicialmente, esse processo foi observado nos processos de aquisição de magnetização termo remanente (TRM) de forma antiparalela ao campo magnético aplicado, resultando no questionamento quanto aos registros de reversões de polaridade do campo geomagnético (Butler, 1992; Tauxe, 2018). Apesar de ter sido interpretado como um fenômeno raro, de ocorrência em partículas de titanohematita de composições intermediárias, entre Fe_2O_3 e FeTiO_3 , em rochas ígneas (Tauxe, 2018), a correlação da auto reversão com processos de oxidação de baixa temperatura (Krasa *et al.*, 2005) representa um desafio na interpretação de dados magnéticos em FFs.

A magnetização deposicional remanente (DRM) pode ser subdividida entre deposicional (DRM) e pós-deposicional (PDRM; Tauxe, 1993; Zhao *et al.*, 2016). Para aquisição de DRM, é importante considerar como as partículas magnéticas se realinham com o campo geomagnético (Roberts *et al.*, 2013) durante a deposição na coluna d'água, atentando-se a química do fluido (viscosidade, salinidade e pH) e floculação de partículas magnéticas com agregados argilosos (Fig. 8; Roberts *et al.*, 2013). Para análise de aquisição de PDRM, interpretam-se processos de

ocorrência na zona gel, entre a coluna d'água e a camada de sedimentos consolidados, como bioturbação, refloculação e compactação (Fig. 8; Tauxe & Yamazaki, 2007). A compactação e consequente redução de porosidade constitui um tema importante devido à potencial rotação induzida de grãos alongados para acomodação na superfície de deposição (Tauxe & Yamazaki, 2007). Todos esses fatores podem alterar a imobilização de momentos magnéticos e, portanto, o *lock-in* das partículas magnéticas (Roberts *et al.*, 2013). Esse mecanismo de magnetização ainda é pouco compreendido devido aos altos graus de complexidade e incertezas que envolvem os processos deposicionais, dificultando a modelagem laboratorial e computacional (Roberts & Winklhofer, 2004; Heslop, 2007; Zhao *et al.*, 2016). Portanto, essas considerações são fundamentais nos estudos magnético de rochas sedimentares e a abordagem desses fatores se torna imprescindível para o avanço do conhecimento científico.””

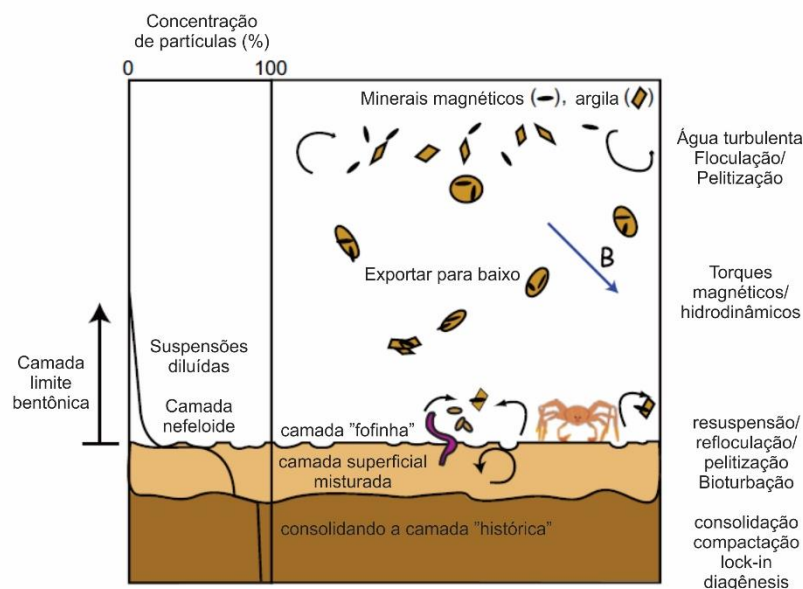


Fig. 8 – Desenho esquemático de partículas magnéticas (elipsóides pretos) na coluna d'água, desde à deposição, passando pela camada mista, também denominada como zona-gel, até a compactação. À esquerda, apontam-se os processos que podem contribuir para o registro magnético e à direita, a porcentagem de concentração de partículas (figura de Roberts *et al.*, 2013, modificado de Tauxe & Yamazaki, 2007).

Para a análise dos mecanismos de aquisição de magnetização em rochas sedimentares, como as FFs, deve-se atentar à gênese dessas rochas, à mineralogia precursora e aos processos pós deposicionais (Roberts, 2015). Devido à idade pré-cambriana e à mineralogia rica em ferro, as FFs tendem a ser reativas e sensíveis ao estado redox e apresentam histórias pós deposicionais complexas (Konhauser *et al.*, 2017), acarretando em processos de remagnetização (e.g., Huang *et*

al., 2019). Portanto, a primeira questão a ser levantada na análise de magnetização de FFs é o grau de alteração pós deposicional.

No caso das rochas sedimentares vermelhas ricas em hematita, as denominadas *red beds*, destacam-se a observação de mineralogia magnética como auxílio na percepção de possível remagnetização (e.g., Huang *et al.*, 2020). Uma grande quantidade de hematita autigênica e goethita em nanoescala é apontada, por Huang *et al.* (2020), como possivelmente relacionadas com processos pós-deposicionais, induzido por aquecimento e/ou circulação de fluido relacionado a magmatismo, acarretando uma remagnetização da rocha analisada. Especificamente para o Distrito de Urucum, os manuscritos apresentados nos Capítulos 6 e 7 investigam suas condições diagenéticas e estimam temperaturas atingidas, por mineralogia de argila e índices de Kübler.

A partir da apreciação do grau de alteração pós deposicional das rochas analisadas, uma questão a ser considerada é se a magnetização natural remanente (NRM) equivale à DRM/PDRM deposicional, à CRM primária ou à CRM secundária?

Todas as hipóteses de mineral precursor para as FFs convergem na gênese de forma química (ou bioquímica), podendo adquirir magnetização química remanente (CRM) primária. No entanto, a reatividade das fases minerais e a grande variedade mineralógica das FFs permite atingir um alto nível de complexidade em condições de diagênese precoce (e.g., Rasmussen *et al.*, 2021). Dessa forma, durante a diagênese, é possível observar reações de oxidação/redução, bioquímicas, reduções de sulfato, decomposição de matéria orgânica e autigênese de magnetita, como alguns exemplos, gerando uma aquisição de magnetização remanente química (CRM) secundária (e.g., Pérez-Cruz & Urrutia-Fucugauchi, 2017). Algumas reações de oxidação/redução em minerais potencialmente magnéticos comumente observadas em sedimentos ricos em ferro são: a transformação de feridrita em hematita (Jiang *et al.*, 2018), a formação de magnetita como transformação de goethita e hematita (Till & Nowaczyk, 2018), além da reação de maghemitização, como exemplificada previamente.

É importante ressaltar que, apesar de as FFs serem rochas essencialmente químicas, essas podem apresentar contribuição detrítica, por aporte continental (Konhauser *et al.*, 2017). Com isso, essas rochas podem manifestar DRM/PDRM além de CRM. Portanto, estudos de mineralogia magnética se tornam cruciais para distinção de DRM, CRM primária e secundária. Essa distinção, entre DRM/PDRM e CRM, em *red beds*, consiste em um tópico científico discutido (e.g., Swanson-Hysell *et al.*, 2019; Huang *et al.*, 2019; Butler, 1992) e que pode ser utilizado como base metodológico para o estudo de FFs. As *red beds* são essencialmente compostas por quartzo e hematita, e essa última pode ter origem detrítica ou autigênica, formados pela transformação de fases minerais pré-existent (e.g., Butler, 1992; Swanson-Hysell *et al.*, 2019). Abordagens de *multiproxy* envolvendo petrografia, espectroscopia de Mössbauer, magnetismo de rocha experimental e desmagnetização termal são propostas por Swanson-Hysell

et al. (2019) e Huang *et al.* (2019) para separação de gerações de hematitas distintas em tamanho de grão, temperatura de desbloqueio e comportamento magnético.

Outra forma de se abordar essa distinção de DRM/PDRM e CRM em rochas sedimentares com uma maior variedade mineralógica é com análises de anisotropia magnética, ou seja, o estudo das formas e orientações dos principais eixos do elipsoide analisado (e.g., Kodama & Dekkers, 2004; Li *et al.*, 2016). Kodama & Dekkers (2004) apontam diferenças nas anisotropias magnéticas provenientes de DRM/PDRM, tipicamente plano-paralela, e proveniente de CRM, não necessariamente plano-paralela. Dessa forma, Kodama & Dekkers (2004) apresentam resultados para essa questão (DRM/PDRM ou CRM) realizando um estudo isolado da anisotropia remanente de minerais ferrimagnéticos de baixa coercividade (magnetita) e de minerais antiferromagnéticos de alta coercividade (hematita), utilizando magnetização isothermal remanente (IRM) de alto campo.

Além dos processos químicos de transformação de fases minerais, deve-se atentar à processos físicos quanto ao registro de magnetização em rochas sedimentares, além daqueles apontados para a zona gel por Tauxe & Yamazaki (2007). O efeito de *inclination shallowing* consiste no registro de inclinação magnética remanente mais rasa que o campo magnético em que a rocha foi magnetizada (Li *et al.*, 2016) e é associada com processos de compactação em soterramento abaixo de certa profundidade (Li *et al.*, 2014; Roberts, 2015). Essa questão pode ser abordada com base na anisotropia magnética, como apresentado acima em Kodama & Dekkers (2004) ou por técnica de alongação/inclinação (E-I; Li *et al.*, 2016). Ambas abordagens são efetivas para identificação e formulação de parâmetros de correção, entretanto, deve-se estar ciente dos princípios e premissas relacionadas a cada uma delas para utilização em rochas sedimentares (Li *et al.*, 2016).

Portanto, de acordo com o objetivo do projeto inicialmente proposto, isso é, o estudo de mecanismos de aquisição de magnetização sedimentar, é necessário conduzir uma análise desde a gênese da rocha, considerando todos as contribuições químicas, físicas e biológicas, até transformações pós-deposicionais, como percolação de fluídos, diagênese, hidrotermalismo e metamorfismo. Dessa forma, somente após análise geológica de caracterização química e mineral, deposicional e pós-deposicional, é possível discutir e interpretar as análises magnéticas.

CAPÍTULO 4

MÉTODOS

4. MÉTODOS

Apresenta-se aqui uma síntese das metodologias utilizadas nos artigos dos capítulos 6, 7 e 8 e para obtenção de resultados preliminares da experimentação laboratorial do capítulo 5.

4.1. Petrografia

A caracterização petrográfica, em seção delgada, consistiu em descrições mineralógicas e texturais descritas em luz transmitida e refletida usando um microscópio petrográfico ZEISS no Laboratório de Difração de Raios-X da UnB (LARIX/UnB). Todas as seções delgadas foram preparadas no Instituto de Geociências da UNB e aponta-se a utilização de análises petrográficas nos artigos apresentados dos Capítulos 6 e 7.

4.2. Caracterização mineralógica e avaliação diagenética (DRX)

Para análise qualitativa mineralógica foram utilizadas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), em um difratômetro RIGAKU Ultima IV equipado com radiação CuK α , filtro de Ni, a 35 kV e 15 mA, com varredura de 5°/min. As fases minerais foram identificadas usando o Jade XRD 9.0 (*Materials Data*) com o PC-PDF (*Powder Diffraction File* - PDF para PC - ICDD). Todos esses procedimentos foram realizados no LARIX/UnB. A caracterização mineralógica por DRX foi utilizada tanto nos resultados preliminares da experimentação laboratorial do capítulo 5 quanto nos artigos apresentados nos capítulos 6 e 7.

O Índice de Kübler (KI) é uma medida da largura total em alta média (*full weight at high medium*; FWHM), do pico basal $d(00l)$ em torno de 10Å de illita (Kübler, 1964). Através desse índice, é possível indicar o estágio diagenético ao qual as rochas foram submetidas. Para isso, utilizam-se resultados do DRX para frações argilosas analisadas com uma velocidade reduzida de 0,5°/min na faixa entre 7 a 12 °2 θ . Em seguida, realizamos uma decomposição do pico ~10Å usando o software DecompXR, selecionando a contribuição diagenética para medida do KI. Essa mesma análise foi utilizada nos artigos apresentados dos capítulos 6 e 7.

4.3. Caracterização cristalográfica (EBSD)

A caracterização cristalográfica, textural e orientação, foi abordada por meio da técnica de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD). Esta foi realizada em uma seção delgada após polimento ultrafino, obtidos nas facilidades do Instituto de Geociências da UnB. A análise foi realizada no Instituto LACTED, na Universidade Federal do Paraná (UFPR). O microscópio

eletrônico de varredura utilizado foi o TESCAN MIRA3 FEG e os dados foram processados no software HKL CHANNEL 5, pelas plataformas TANGO e MAMBO. Essa análise foi realizada em colaboração com o Prof. Leonardo Evangelista Lagoeiro (UFPR).

4.4. Isótopos de ferro

As análises isotópicas de ferro foram realizadas no Laboratório de Geocronologia da UnB. A metodologia aplicada envolveu pulverização das amostras para posterior separação em alíquotas de 50mg. Procedeu-se com a dissolução química das mesmas, inicialmente por ataque de ácido acético, para eliminação de carbonatos e subsequente centrifuga e evaporação. A seguir, seguiu-se a dissolução com ácidos fluorídrico, nítrico e clorídrico. Após a digestão das amostras, seguiu-se com a fase de purificação do ferro por cromatografia iônica clássica. As amostras previamente digeridas foram pipetadas e transferidas para as colunas com resina, e em seguida dessa passagem, passou-se para evaporação e adição de ácido clorídrico e análise pelo espectrômetro de massa com plasma acoplado indutivamente Thermo-Finnigan Neptune. Entre cada análise, o material de referência internacional de isótopos de ferro (IRMM-14) foi analisado.

4.5. Caracterização magnética

Medições de magnetização a baixa temperatura foram realizadas para fins de reconhecimento de fases de transição entre diferentes frações magnéticas. Essas foram métodos de análises em dois resultados distintos apresentados na tese, no capítulo 6 e nos resultados preliminares da experimentação laboratorial do capítulo 5. No primeiro, duas configurações de medidas, *Field-Cooling* (FC) e *Zero-Field Cooling* (ZFC), foram executadas, em um Sistema de Medição de Propriedades Magnéticas XL (Quantum Design) no Instituto de Física da UnB, em colaboração com o Prof. José Antonio Huamaní Coaquira (IF/UnB). Essas medidas seguiram os procedimentos descritos por Callefo *et al.* (2019). Primeiramente, as amostras foram resfriadas a 10 K tanto em campo zero quanto em 5 T, respectivamente. Quando as amostras atingiram 10 K, um campo de 5 T foi aplicado e depois desligado para importar um RTSIRM e o MPMS foi reiniciado. As curvas FC/ZFC foram medidas durante o aquecimento em campo zero no modo de varredura a 5 K/min.

Nos resultados preliminares do capítulo 5, essas medidas de magnetização a baixa temperatura (FC/CZFC) foram executadas em um magnetômetro SQUID S700X-R (Cryogenic), do Laboratório de Fluidos Complexos do Instituto de Física da UnB, também com configurações similares às descritas por Callefo *et al.* (2019). Ainda, foram realizadas medidas de curva de histerese, ou seja, curvas de magnetização induzida em campo induzido, para obter a contribuição

das partículas magnéticas presentes na amostra. Essas análises foram realizadas em cooperação com o prof. Jérôme Depeyrot (IF/UnB) e seu grupo de pesquisa.

4.6. Aquisição de dados de susceptibilidade magnética e Fluorescência de Raios-X

O procedimento de medição de susceptibilidade magnética *in situ* e não destrutivo é rápido e de baixo custo e foi utilizada uma Sonda Portátil Multi-Parameter, Model MPP-EM2S+ (GDD Instrumentation, Canadá), do IG/UnB, em um testemunho de sondagem da mineração VETRIA. Esses dados foram utilizados como *proxy* cicloestratigráfico no artigo do capítulo 8, cujo espaçamento entre as medidas na seção escolhida foi a cada 3 cm, evitando fraturas e veios.

Foram realizadas também medidas de fluorescência de raios-X *in situ* e não-destrutivo utilizando um espectrômetro portátil de fluorescência de raios-X (XRF) (X Olympus DELTA - Innov-X Systems), no mesmo testemunho de sondagem e apresentadas no mesmo artigo. Esses dados foram aplicados como ferramenta para estudo paleoambiental, por observação de variações geoquímicas. O feixe de raios-X cobre um comprimento de cerca de 2 cm na sonda e realizamos as análises a cada 6 cm na seção entre 202,80 e 225,0 m e a cada 40 cm entre 225,0 e 238,0 m. Analisamos cada amostra 5 vezes em dois feixes (15 segundos para cada um).

4.7. Análise cicloestratigráfica

O conjunto de dados de susceptibilidade magnética (cuja forma de aquisição foi apontada na seção anterior) foi, inicialmente, transformado em log (para harmonizar as flutuações espectrais), interpolado linearmente, amostrado uniformemente a cada 3 cm e, em seguida, retirada a tendência linear (*linear detrended*). Dessa forma, procedeu-se com a análise cicloestratigráfica, conduzida usando o software Acycle, versão 2.4.1; Li *et al.*, 2019. O conjunto de dados de susceptibilidade magnética pré-branqueado foi submetido a uma análise espectral por meio de um estimador espectral de *multi-taper spectral estimator* (MTM; Thomson, 1982) em relação a um modelo nulo de ruído vermelho autoregressivo de primeira ordem robusto, com níveis de confiança médios, de 90%, 95%, 99% e 99,9%.

Com o objetivo de avaliar possíveis transiências e/ou persistências ligadas a frequências espectrais específicas registradas ao longo dos dados de susceptibilidade magnética, bem como identificar possíveis flutuações preliminares na taxa de acumulação sedimentar (SAR), analisamos o espectro evolutivo usando o método de Transformada Rápida de Fourier Evolutiva (eFFT; Weedon, 2003), com uma janela de execução de 700 cm e passo de 6 cm. Essa análise foi realizada em cooperação com o Prof. Daniel Ribeiro Franco (Observatório Nacional/MCTI) e seu grupo de pesquisa do Laboratório de Paleomagnetismo, Cicloestratigrafia e Mineralogia Magnética (LPC2M/ON).

CAPÍTULO 5

EXPERIMENTAÇÕES LABORATORIAIS DE DEPOSIÇÃO E MAGNETIZAÇÃO

5. EXPERIMENTAÇÕES LABORATORIAIS DE DEPOSIÇÃO E MAGNETIZAÇÃO

Um dos objetivos do projeto de doutorado foi realizar modelos sintéticos de precipitação e magnetização por meio de experimentação laboratorial. Foram propostas duas experimentações laboratoriais, um sistema físico-geoquímico de deposição de formação ferrífera e uma simulação de formação de magnetita em contexto de oceano arqueano. Através desses experimentos, pretendeu-se analisar mecanismos de aquisição de magnetização em formações ferríferas, especificamente o registro do *lock-in* magnético, em contexto de interface sedimento-água do oceano arqueano, com mudanças de direção de campo magnético induzido, além de abordar a contribuição biogênica, ou ausência da mesma, nos mecanismos de precipitação de ferro e sílica.

5.1. Sistema físico-geoquímico de deposição de formação ferrífera

A experimentação inicialmente proposta consiste em um sistema físico-geoquímico de deposição de FFs, com base nas simulações experimentais de Zhu *et al.* (2014) Essa simulação é dividida em duas partes, a primeira consiste em uma simulação de lixiviação/intemperismo de rocha basáltica em ambiente rico em CO₂ e a segunda parte se refere à precipitação da solução obtida em forma de camadas alternadas de ferro e sílica, simulando condições oceânicas com oscilação de temperatura entre 5°C e 30°C.

A primeira etapa da experimentação de Zhu *et al.* (2014) se baseia no desenvolvimento do cenário de lixiviação de basalto em ciclo de vapor-água com controle de pH realizado pela entrada regulada de CO₂ no sistema (Fig. 9A). O aparato utilizado para simular esse ciclo de lixiviação é composto por um sistema aberto de vidraria e um elemento aquecedor (Fig. 9A). Segundo Zhu *et al.* (2014), esse processo tem duração aproximada de três meses e apresenta, como produto final, uma solução de basalto lixiviado.

Para a melhor realização dessa etapa, foram propostas modificações no aparato de Zhu *et al.* (2014), ilustrado na Fig. 9B. A vidraria modificada, juntamente com a manta aquecedora para balões volumétricos, se encontra disponível no LEMAG/UnB (Laboratório de Estudos Magnéticos), coordenado pelo Prof. Elder Yokoyama. Esta vidraria é composta, em sua base, por um balão volumétrico de fundo redondo (1000ml), que será posicionado sobre uma manta aquecedora para balões. Dentro deste balão volumétrico, será adicionado água destilada para fervura na manta aquecedora, compondo o ciclo de evaporação-condensação do sistema. Posicionada acima do balão volumétrico, foi confeccionada uma coluna de vidro especial, de diâmetro 45mm e comprimento total 25 cm, com uma placa sinterizada porosa G2. Acima dessa coluna, é posicionado um condensador Allihn, como ilustrado na Fig. 9B.

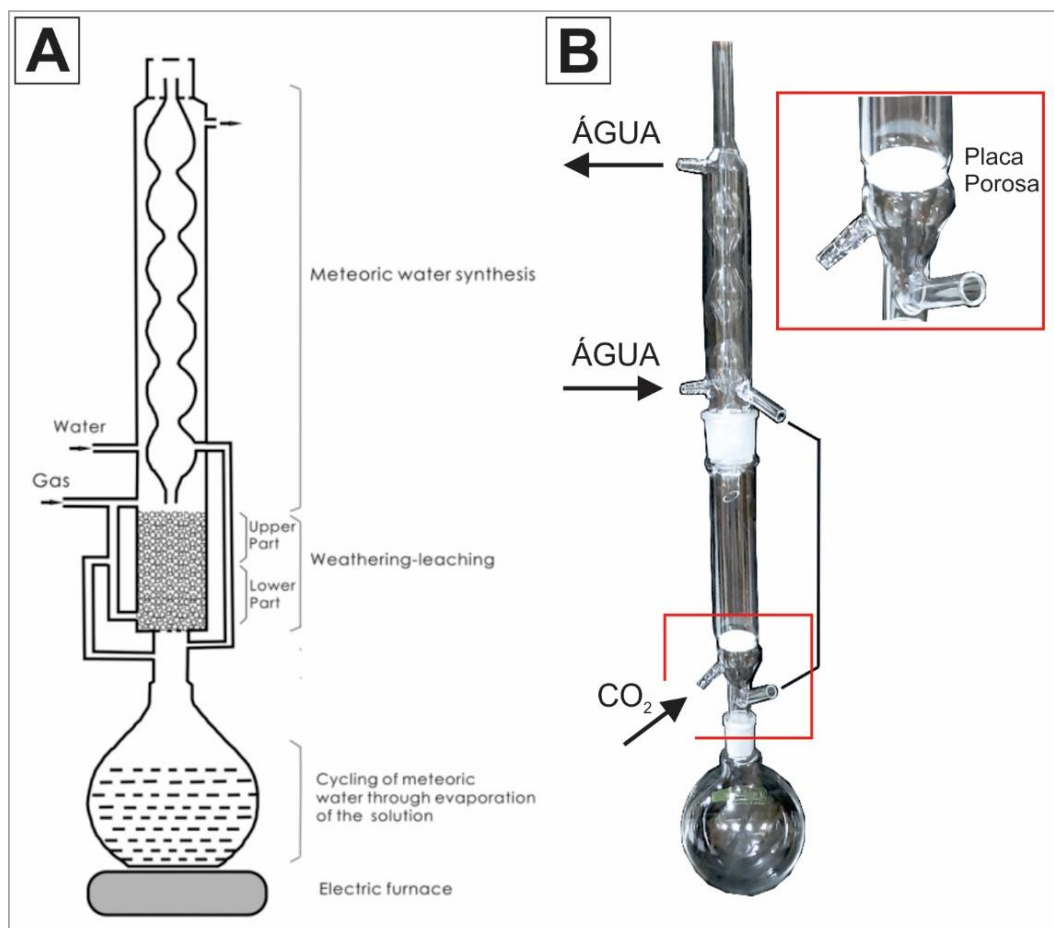


Fig. 9 – Aparato do experimento A. Esquema ilustrativo de Zhu *et al.* (2014) para o sistema de intemperismo-lixiviação. B. Vidraria modificada para realização da experimentação. O retângulo vermelho indica o local da placa porosa G2, aonde, acima dessa, será colocada a amostra a ser processada.

A segunda parte da experimentação de Zhu *et al.* (2014) se refere à precipitação de bandas de sílica e ferro a partir da solução adquirida na primeira etapa. É importante destacar que a deposição, na experimentação de Zhu *et al.* (2014), é controlada por variações de temperatura e pH, baseado nos estudos de Posth *et al.* (2008). De acordo com esses autores, o mecanismo para alternância de bandas ricas em sílica e em ferro das FFs estão interligadas às flutuações naturais de temperatura do oceano primitivo. Ainda, Posth *et al.* (2008) aponta que o metabolismo de micróbios oxidantes de ferro também está relacionado à essas variações termais, cuja máxima taxa de formação de Fe(III) se apresenta entre 20 a 25°C. Apesar desta referência e de outros experimentos apontando a contribuição biológica para gênese das formações ferríferas (e.g., Schad *et al.*, 2019), o modelo de Zhu *et al.* (2014) não envolve vias bióticas.

O aparato de Zhu *et al.* (2014) para a segunda etapa da experimentação consiste em um sistema de gotejamento da solução obtida pela primeira etapa, em um tubo de ensaio de dimensões de 1m x 2cm (Fig. 10A). Esse tubo possui um elemento aquecedor em forma de anel posicionado

a 10 cm acima do nível de água. Há, ainda, monitoramento de pH e, quando necessário para correção, adiciona-se NaOH diluído e um elemento agitador. Dessa forma, planejou-se a realização da precipitação das bandas alternadas dentro de uma geladeira modificada, para controle de temperatura (5°C a 30°C). A precipitação será executada em tubo de acrílico de 50mL e o gotejamento da solução de basalto lixiviado será efetivado por uma bureta graduada com torneira de vidro (100ml), todos esses itens já adquiridos. Quanto ao sistema aquecedor, idealizamos a realização da precipitação em banho maria, com controle de temperatura constante. As modificações da geladeira incluem a fixação de uma gaiola de Helmholtz na sua parte interna, para controle de campo magnético. Este campo magnético sintético contará com alternância controlada sistematicamente para posterior análise do mecanismo de aquisição magnética e determinação do *lock-in* magnético.

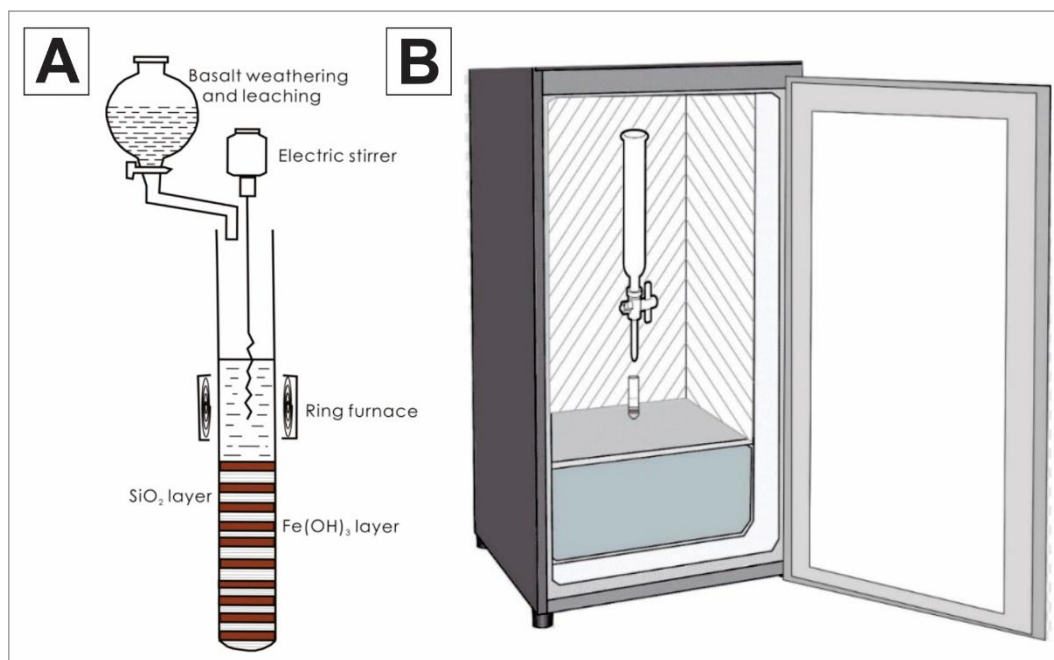


Fig. 10 – Aparato de deposição de bandas alternadas de óxido de ferro e sílica. A. Esquema ilustrativo do experimento de Zhu *et al.* (2014). B. Esquema ilustrativo do processo de deposição deste projeto.

Este trabalho laboratorial foi planejado e foram realizadas quase todas as devidas aquisições para ambas partes do experimento (manta aquecedora, tubos e buretas), além de modificações de vidraria e compra de gases para seus procedimentos. Todo o material adquirido se encontra disponível no LEMAG/UnB. Entretanto, devido ao longo tempo de experimentação (> 6 meses de forma contínua) e à ocorrência da pandemia de COVID-19, não foi possível executá-lo ao longo do prazo do doutorado.

5.2. Simulação de formação de magnetita em contexto de oceano arqueano

Li *et al.* (2017) realizou testes experimentais para formação precoce de magnetita no contexto arqueano (item 3.2), seguindo a hipótese de reação entre um composto aquoso simulado de água do mar quente ($\sim 50^{\circ}\text{C}$) e rico em $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ e um Fe(III) -oxihidróxido precursor, como a ferrihidrita. Esses experimentos foram realizados em tubos selados, previamente borbulhados com N_2 100% por 20 min à temperatura ambiente para remover O_2 e certificar condições anaeróbicas. A temperatura média da experimentação é de 50°C e pH entre 7.5 e 9. Como produto final da reação ferrihidrita + $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$, tem-se a magnetita via fase intermediária de *green rust*. Interessante ressaltar, como previamente explanado nos itens 3.2 e 3.3, que essa experimentação tem como resultado, em alguns dias, a formação de magnetitas de tamanho entre 15nm e 200nm, a depender do tempo de incubação. Dessa forma, há produção de magnetitas de tamanho *single domain*, cuja magnetização pode ser registrada e analisada.

Essa experimentação foi realizada em fevereiro/2022 no Laboratório de Geoquímica e Água da UnB (LAGEQ/UNB). Inicialmente, foram sintetizados dois tipos de ferrihidritas: *2-line ferrihydrite* (Fhy-2L) e *6-line ferrihydrite* (Fhy-6L), segundo as metodologias de Schwertmann & Cornell (2000), neutralizando 0.2 M de solução de cloreto férrico com 1 M NaOH em um pH em torno de 7.5 (Fig. 11). Essas sínteses foram analisadas por difração de raios-X (DRX) no LDRX/UnB para confirmação da ausência de planos cristalinos provenientes de cristalizações indesejadas. Utilizou-se um difratômetro RIGAKU Ultima IV, com tubo de Cu e filtro de Ni em 35kV e 15 mA, com velocidade de varredura de $5^{\circ}/\text{min}$, passo de $0,05^{\circ}$ no intervalo 2θ de 2° a 80° .



Fig. 11 – Registros da síntese de ferrihidrita (Fhy-2L) sintetizada de acordo com a metodologia de Schwertmann & Cornell (2000).

Obtivemos resultados condizentes com a síntese de ferridrita 2L, com dois picos muito largos, um claramente observável em torno de $30^\circ 2\theta$ e outro mais incipiente em torno de $60^\circ 2\theta$ (Fig. 12; Schwertmann & Cornell, 2000). Para a síntese da ferridrita 6L, os resultados de DRX foram menos claros, mas ainda com bons indicativos, com pico em torno de $35^\circ 2\theta$ e outros mais incipientes em torno de $62-64^\circ 2\theta$ (Fig. 12; Schwertmann & Cornell, 2000).

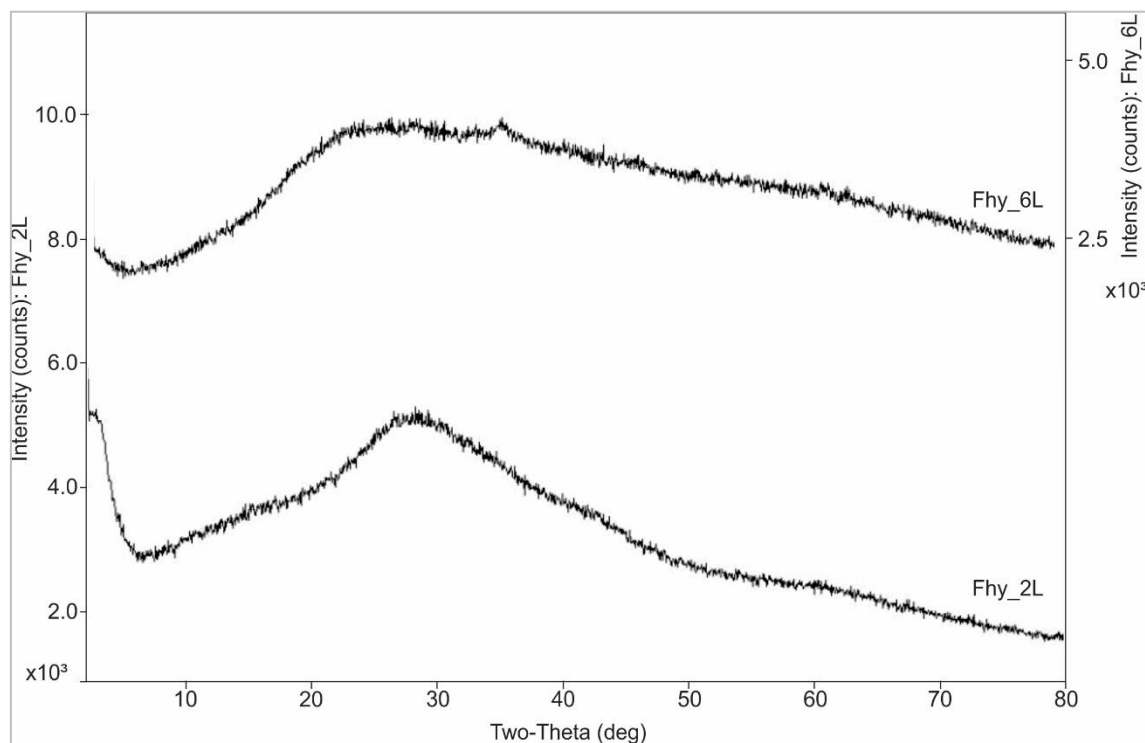


Fig. 12 – Resultado da análise de difração de raios-X das ferridritas 2L e 6L sintetizadas.

Após a síntese de ferridrita, foi dado seguimento à experimentação de acordo com a metodologia apresentada por Li *et al.* (2017). Elaborou-se uma mistura de 10mg de ferridrita sintetizada com 10mL de 0.05 M HEPES (2-[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazine]ethanesulfonic acid), individualmente em potes de vidro (com fechamento hermético), verificando o pH para estabilização entre 7.5 a 8. Foram organizados potes para retirada individual após períodos pré-determinados, sendo esses: 30 min, 1h30min, 24h, 48h, 72h, 96h e 120h.

Após essa mistura, os tubos, ainda abertos, foram levados à gloove box (Fig. 13). Com a gloove box devidamente fechada, foi realizada o vácuo interno e liberação de fluxo incipiente de N_2 . Em seguida, um fluxo de N_2 foi borbulhado por 20 min em cada pote contendo a mistura, para certificação de remoção de O_2 e, novo vácuo da gloove box foi estabelecido com subsequente instalação de fluxo de N_2 . Já com a atmosfera controlada internamente à gloove box, foi adicionado 1mL de Sal de Mohr (sulfato amônico de FeII), seguido pelo fechamento dos tubos hermeticamente (Fig. 14) e disposição dos mesmos em sistema de banho maria, com chapa aquecedora e temperatura controlada em torno de $50^\circ C$ (intervalo entre 45 e $55^\circ C$; Fig. 15).



Fig. 13 – Gloove box utilizada para realização do experimento, com controle de atmosfera (cilindro de N₂), nas dependências do LAGEQ/UnB.



Fig. 14 – Potes de vidro hermeticamente fechados contendo mistura de ferridrita sintética com HEPES e sulfato amônico de ferro (II).

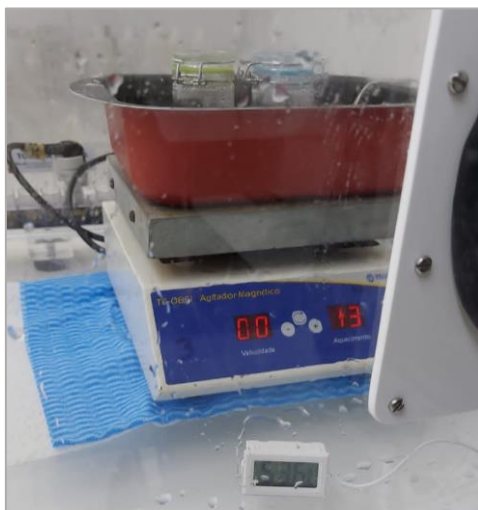


Fig. 15 - Potes de vidro hermeticamente fechados contendo a mistura, em banho maria, dentro da gloove box, com temperatura controlada em torno de 50°C (note visor do termômetro em 53.6°C).

Essa experimentação foi contínua durante 5 dias e alíquotas foram retiradas de acordo com os horários de 30 min, 1h30min, 24h, 48h, 72h, 96h e 120h. Ressalta-se que foram preparados potes individuais para todos esses horários para ferridritas 2L, enquanto para ferridritas 6L, foram preparados potes somente para os horários de 1h30min, 96h e 120h. Essas alíquotas foram

separadas ainda dentro da gloovebox, para evitar contaminação de O₂, a partir da abertura dos potes (específicos para cada hora de amostragem) e por pipetagem do líquido para transferência para tubos do tipo Eppendorf (Fig. 16). Essas alíquotas foram, em seguida, colocadas no congelador, para certificação de inibição de reações. Após cada retirada, foi realizado sistematicamente o vácuo da gloovebox seguido pela instauração do fluxo de N₂.

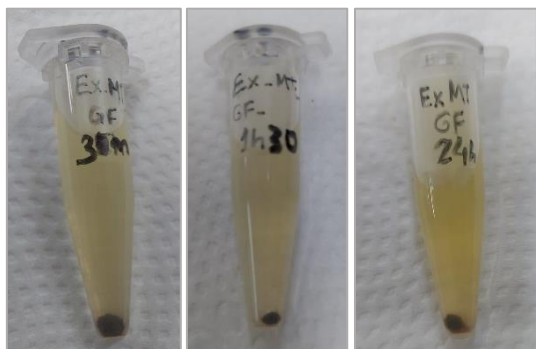


Fig. 16 – Alíquotas retiradas no início do experimento (ferridrita 2L: 30min, 1h30min e 24h).

Desde a primeira amostragem, para 30min de experimentação utilizando a ferridrita 2L, pôde-se observar a presença de magnetita em pequenas quantidades, por aproximação de ímã. Essa presença de material magnético (observável visualmente) foi aumentando gradualmente com o tempo de experimentação. Para ferridritas 6L, não observamos magnetismo na alíquota de 1h30min, no entanto, notamos presença de material magnético a partir da alíquota de 96h.

Essa experimentação teve como objetivo a análise das fases minerais geradas nessa simulação, por coleta em tempos pré-definidos ao longo dos 5 dias de experimento. As fases e reações esperadas para análise são: 1) Reação ferridrita + Fe (II) -> *green rust* (sal); 2) Dissolução de *green rust* e formação de magnetita e 3) Evolução da magnetita para tamanhos *single domain*. As análises programadas foram: Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) acoplado com as técnicas espectroscópicas de dispersão de energia característica de raios -X (EDS) e análises magnéticas para identificação de comportamento magnético das fases minerais (histerese e FC/ZFC).

Apesar do experimento ter ocorrido com sucesso, com observação da formação de material magnético visível e comportamental, por ímã, conforme o esperado, tivemos um problema quanto ao armazenamento (congelamento) das alíquotas amostradas. Equivocadamente, as alíquotas foram retiradas da condição de congelamento e realocadas em refrigeração com mais altas temperaturas e, portanto, perdeu-se a certificação de inibição de reação de todas as alíquotas separadas para realização das análises TEM e de maioria das alíquotas separadas para análises magnéticas. Portanto, há necessidade de refazer o experimento para certificar a qualidade dos resultados obtidos.

Entretanto, obtivemos alguns resultados preliminares de análises magnéticas. Realizamos medidas de curva de histerese (curvas de magnetização induzida em campo induzido) para obter a contribuição das partículas magnéticas presentes na amostra. Mais, realizamos também medidas de magnetização de baixa temperatura, para reconhecer transições de fases entre as frações magnéticas, especificamente esperávamos observar a transição de Verwey da magnetita (~122K; Dunlop & Özdemir, 1997). Essas medidas foram realizadas em duas configurações distintas: *Field-Cooling* (FC) e *Zero-Field Cooling* (ZFC) em magnetômetro SQUID S700X-R (Cryogenic) do Laboratório de Fluidos Complexos do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

Pelas curvas de histerese, nas alíquotas de 120h (Fig. 17A) e 96h (Fig. 17B) de precursor ferridrita-2L, observamos um comportamento de alta coercividade, onde a energia magnética total é balanceada pela energia térmica (e.g., Tauxe, 2018; Liu *et al.*, 2012).

As análises ZFC/FC das alíquotas de 96h (Fig. 18A), 120h (Fig. 18B), do precursor ferridrita-2L, e alíquota de 120h (Fig. 18C), do precursor ferridrita-6L, não apresentam a transição de Verwey em torno de 120 K, como esperado. Realizando as derivadas (curvas à direita, da Fig. 18), indicamos uma perturbação incipiente do sinal em torno de 20-25K. Dessa forma, pelas análises preliminares, sugerimos o sucesso na formação de magnetita, entretanto de tamanho menor do que o esperado, confirmado pela ausência de transição de Verwey. Portanto, além da problemática de armazenamento das alíquotas, acreditamos que o tempo de experimentação ainda não foi suficiente para gerar magnetitas de tamanho *single-domain* e, dessa forma, apontamos um aumento no tempo de experimentação para próximas realizações do mesmo.

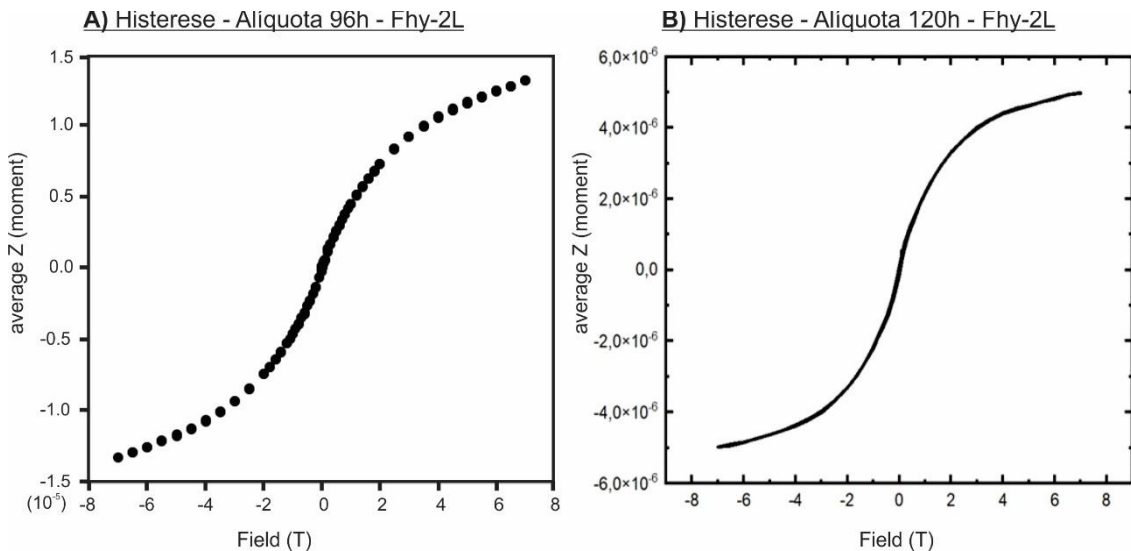


Fig. 17 – Curvas de histerese. A) Alíquota de 96h; B) Alíquota de 120h. Ambas realizadas com o precursor de ferridrita 2L.

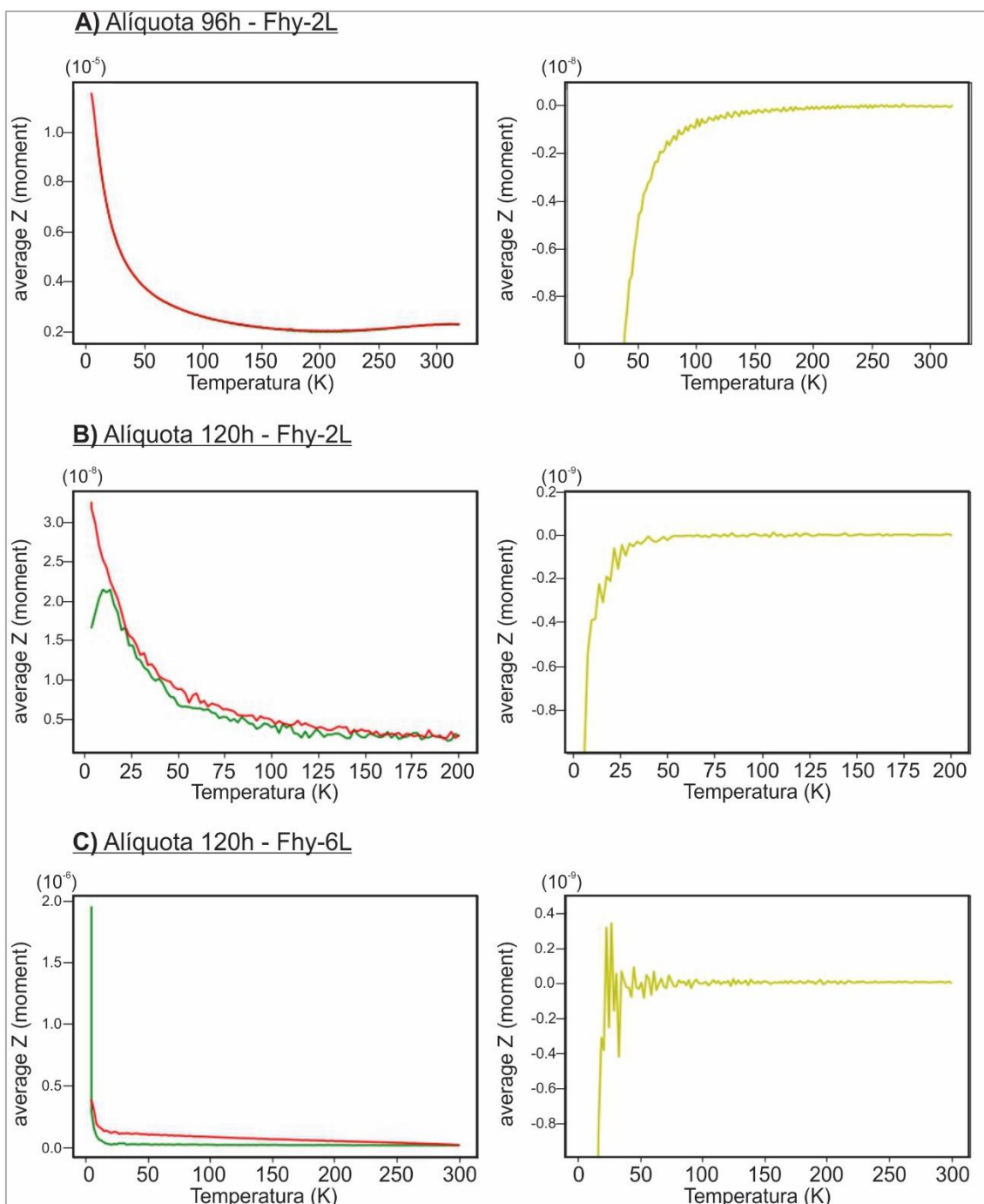


Fig. 18 – ZFC/FC (esquerda) e derivada da FC (direita): A) alíquota 96h Ferridrita 2L; B) alíquota 120h Ferridrita 2L; C) alíquota 120h Ferridrita 6L

CAPÍTULO 6

*THE BANDA ALTA IRON FORMATION
(URUCUM DISTRICT, BRAZIL): INSIGHTS
ON THE BIOLOGICAL CONTRIBUTION IN
THE METAL FERTILIZATION*

6. THE BANDA ALTA IRON FORMATION (URUCUM DISTRICT, BRAZIL): INSIGHTS ON THE BIOLOGICAL CONTRIBUTION IN THE METAL FERTILIZATION

Este é o primeiro artigo resultante do projeto de doutorado e foi submetido em 08/05/2021 para o periódico PRECAMBRIAN RESEARCH. Abordamos as condições de deposição e diagênese das formações ferríferas do Distrito de Urucum (Corumbá, Mato Grosso do Sul, Brasil) utilizando análises de isótopos de ferro, análises magnéticas, petrografia e mineralogia de argila. Contudo, o artigo foi recusado devido à publicação de outro artigo referente à mesma área de estudo e com análises e discussões semelhantes, dias depois da submissão do anterior (referência: Huang *et al.*, 2021; Available online 14/05/21; <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2021.125771>).

RESUMO: O ciclo biogeoquímico do ferro está intrinsecamente ligado às transformações ocorridas na atmosfera, hidrosfera e biosfera ao longo da história da Terra, refletindo na gênese de formações ferríferas. A relação entre o ciclo do ferro e a biosfera tem sido investigada por meio de isótopos de ferro e seus processos de fracionamento, cujos valores negativos apontam uma contribuição dos processos biológicos na formação dessas rochas. Neste trabalho, abordamos a origem do ferro nas formações ferríferas neoproterozóicas do Distrito de Urucum (Corumbá, MS, Brasil) utilizando uma abordagem multidisciplinar, combinando isótopos de ferro, petrografia, mineralogia de argila e magnetismo de rocha. Investigamos a diagênese de fácies siliciclásticas intercaladas às formações ferríferas, através de paragênese de argilominerais e índices de Kübler. Dessa forma, observamos evidências de baixo grau metamórfico, correspondendo a estágios de diagênese a epizona (200 a ~300°C), confirmado pela ausência de texturas metamórficas em petrografia. Avaliamos os valores negativos de $\delta^{57}\text{Fe}$ encontrados nessas rochas, comparando-os com um conjunto de dados compilados de análises isotópicas de ferro em outras formações ferríferas ao longo do Precambriano. Os resultados revelaram uma anomalia negativa estatisticamente significativa, que suscita discussões acerca do modelo deposicional dessas rochas. Observamos também a ausência de uma tendência sistemática dos isótopos de ferro ao longo da estratigrafia, possivelmente indicando condições de bacia restrita. As anomalias isotópicas sugerem um fracionamento biológico, seja por disponibilidade de ferro em sua forma reduzida, por processos metabólicos, ou por precipitação biogênica de magnetita. Investigamos evidências do processo de bio-precipitação de magnetita por meio das medidas de magnetização, no entanto, não obtivemos resultados conclusivos. Dessa forma, propomos um modelo de dupla fonte de ferro, envolvendo a contribuição de Fe (II) tanto por hidrotermalismo quanto por vias biológicas, pelo processo de redução dissimilatória de ferro (DIR). Essa combinação resulta na disponibilidade de Fe (II) na bacia por meio da redução bacteriana do Fe (III) proveniente de *runoff* continental, este último previamente sugerido por dados de ϵNd . **PALAVRAS-CHAVE:** formações ferríferas, DIR, isótopos de ferro, Neoproterozóico, diagênese.

HIGHLIGHTS:

- Os valores isotópicos de ferro da formação ferrífera da Formação Banda Alta representam uma anomalia negativa estatisticamente comprovada;
- Indicamos um grau metamórfico (muito) baixo, de diagênese à epizona, submetido às sessões analisadas;
- A falta de tendência estratigráfica das análises isotópicas de ferro argumenta a favor de condições locais de bacia restrita;
- Os valores isotópicos anômalos do ferro apontam para a interpretação de um fracionamento isotópico via contribuição bacteriana;
- Proposição de um modelo de fonte de ferro dupla: hidrotermal e via biológica pelo processo de redução dissimilatória de ferro (DIR).

THE BANDA ALTA IRON FORMATION (URUCUM DISTRICT, BRAZIL): INSIGHTS ON THE BIOLOGICAL CONTRIBUTION IN THE METAL FERTILIZATION

Gabriella FAZIO^{1*}, Elder YOKOYA MA¹, Lucieth Vieira CRUZ¹, Edi Mendes GUIMARÃES¹, José Antonio Huamaní COAQUIRA², Aline LEMOS¹, Guilherme TRIGILIO¹

¹ Instituto de Geociências, Universidade de Brasília (UnB), Brasília, Brazil

² Instituto de Física, Universidade de Brasília (UnB), Brasília, Brazil

*corresponding author: faziogabriella@gmail.com

ABSTRACT The iron biogeochemical cycle is connected to major variations in the atmosphere, the hydrosphere and the biosphere over the Earth's evolution. Two major disturbances in the atmosphere during the Precambrian are associated to increases in O₂ concentrations (NOE and GOE), linked also to paleogeographic, paleoenvironmental and biochemical changes, reflecting into the precipitation of iron formations. The correlation between the iron cycle and the biosphere can be investigated through iron isotopes and its fractionation processes, which highlight the biological enrolment in the iron formation's genesis. In this paper, we address a major question of Precambrian iron formation studies, the iron source, through a multiproxy approach combining Fe isotopes, petrography, clay mineralogy and rock magnetism in the Neoproterozoic glacially-related iron formation of the Banda Alta Formation (Urucum district, W Brazil). We performed a diagenetic investigation, using clay mineral paragenesis and Kübler Indexes, within the siliciclastic facies interbedded with the iron formations, to dismiss metamorphic alteration in isotopic data and to validate primary geochemical analyses and possibly magnetic signals, enabling future paleomagnetic studies. This investigation indicated a (very-) low metamorphic

stage, from diagenesis to epizone, ranging temperatures from 200 to ~300°C, which are corroborated with the absence of metamorphic textures. We evaluated the negative $\delta^{57}\text{Fe}$ bulk values found in the Banda Alta IF using statistic tests for anomaly behaviour in relation to a compiled dataset of bulk Fe isotopic analyses in IF samples. The results pointed to a statistically-proved negative anomaly in the Banda Alta IF thus reflecting a complex discussion around the depositional model. One observed aspect was the lack of systematic trend of Fe isotopes through the stratigraphy, possibly indicating local restricted basin conditions. The anomalous Fe isotopes point towards biological isotopic fractionation and lead to the attempt to recognize bio-induced magnetite precipitation through magnetization measurements, but this was not observed. Therefore, to interpret the isotopic anomaly, we propose a dual-iron source model, hydrothermal and biologically-recycled Fe (II) through dissimilatory iron reduction (DIR) process, resulting in the availability of Fe (II) in the basin through the bacteria-mediated iron reduction of continental Fe (III) input, supported by previously published ϵNd data. KEYWORDS: BIF, DIR, Fe isotope, Neoproterozoic, diagenesis

INTRODUCTION

The iron cycle and its redox-sensitive characteristic can be linked to major paleoclimatic changes over the Earth's history, imposed by variations of the atmosphere, the hydrosphere and, in particular, the biosphere (Beard *et al.*, 2003a; Holland, 2006; Johnson *et al.*, 2008a; Bekker *et al.*, 2010; Taylor & Konhauser, 2011; Raiswell & Canfield, 2012; Tahata *et al.*, 2015; Konhauser *et al.*, 2017). Regarding these climatic disturbances, the iron cycle reacts by depositing paleoclimatic archives as Fe-rich deposits (Kirschvink *et al.*, 2000; Bekker *et al.*, 2010; Konhauser *et al.*, 2017). Over the Precambrian, there were two intensive increases in the atmospheric oxygen concentrations associated with climate changes, the Great Oxidation Event (GOE; Holland, 2002), and the Neoproterozoic Oxidation Event (NOE; Shields-Zhou & Och, 2011). Both events are related to paleogeographic, paleoenvironmental and biochemical changes, linked also to global glaciations and to the deposition of Fe-rich deposits, the iron formations (Fig. 1; Knoll, 2003; Campbell & Allen, 2008; Walde *et al.*, 2015; Kunzmann *et al.*, 2017).

The Great Oxidation Event (GOE), around 2.4 Ga represents the first significant oxygen record on Earth (Bekker *et al.*, 2004). Its energetic geotectonic scenario is the formation of the supercontinent Lauroscandia, in paleogeographically low latitudes (Gumsley *et al.*, 2017), the occurrence of the Huronian glaciation (Kopp *et al.*, 2005; Och & Shields-Zhou, 2012), and indicative of a large igneous province (Young, 2019). This atmospheric event directly reflected to the ocean, which changed the redox state from a ferruginous deeper ocean to a more euxinic composition (Fig. 1; Harada *et al.*, 2015; Camacho *et al.*, 2017). During this time interval, extensive iron formations were deposited (Fig. 1; Konhauser *et al.*, 2017). The 1.8 Ga to 0.8 Ga

time interval is classified as “the boring billion” (Holland, 2006; Roberts, 2013) due to its relative climatic stability and the diminished iron formation deposition (Fig. 1; Camacho *et al.*, 2017; Konhauser *et al.*, 2017). Despite this stability, there were major tectonic activities through this period (Young, 2019) with the formation of Columbia supercontinent and, later, the Rodinia (Roberts, 2013).

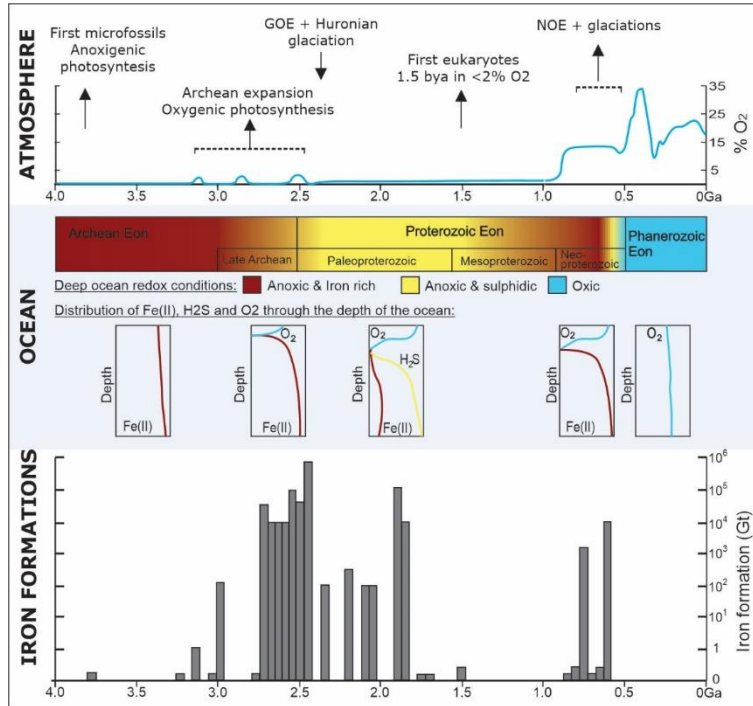


Fig. 1 – Evolution of the atmosphere, the ocean and iron formation deposition through the Earth’s history (modified by Olson & Straub (2016), Camacho *et al.* (2017) and Konhauser *et al.* (2017)). This image’s top, “ATMOSPHERE”, comprises the evolution of the atmosphere composition (O₂, blue line) highlighting major paleoclimatic events and biological innovations. In the middle, “OCEAN”, the ocean’s deep redox condition is presented in a tinted bar along with five schematic depth distribution of Fe (II), H₂S and O₂ in the water column, both are linked to the time axis. In the bottom of this image, “IRON FORMATIONS”, the histogram represents the iron formation deposition through the Precambrian, in giga tonnes.

The Neoproterozoic Oxidation Event (between 0.8 to 0.541 Ga; Canfield *et al.*, 2008), like the GOE, represent a significant rise in the O₂ concentrations. This event is associated to the breakup of the Rodinia supercontinent (Li *et al.*, 2013) and consequent changes in the CO₂ consumption and release in the atmosphere. In this context, along with additional factors such as the solar radiation and mantellic temperatures (Young, 2019), the Neoproterozoic Era was the stage of three major glaciation events: the Sturtian (~740–647 Ma) and Marinoan (~660–635 Ma), both in the Cryogenian, and Gaskiers (~580 Ma), during the Ediacaran Period (Fairchild &

Kennedy, 2007; Halverson, 2006). There is an ongoing discussion regarding the mechanisms for these glacial events, which lead to four hypothesis: the Snowball Earth, comprising a global glaciation (Hoffman *et al.*, 1998; Kirschvink *et al.*, 2000); the Slushball, a near global glaciation (Hyde *et al.*, 2000); the Zipper-rift as a restricted tectonically-induced glaciation (Eyles & Januszczak, 2004); and the High Obliquity explaining the low latitudes of glacial data in paleomagnetic analyses by high orbital obliquity ($> 54^\circ$; Williams *et al.*, 1998; Williams, 2008).

The connection between these oxidation events with global glaciations and the deposition of banded iron formation, diamictites, and cap carbonates (Kirschvink *et al.*, 2000; Young, 2013) is mainly supported by paleogeographic reconstruction studies, which are performed through paleomagnetic analyses and rely on the primary magnetic signal of the analysed samples (Evans *et al.*, 1997; Trindade *et al.*, 2003). Therefore, reliable paleomagnetic data are essential to make paleogeographic reconstructions and, in Precambrian times, are relative scarce.

In addition to the paleogeographic uncertainties in Precambrian, there are two major questions in the study of banded iron formations, which are ‘What are the source of iron?’ and ‘What are the oxidation mechanism?’. To address these matters, one cannot dismiss the possible relation between iron cycle and the biosphere (e.g., Johnson *et al.*, 2008b). The records of life’s evolution across the Precambrian is closely related to the climatic changes, since the appearance of oxygenic photosynthesis during the Archean biosphere expansion (Fig. 1; Olson & Straub, 2016) to the Neoproterozoic biological innovations within the multicellular eukaryotes (Fairchild & Kennedy, 2007; Xiao *et al.*, 2016). Among the possible iron sources for IF’s genesis, there are abiotic ones like riverine-iron, dust, and hydrothermal, and biologically influenced ones, such as porewater derived-iron. Moreover, the transformation of Fe (II) to Fe (III), and vice versa, also presents abiotic and biotic models (Konhauser *et al.*, 2011). The abiotic model is associated with UV photo-oxidation (Nie *et al.*, 2017) or to straightforward reflect of the available oxygen in the oceans (Konhauser *et al.*, 2017), whereas the biotic one consists in the enrolment of the metabolic bacteria activity, through photoferrotrophy (Kunzmann *et al.*, 2017), bacterial sulphate reduction (BSR) or dissimilatory iron reduction (DIR; Johnson *et al.*, 2008a). Geochemical analyses, especially the iron isotope compositions, can reveal evidences regarding iron sources and oxidation mechanisms. Moreover, the biological enrolment in the IF’s genesis is highlighted by iron isotopic fractionation processes (Beard *et al.*, 2003b).

Therefore, to contribute to the IFs genesis debate, we address these questions in reference to the Banda Alta Formation in the Urucum District (Brazil), a major Neoproterozoic glacially-related Fe-Mn ore deposit (Walde & Hagemann, 2007). We perform a multiproxy approach combining Fe isotopes, clay mineralogy, and rock magnetism to investigate the biogeochemical iron cycle and to evaluate its post depositional aspects. We present a fresh depositional model, discussing its implications for the IFs genesis in the Snowball Earth context.

GEOLOGICAL CONTEXT

The present study focuses on the Banda Alta Iron Formation of the Urucum District, located near Corumbá city, Brazil (Fig. 2). This region is inserted on the eastern edge of the Amazon craton – Rio Apa block (Fig. 2a), and it is part of the Paraguay Belt (Fig. 2b), a late Brasiliano-Pan African age fold belt (Gaucher *et al.*, 2003; D’el Rey *et al.*, 2016).

The Corumbá region displays a Neoproterozoic-Cambrian geologic record in a tectonically controlled graben environment within a larger compressive setting (Trompette *et al.*, 1998). It is commonly accepted that this region is placed above a triple junction of three basins, S and N Paraguay and Chiquitos-Tucavaca aulacogen (Fig. 2b; Jones, 1985; Walde & Hagemann, 2007; Freitas *et al.*, 2011; D’el Rey *et al.*, 2016). An extensional tectonic event generated the Corumbá graben (Boggiani, 1998; Trompette *et al.*, 1998), which is delimited by high angle normal faults with a NW-SE dominant direction (Jones, 1985). The graben was first filled by the Jacadigo Group and by the Corumbá Group (Almeida, 1945; Dorr II, 1945; Walde *et al.*, 2015).

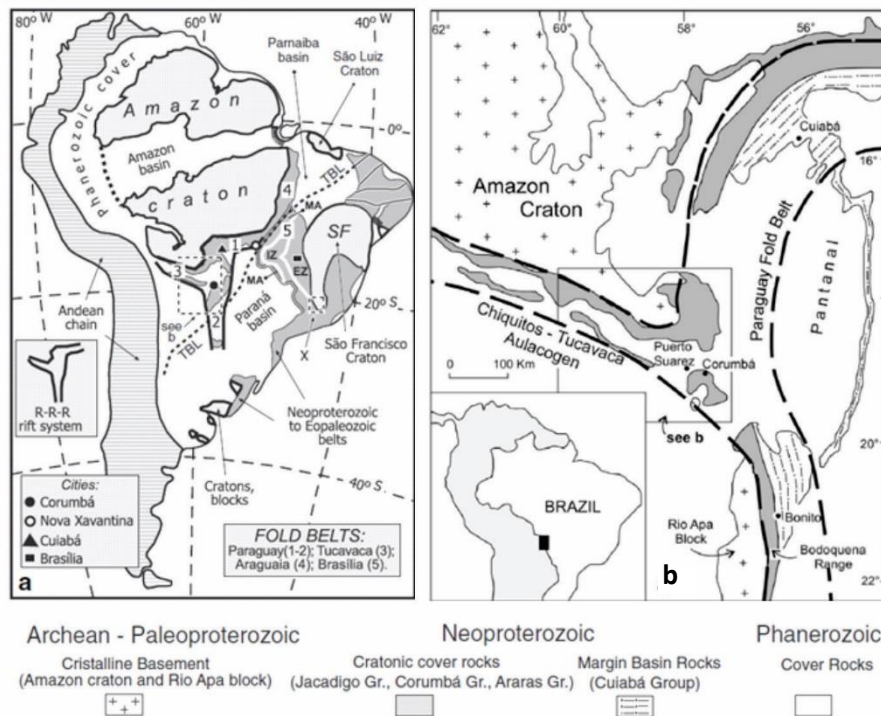


Fig. 2– a) Regional geological map displaying the main litho-tectonic units in South America emphasizing the cratons and fold belts in central Brazil. Note that the signalized numbers 1, 2 and 3 refer to N and S Paraguay basins and Chiquitos-Tucavaca aulacogen, respectively (from D’el Rey *et al.* (2016)). b) Simplified map of the Brazil – Bolívia border, the eastern edge of the Amazon craton, emphasizing the main lithostratigraphy units across the Paraguay belt and Chiquitos-Tucavaca aulacogen. (from Angerer *et al.* (2016)).

The Jacadigo Group is divided into three formations, according to Dorr II (1945). The Urucum Formation is the basal siliciclastic unit (Almeida, 1945; Dorr II, 1945; Trompette *et al.*, 1998; Freitas *et al.*, 2011), which overlies unconformably the crystalline basement of the Amazon craton – Rio Apa block (Viehmann *et al.*, 2016; and references therein). Overlying the Urucum Formation, Dorr II (1945) presents two distinct formations: the Córrego das Pedras and the Banda Alta. The Córrego das Pedras Formation consists of variable siliciclastic rocks and Mn-rich layers, as a massive oxide layer or as a cement (Piacentini *et al.*, 2013), interpreted as a lithological transition of siliciclastic facies and allochemical ones (Freitas *et al.*, 2011; Angerer *et al.*, 2016).

The upper unit of the Jacadigo Group is the Banda Alta Formation (Dorr II, 1945), which is mainly composed of hematite-rich banded iron formation (BIF) with intercalated sandstones, arkoses, diamictites, and manganese ore. The stratigraphic sequence of the Banda Alta Formation presents three distinct zones, lower carbonaceous, intermediate siliceous, and upper carbonaceous (Almeida, 1945; Dorr II, 1945). The lower and upper zones are dominated by dolomite-chert-hematite BIF whereas the intermediate zone presents mostly jaspilitic chert-hematite BIF. Clastic units and diamictites are dispersed and discontinuously intercalated in the column (Angerer *et al.*, 2016).

The unravelling of the depositional environment of the Jacadigo Group in the Urucum District and the Fe and Mn source is been discussed since 1945, with the first published lithostratigraphy research and the proposition of a marine context (Dorr II, 1945; Almeida, 1945). It is presented as a glaciomarine precipitation in active graben tectonics influenced by a redox-stratified seawater (Leeuwen & Graf Jr., 1987; Urban *et al.*, 1992; Graf Jr. *et al.*, 1994; Angerer *et al.*, 2016). As to the connection of the basin to the ocean, many authors proposed a lacustrine or restricted marine environment to minimize the hydrological cycle and to accumulate large amounts of metals in solution (Almeida, 1945, 1946; Dorr II, 1945, 1973; Corrêa *et al.*, 1979; Freitas *et al.*, 2011, Angerer *et al.*, 2016). However, the existence (or not) of the connection with the ocean is not yet clear.

Regarding the metal fertilization, Trompette *et al.* (1998) presented the hypothesis of a hydrothermal source for the Fe-Mn deposit, basing their hypothesis in evidence of regional tectonic related to the graben environment (Jones, 1985), and evidences of a possible thermal event in the Corumbá region (Urban *et al.*, 1992; Hoefs *et al.*, 1987; Trompette *et al.*, 1998). Although the REE analyses pointed a typical modern ocean water, with depletion towards LREE, these data lack the positive Eu signature, usual for hydrothermal contribution (Klein & Ladeira, 2004; Costa *et al.*, 2005). The observed negative Eu-anomaly was interpreted as a possible low-temperature hydrothermal contribution (e.g., Michard *et al.*, 1993; Angerer *et al.*, 2016) or even an alternative input of porewater (Angerer *et al.*, 2016; Viehmann *et al.*, 2016; Frei *et al.*, 2017). However, the low-temperature hydrothermal has been recently questioned by Souza *et al.* (2019), using geochemical data.

Depositional ages of the Jacadigo Group lack direct geochronological data, hence it's poorly constrained. Basement granites present igneous K/Ar age of $ca\ 889 \pm 44\ Ma$ (Hasui & Almeida, 1970) and the maximum depositional age is $695 \pm 17\ Ma$ by U/Pb zircon dating in the Banda Alta Formation (Frei *et al.*, 2017). The minimum age for the Jacadigo Group is $587 \pm 7\ Ma$ due to Piacentini *et al.* (2013) dating, using $^{40}Ar/^{40}Ar$ method in diagenetic cryptomelane within Mn formation in the Córrego das Pedras Formation. The overlying Corumbá Group constrains the end of the Neoproterozoic Era by presenting in its upper unit (Tamengo Formation) Ediacara-type macrofossils – *Cloudina* and *Corumbella* (Gaucher *et al.*, 2003; Boggiani *et al.*, 2010; Walde *et al.*, 2015; Xiao *et al.*, 2016; Adorno *et al.*, 2017) other than C and Sr isotopic curves like other late Ediacara units (Boggiani *et al.*, 2010; Ramos *et al.*, 2022). Indirect dating is presented by two potential stratigraphic correlation of the Jacadigo Group, one with the Boqui Group in Bolivia (in the Chiquitos-Tucavaca aulacogen), linked to the Marinoan glaciation (O'Connor & Walde, 1985; Litherland *et al.*, 1986; Graf Jr *et al.*, 1994) and another with the Puga Formation of Sturtian age (Hoffman & Li, 2009 apud Angerer *et al.*, 2016; Frei *et al.*, 2017). Although highly speculated, there are still no consensus regarding the depositional ages of the Jacadigo Group and no agreement on which Neoproterozoic glaciation event it is related to.

MATERIALS AND METHODS

Drill cores locations and sampling

Three drill cores were studied at the Urucum District, UR51, RK62, and RK25 (Fig. 3a, 3b), the same ones analyzed by Viehmann *et al.* (2016) in a geochemical approach. These drill cores were separated within their individual mesobands or clastic layers. The three drill cores present the upper unit of the Jacadigo Group, the Banda Alta Formation, and the following facies: Jaspilites and Mn-ore horizons and hematitic and manganese-rich arkoses, diamictites, arkoses, and siltstones (Viehmann *et al.*, 2016). The UR51 is located in Morro do Urucum (Fig. 3a) and displays mostly jaspilite, and Mn-Fe-rich facies along its 170 meters (Fig. 3b). The drill cores RK62 exhibits a higher diversity of facies, such as diamictites, jaspilites, siltstones and Mn-Fe-rich facies along its 110 meters, whereas the RK25 presents mostly diamictites and arkoses, along its 250 meters (Fig. 3b). Both RK62 and RK25 are located in Morro do Rabichão (Fig. 3a). The analyzed sample names are correspondent to the depth of the drill core's sampling.

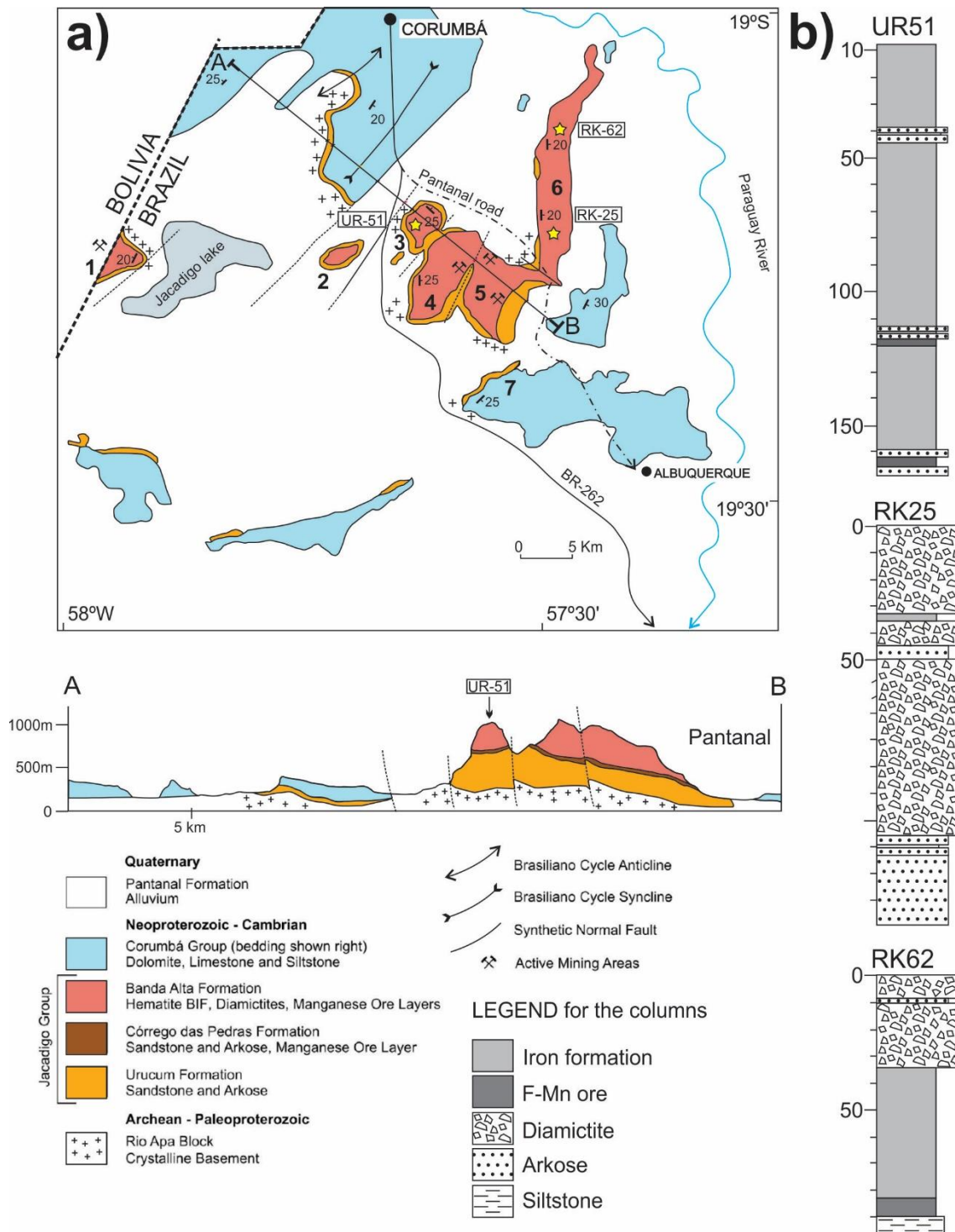


Fig. 3 – a) Geological map (above) of the Corumbá region and cross section of the Corumbá graben system (below; modified from Angerer *et al.* (2016)). Drill cores investigated in this paper are highlighted in yellow stars. Two drill cores (RK25 and RK62) are located at the hill “Morro do Rabichão” (number 6) and the other one (UR51) is located at the hill “Morro do Urucum” (number 3). b) Simplified description of the sampled drill cores (modified by Viehmann *et al.* (2016)) with the depth presented in meters.

Mineralogical characterization: Petrography and X-Ray Diffraction

Twelve siliciclastic and 9 iron formations (IF) samples were selected for mineralogical investigation through petrography and X-Ray diffraction (XRD): 6 diamictites, 1 arkose (RK25-234,65) and 2 IF in drill core RK25; 4 diamictites, 1 siltstone (RK62-109,20) and 3 IF in the RK62; and 4 IF in the drill core UR51.

Thin section mineralogy and textural observations were described in transmitted and reflected light using a ZEISS petrographic microscope in X-Ray Diffraction Laboratory (LARIX, Universidade de Brasília, Brazil). All thin sections were made at Geoscience Institute/Universidade de Brasília (IG/UNB).

For the diagenetic analysis through XRD, the sample preparation initially included material disaggregation with a hammer and powdering in the Planetary Mill pulverisette by Fritsch, for 5 minutes with 400 rpm. X-ray powder diffraction was performed on whole rock samples, as well as on clay fractions, with the laboratory routine described in Campos (2012), modified from Alves (1987).

XRD analyses were performed in a RIGAKU Ultima IV diffractometer equipped with CuK α radiation, Ni filter, under 35 kV and 15 mA, with scanning velocity at 5°/min. Mineral phases were identified using Jade XRD 9.0 (Materials Data) with PC-PDF (Powder Diffraction File – PDF for PC – ICDD). All of these in the XRD Laboratory at the Universidade de Brasília (Brazil).

The Kübler Index (KI) is a measurement of the full weight at high medium (FWHM), presented in $\Delta^2\theta$ CuK α of d(00l) around 10Å of illite (Kübler, 1964). Through this index, it is possible to indicate the diagenetic stage to which the rocks were submitted to. To do so, clay fractions were analyzed at a reduced velocity of 0.5°/min ranging from 7 to 12 °2 θ . Afterward, we performed a decomposition of the ~10Å peak using the software DecompXR, selecting the diagenetic contribution to finally measure the KI.

Iron isotopic analyses

Twelve samples from the drill cores RK62 (8 samples) and UR51 (4 samples) were selected to analyze the bulk iron isotopic values. Initially, the samples were sprayed and, later on, they were subjected to the digestion process that consists of a sequence of an acid attack, with hydrofluoric, nitric and hydrochloric, and heating procedures. The purification was performed by ion chromatography on heat-shrinkable Teflon columns filled with anionic resin (Bio-Rad AG1 X4, 200-400 mesh).

The iron isotopic analyses were performed by the Thermo-Finnigan Neptune inductively coupled plasma mass spectrometer. Between each analysis, the international iron isotopes reference material (IRMM-14) was analyzed under the same analytical conditions. All these procedures were performed in the Geochronological Laboratory at the University of Brasília.

Iron isotopic compilation and statistical analyses

A bulk iron isotopic dataset from iron formations through the Precambrian was gathered from bibliographic references. We group these IFs into three age categories: Archean to early Paleoproterozoic (4.0 to 2.4 Ga), middle to late Paleoproterozoic (2.4 – 1.0 Ga), and Neoproterozoic (1.0 – 0,541 Ma).

We have performed a statistical description of this compilation and used it to evaluate the $\delta^{57}\text{Fe}$ bulk values of the Neoproterozoic BIF of the Banda Alta Formation (Urucum District, Brazil), presented in this paper and by Angerer *et al.* (2016). The evaluation consisted of the test for anomaly behavior, using F-test, T-test (two-samples), ANOVA analysis, and Wilcoxon test.

Magnetic analyses (FC/ZFC)

Low temperature magnetization measurements were carried out to recognize the transition phases between different magnetic fractions. The measurements were performed in four representative samples and in two different settings, Field-Cooling (FC) and Zero-Field Cooling (ZFC), and followed the procedures described by Callefo *et al.* (2019). First, the samples were cooled to 10 K in both zero field and 5 T, respectively. When the samples reach 10 K, a 5 T field was applied and was then switched off to import a RTSIRM and the MPMS was reset. FC/ZFC curves were measured during warming in zero field in scan mode at 5 K/min. The analyses were carried out in a Magnetic Property Measurement System XL (Quantum Design) at the Physics Institute of the Universidade de Brasília.

RESULTS

Petrography

The iron formations, studied under a petrographic microscope, are mainly composed of hematite and chert, and are generally banded-laminated with regular and continuous banding (Fig. 4a) but can also be nodular-laminated (Fig. 4c). These nodules, shaped as ellipsoids, consist of anedric and microcrystalline hematite (Fig. 4d, e, f and g), that are aligned to the sedimentary bedding and form the ferruginous band. The chert composes the silica band and refers to cryptocrystalline quartz of white to reddish-colour, in reflected light analyses. The reddish chert (Fig. 4g) is named jasper, due to the hematitic micro inclusions within. It is important to highlight the absence or minor quantities of carbonate in the analysed iron formations.

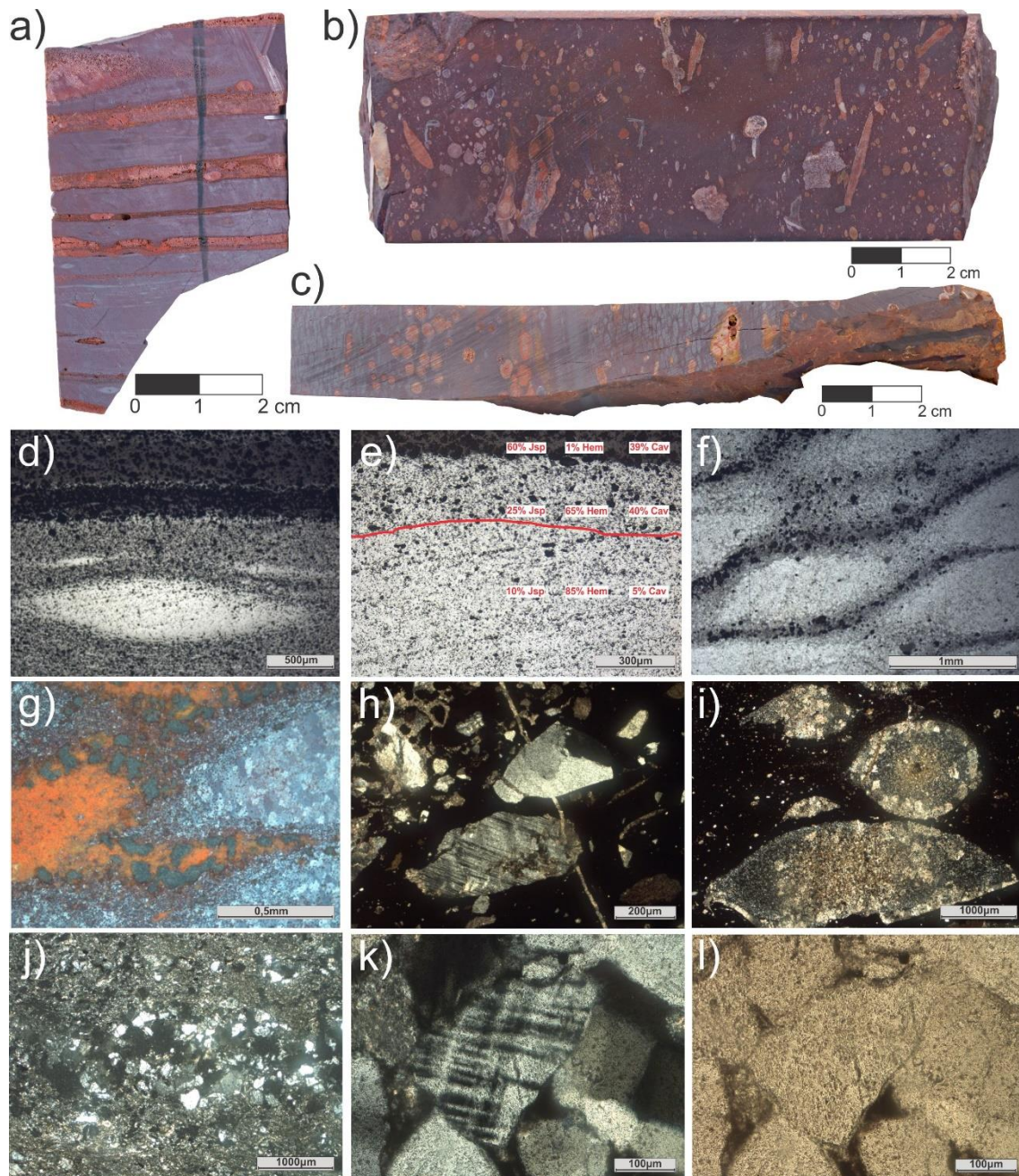


Fig. 4 – a) Iron formation sample - UR51-158,25. b) Diamictite sample - RK25-111,25. c) Iron formation sample - RK62-43,70. d) Photomicrography (reflected light, N//) of the IF sample UR51-158,25 presenting microband of jasper (darker), at the top, and ferruginous microband with elliptic nodules of pure hematite in jasper and hematite matrix. e) Compositional detail of photomicrography d (reflected light, N//) with different proportions of hematite (Hem), jasper (Jsp) and cavities (Cav). This mineralogical proportion varies from sample to sample and within the sample. f) Photomicrography (reflected light, N//) of the IF sample RK62-43,70, displaying ellipsoid hematitic nodules. g) Photomicrography (reflected light, NX) of the IF sample RK62-43,70, showing hematite nodules (Hem) in jasper matrix (Jsp, orange color) and rectangular or rhombohedral cavities (Cav). h) Photomicrography (transmitted light, NX) of the diamictites sample RK25-141,60 showing the general view of the sample and local presence of coarsely

crystalline carbonate pore-fill cement within the various clasts (in the superior left corner). i) Photomicrography (transmitted light, NX) of the diamictites sample RK25-111,25 displaying local clasts partially to totally substituted by carbonate immerse in a fine-grained and opaque matrix. j) Photomicrography (transmitted light, NX) of the siltstone sample RK62-109,20 showing irregular alternation defined by oriented lamellar minerals and granular portions. k) and l) Photomicrography (transmitted light, NX and N// respectively) of the arkose sample RK25-234,65 presenting a feldspar with overgrowth silica cement and minor ferruginous matrix.

The siliciclastic analysed rocks comprise ferruginous diamictites, siltstones and arkoses. The ferruginous diamictites is poorly sorted and matrix-supported (Fig. 4b). The fine-grained and dark red-coloured matrix consists of micro-grained quartz, as jasper, and hematite (Fig. 4h). This facies presents angular to well-rounded clasts of various compositions, such as quartz, hematite, fragments of iron formations, and other lithic fragments. Several clasts present partial (in its borders; Fig. 4h) to total carbonate substitution. Locally, there are carbonate and silica cements, mainly coarsely crystalline pore-fill (Fig. 4i).

The siltstones are characterized by an irregular alternation defined by oriented lamellar minerals and granular portions (Fig. 4j). This facies is mainly formed by quartz, feldspars, and phyllosilicates, the latter oriented parallel to the sedimentary bedding (Fig. 4j). The arkoses are composed of quartz and feldspars in a close packing, with minor ferruginous matrix and thin overgrowth cement (Fig. 4j and 4l).

These fabrics indicate that no metamorphic features were observed in the analysed thin section, neither in iron formations nor in siliciclastic facies.

X-ray Diffraction data and diagenetic features

Diamictites, arkoses and siltstones from the drill cores RK25 and RK62 were analysed through X-ray diffraction.

The diamictites are composed essentially by quartz and hematite. Locally, there are minor contributions of carbonates, such as calcite and/or dolomite and/or ankerite, of feldspars, such as albite and microcline, and of clay minerals, such as illite and kaolinite. In the sample RK25-208,30, spilpnomelane is present as a minor component and according to Klein (2005), this is an indicator of very low-grade metamorphism. The XRD analyses feature the limited clay content and the great amount of iron oxides in the diamictites, contrary to what we expected in the matrix.

The arkose from the drill core RK25 (RK25-234,65; Fig. 5) displays, in whole rock, quartz and feldspar as major components. Minor components are hematite and carbonates, calcite and ankerite. Clay minerals are trace components in whole rock, such as illite and chlorite. In clay fraction, chlorite, kaolinite and illite are major to minor components.

The siltstone from the drill core RK62 (RK62-109,20, Fig. 5), in whole rock, is composed by quartz as the major component, feldspar, smectite, illite and chlorite as minor components and hematite and calcite as trace ones. The clay fraction present quartz and illite as major components, whereas smectite, chlorite are minor ones and feldspars are trace ones. The presence of an expandable clay mineral indicates diagenesis stage.

The Kübler Indexes have been determinate through the decomposition of the $\sim 10\text{\AA}$ illite peak and the measurement of the full width at half maximum (FWHM) of each separate peak. This procedure was successfully performed in two siliciclastic samples, the arkose (RK25-234,65) and the siltstone (RK62-109,20). Both samples present two peaks after decomposition, one with smaller FWHM (0.101 and 0.117), interpreted as detrital mica, and the other one with greater FWHM (0.287 and 0.265), interpreted as diagenetic illite.

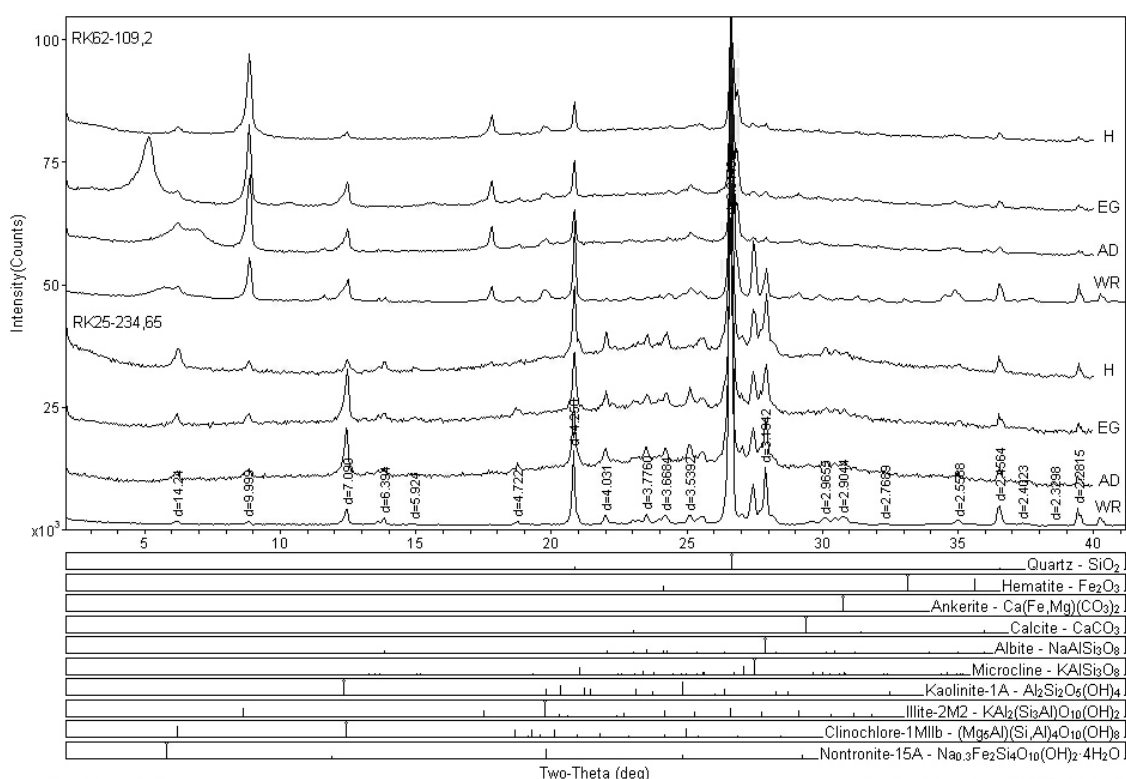


Fig. 5 – Diffractograms from arkose (RK25-234,65) and siltstone (RK62-109,20). In clay fractions, both samples present quartz and kaolinite as major component, and the siltstone also display illite as major one. The arkose presents chlorite and illite as minor components, while the siltstone displays smectite and chlorite as minor ones and feldspars as trace ones. W=whole sample; AD=oriented clay fractions in air-dried conditions; EG=after ethylene-glycol saturation; H=after heating.

Iron isotopes – values and stratigraphy (Figure 6)

The measured $\delta^{57}\text{Fe}$ values ($n = 12$) display a range from -2.836‰ to 0.094‰ with a mean of -1.548‰ (Table 1), expressed in per mil units relative to the IRMM-14 standard. Except

for the samples RK62-86,10 and UR51-168,10, which present positive values (0.094‰ and 0.092‰, respectively), all samples show negative iron isotopic values between -2.836‰ and -0.995‰. Furthermore, observing the distribution of $\delta^{57}\text{Fe}$ data along the drill core stratigraphy, we did not identify any tendency along the stratigraphy (Fig. 6).

Table 1 – $\delta^{57}\text{Fe}$ values for selected samples of the Banda Alta IF, type of analyzed sample, sample ID and position in the drill core. Furthermore, we present Nd isotopic values (*) performed by Viehmann *et al.* (2016) and their sample identification therein (*).

Sample ID	Type	Position		Fe isotopes		Nd isotopes*	Sample ID*
		from [m]	to [m]	$\delta^{57}\text{Fe}\text{‰}$	2s		
UR51_117,95	IF	117,95	118,15	-1,278	0,192		UR51_5
UR51_120,95	Mn-ore	120,95	121			-5,38	UR51_14
UR51_120,95	Mn-ore	120,95	121			-4,66	UR51_15
UR51_143,25	Pure IF	143,25	143,45			-4,45	UR51_20
UR51_158,25	Impure IF	158,25	158,45			-3,81	UR51_25
UR51_158,25	IF	158,25	158,45	-2,375	0,295		UR51_26
UR51_161,3	Impure IF	161,3	161,5			-4,69	UR51_31
UR51_165	Mn arkose	165	165,15	-2,836	0,119	-5,52	UR51_51
UR51_165,45	Mn-ore	165,45	165,55			-5,57	UR51_52
UR51_165,45	Mn-ore	165,45	165,55			-4,8	UR51_53
UR51_168,1	IF arkose	168,1	168,25	0,092	0,236		UR51_65
UR62_34,75	Pure IF	34,75	34,95			-4,44	UR62_5
UR62_34,95	Chert IF	34,95	35	-2,164	0,103		UR62_10md
UR62_34,95	Impure IF	34,95	35			-4,12	UR62_12
UR62_43,7	IF	43,7	43,9	-1,312	0,169		UR62_15
UR62_43,7	Pure IF	43,7	43,9			-4,3	UR62_17
UR62_43,7	IF	43,7	43,9	-1,236	0,068		UR62_18
UR62_58,6	IF	58,6	58,7	-2,497	0,2		UR62_25
UR62_58,6	Impure IF	58,6	58,7			-3,63	UR62_26
UR62_62,25	Chert IF	62,25	62,3	-2,267	0,064		UR62_30
UR62_62,25	IF	62,25	62,3	-1,802	0,207		UR62_31
UR62_77,15	Pure IF	77,15	77,2	-0,995	0,272	-4,56	UR62_38
UR62_86,1	Impure IF	86,1	86,2			-3,25	UR62_41
UR62_86,1	IF	86,1	86,2	0,094	0,16		
UR62_109,2	Siltstone	109,2	109,6			-8,35	

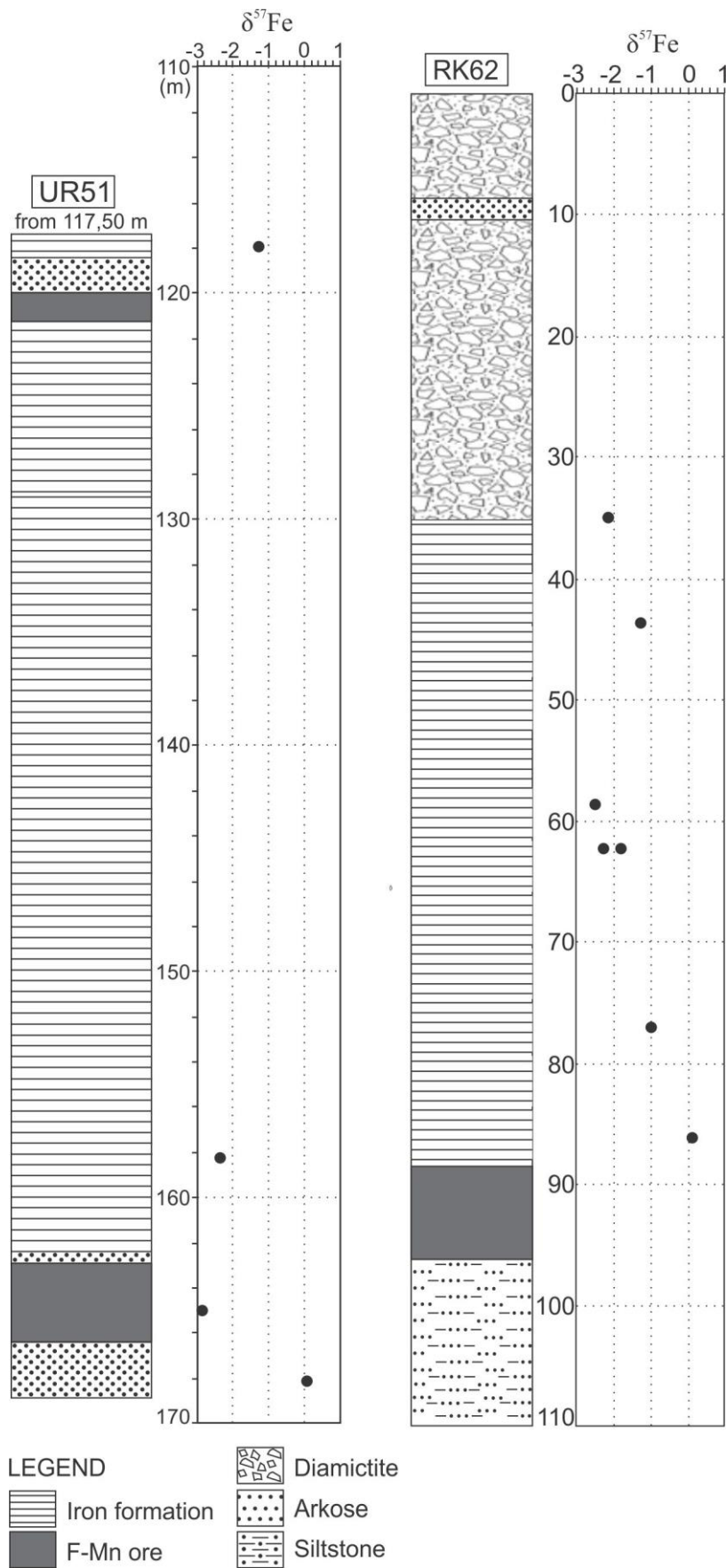


Fig. 6 – Profiles of $\delta^{57}\text{Fe}$ values of the Banda Alta IF along the drill cores UR51 and RK62.

We performed these iron isotopic analyses mainly in pure iron formations, without carbonate contribution. This statement is based on petrographic analyses (section 4.1) and geochemical ones performed by Viehmann *et al.* (2016) in the same drill cores. Therefore, this allows a conclusion of fractioned Fe isotopic data in pure IF samples along the drill cores.

Statistical model – Iron isotopes anomaly

The bibliographic compilation performed here presents a wide range of $\delta^{57}\text{Fe}$ values for bulk banded iron formation samples (Fig. 7; Johnson *et al.*, 2003; Rouxel *et al.*, 2005; Dauphas *et al.*, 2007; Tsikos *et al.*, 2010; Halverson *et al.*, 2011; Planavsky *et al.*, 2012; Czaja *et al.*, 2013; Angerer *et al.*, 2016; Cox *et al.*, 2016; Zhu *et al.*, 2019; for detailed bibliographic data, see Supplementary Table 1 and Supplementary Data 1). For organization purpose, we used three different categories, according to Planavsky *et al.* (2012): Archean to early Paleoproterozoic (4.0 to 2.4 Ga), middle to late Paleoproterozoic (2.4 – 1.0 Ga) and Neoproterozoic (1.0 – 0,541 Ma). In addition, we present the $\delta^{57}\text{Fe}$ values for the Banda Alta Formation from this paper (section 4.3) and the data from Angerer *et al.* (2016; Fig. 7, in red).

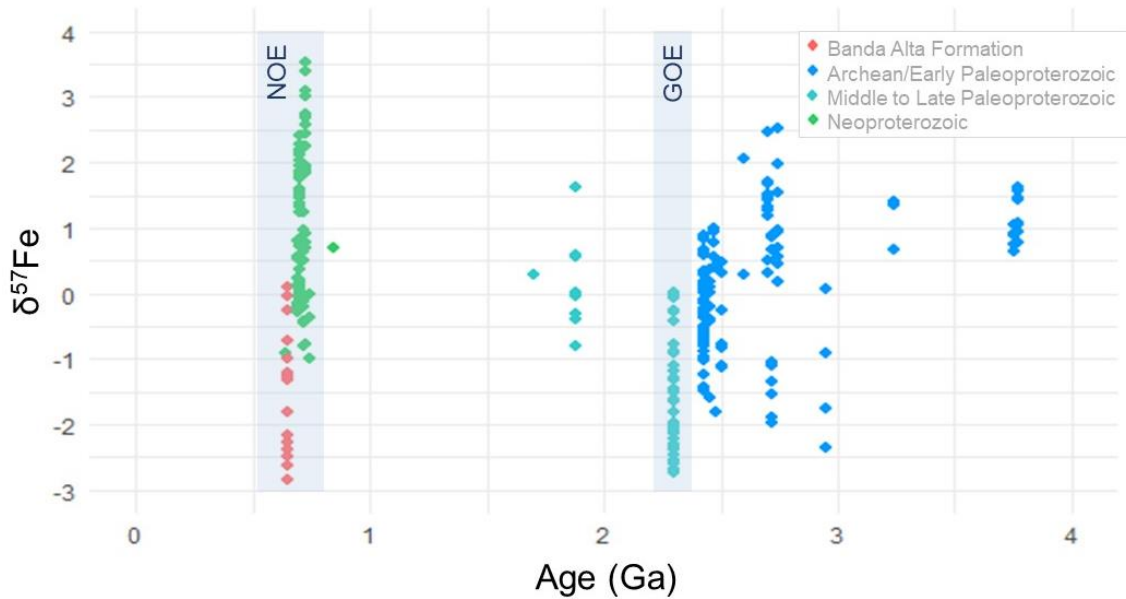


Fig. 7 – Secular trend of $\delta^{57}\text{Fe}$ values in bulk iron formation samples from the bibliographic compilation, presented in a scatter chart. The blue and the light blue data are the Archean to early Paleoproterozoic IF, and the middle to late Paleoproterozoic IF, respectively. The two transparent blue rectangles represent the duration of the continued GOE, according to Gumsley *et al.* (2017), and the NOE (Och & Shields-Zhou, 2012). The green data represent the Neoproterozoic IF, whereas the red values display the $\delta^{57}\text{Fe}$ data for the Banda Alta Formation, in the Urucum District (Brazil).

The Archean to early Paleoproterozoic IF (4.0 to 2.4 Ga) have $\delta^{57}\text{Fe}$ values ranging from -2.34‰ to 2.51‰ with a mean of 0.252‰ (n=129). The values found in middle to late Paleoproterozoic IF (2.4 – 1.0 Ga) present a range from -2.74‰ to 1.63‰ with a mean of -1.283‰ (n=49). These two categories were distinguished according to the rise of atmospheric oxygen, the Great Oxidation Event (GOE; Gumsley *et al.*, 2017). This event is estimated around 2.4 Ga (Bekker *et al.*, 2004), but there is an ongoing debate around its duration and the continued and oscillating nature of the event (Gumsley *et al.*, 2017, Fig. 7).

IF deposited in the Neoproterozoic (1.0 – 0,541 Ma) display iron isotopic values ranging from -0.98‰ to 3.54‰ with a mean of 1.054‰ (n=75). This compiled data displays only Neoproterozoic iron formations with $\delta^{57}\text{Fe}$ values acquired from bulk samples. This compilation reinforces the small number of iron isotope data on Neoproterozoic sequences, pointed by Kunzmann *et al.* (2017). Most of the available Neoproterozoic datasets in bibliography displayed in Kunzmann *et al.* (2017) are not performed in iron formations, but in different lithologies, mostly shales and diamictites (Tahata *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2015; Fan *et al.*, 2014). Furthermore, the method applied in most of these Neoproterozoic iron isotopes are not bulk samples, but in magnetite or pyrite crystals or with milligram-size one-iron phase samples (Johnson *et al.*, 2008a; Whitehouse & Fedo, 2007).

The Banda Alta IF $\delta^{57}\text{Fe}$ values range from -2.836‰ to 0.094‰ with a mean of -1.377‰ (n=17) and present a distinct distribution in the scatter chart in Fig. 7 and also an unusual behaviour when analysed the boxplot chart (Fig. 8).

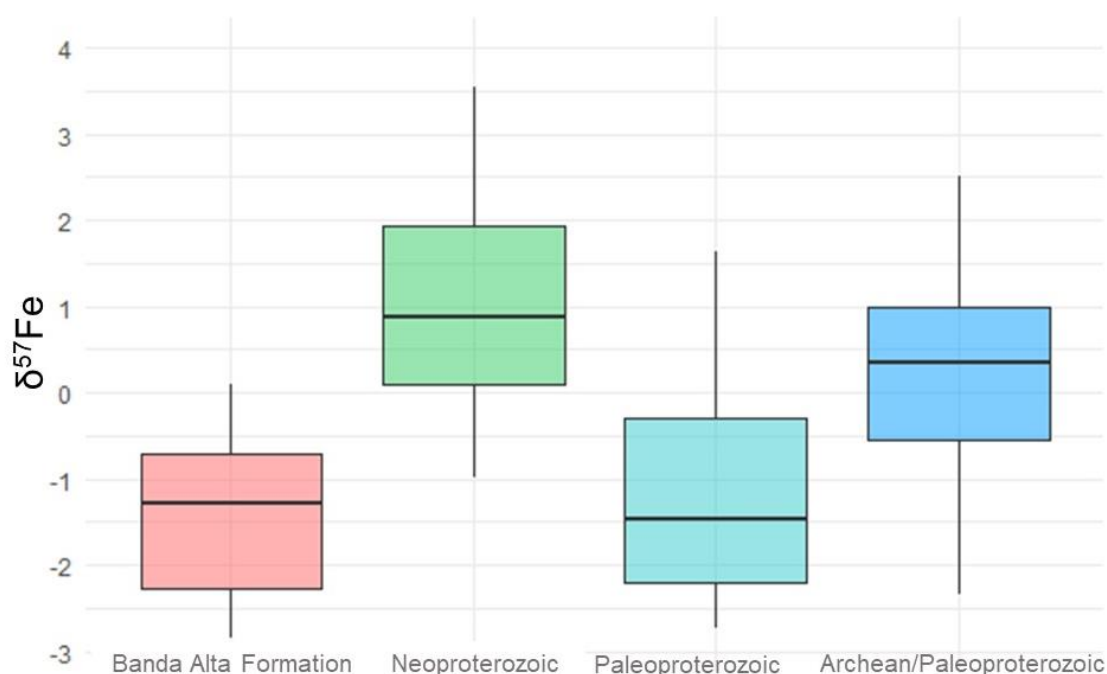


Fig. 8 – Boxplot chart displaying the distribution of $\delta^{57}\text{Fe}$ values in the four categories, Archean to early Paleoproterozoic (4.0 to 2.4 Ga), middle to late Paleoproterozoic (2.4 – 1.0 Ga), Neoproterozoic (1.0 – 0.541 Ma) and Banda Alta Formation (Urucum District, Brazil).

To classify the unusual behaviour of the Banda Alta Formation $\delta^{57}\text{Fe}$ values, we performed statistical tests. The Banda Alta IF and the Archean to early Paleoproterozoic categories are both normally distributed (Shapiro–Wilk test, with p-values of 0.214 and 0.236, respectively), whereas the Neoproterozoic and the middle to late Paleoproterozoic ones are not (Shapiro–Wilk test, with p-values of 0.042 and 0.014, respectively).

F-tests were not enough to guarantee that the Banda Alta IF came from a different population with a distinct variance from the others three categories. Student's t-tests and ANOVA analyses pointed differences within Banda Alta IF regarding the Neoproterozoic IF and the Archean to early Paleoproterozoic IF and, also, presented a relationship between the Banda Alta IF and the Paleoproterozoic IF. Despite this statistical possibility and the lack of unequivocal, direct geochronological data from the Banda Alta IF, it is agreed that this iron formation belong to the Neoproterozoic. Therefore, this statistic relation does not contribute to the discussion.

Due to the distribution nature of these two categories, Neoproterozoic IF and Banda Alta IF, we also performed a nonparametric Wilcoxon tests, presenting p-values < 0.0001 . These analyses confirm that the $\delta^{57}\text{Fe}$ values found in this paper, along with the previously published data from Angerer *et al.* (2016), are statistically anomalous when compared to the dataset from bulk $\delta^{57}\text{Fe}$ values of the Neoproterozoic.

Magnetic Analyses

Low temperature magnetization measurements in field cooled (FC) and zero field cooled (ZFC) were performed to identify the transition phases between different magnetic fractions. In particular the Verwey (~ 120 K) and the Morin (~ 260 K) transitions are indicators for stoichiometric magnetite and hematite, respectively. Besides the identification of the transition phases between different magnetic fractions, these analyses can indicate a biogenicity of magnetites, by presenting two distinct peaks at 100 and 120 K (Chang *et al.*, 2016; Caleffo *et al.*, 2019).

The selected four samples (RK62-43,70, RK62-43,90, RK62-62,25 and RK62-62,30) present negative $\delta^{57}\text{Fe}$ values, -1.312‰, -1.236‰, -2.267‰ and -1.802‰, respectively. It is possible to observe both Verwey (~ 120 K) and Morin (~ 260 K) transitions in three samples: RK62-62,30; RK62-43,70 and RK62-43,90 (Fig. 9 A-C). In the sample RK62-62,25, classified as chert, only the Morin transition is clear (Fig. 9 D) and even in a close observation (Fig. 10A), this sample does not show an evident presence of magnetite.

Regarding the possibility of biogenetic magnetite, neither of the samples present clear double Verwey transition, meaning a plateau between 100 and 120 K (Fig. 10). The sample RK62-62,30 (Figure 10B) points towards a double Verwey transition, but it is not well-defined. This dubious observation can be explained by the noisy data, the low concentration of magnetite in

these samples when compared to the hematite phase or due to the non-existence of the double Verwey transition.

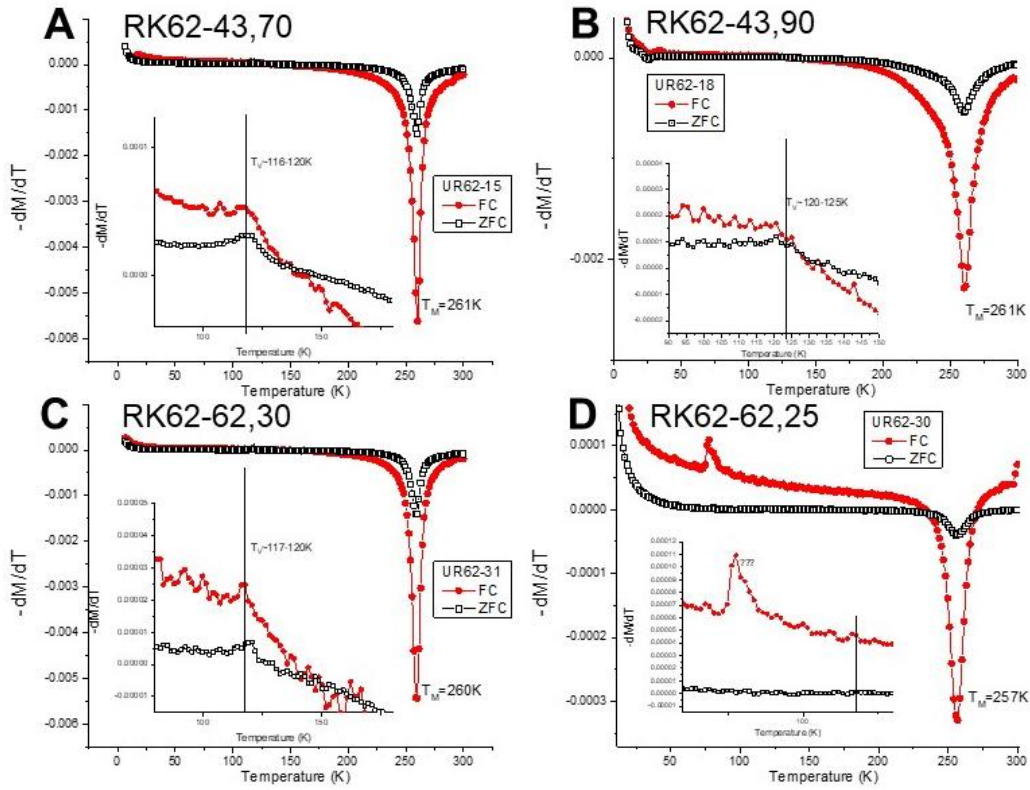


Fig. 9 - Low-temperature magnetization measurements after zero-field cooled (ZFC) and field-cooled (FC) conditions (FC/ZFC curves, presented by red and black curves, respectively), showing the Verwey (~ 120 K) and the Morin (~ 260 K) transitions.

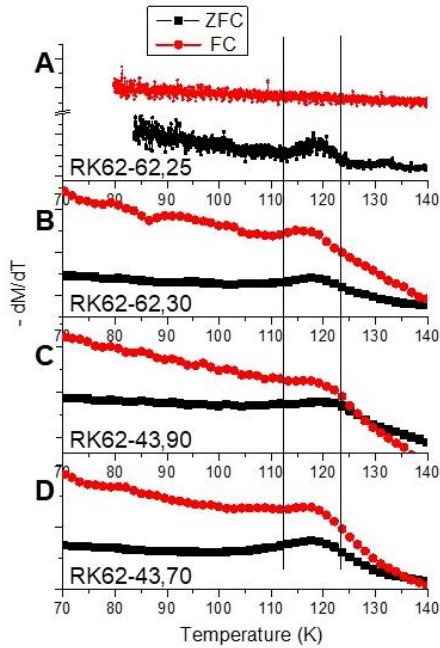


Fig. 10 - Minor scale observation of low-temperature magnetization measurements after zero-field cooled (ZFC) and field-cooled (FC) conditions (FC/ZFC curves, presented by red and black curves, respectively), highlighting the Verwey (~ 120 K) and the attempt of identification the double Verwey transition (100 and 120 K).

DISCUSSIONS

Diagenesis and palaeomagnetic implications

The iron formations can be characterized as global paleoclimatic archives (Bekker *et al.*, 2010; Konhauser *et al.*, 2017) and are intimately linked to the atmosphere-ocean interaction (Kirschvink, 1992 apud Kirschvink *et al.*, 2000; Hoffman *et al.*, 1998). These rocks enable research on depositional environment through geochemical and geochronological studies and, in addition, the investigation of paleogeographic reconstructions using paleomagnetic analyses.

In Brazil, the tectonic evolution of the Paraguay Belt and its consequences to the Gondwana tectonics are in debate, regarding magnetic poles and geochronological data (McGee *et al.*, 2018; Tohver *et al.*, 2006; Trindade *et al.*, 2003). It is important to stress that metamorphism can alter the rock magnetism and magnetic poles resulting in unreliable data (Slotznick *et al.*, 2018). Considering this, the characterization of the diagenetic stage and a temperature range in which the iron formations were submitted to is crucial for future execution of paleomagnetic studies, hence it was performed in the present research through XRD and petrographic analyses of siliciclastic facies along the studied drill cores.

The arkoses and siltstones along the drill cores present clay mineral paragenesis of illite + chlorite $\pm$ kaolinite and, in the siltstone, an expandable clay mineral, smectite (Fig. 5). It is interesting to highlight that the presence of smectite indicates a diagenetic stage (McKinley *et al.*, 2003), which implies temperatures below 200°C (Johnson *et al.*, 2019). Moreover, we observed FWHM values of 0.287 and 0.265°2 θ through the determination of the Kübler Index in illites. These FWHM values characterize the anchizone grade of metamorphism with temperatures <300°C (Kübler, 1964; Kisch, 1987; Merriman & Frey, 1999; Johnson *et al.*, 2019). However, Warr & Ferreiro Mahlmann (2015) postulated revised boundary limits for upper and lower anchizone, setting them at FWHM equal 0.32 and 0.52°2 θ , respectively. These newer statements positioned the analyzed samples into the epizone (with FWHM <0.32°2 θ), related to the boundary of prehnite-pumpellyite and pumpellyite-actinolite facies, with estimated temperatures around or slightly higher than 300°C (Warr & Cox, 2016; Johnson *et al.*, 2019).

The presented data point that the samples did not went through a great metamorphic event. There are indicators to support a range from diagenesis stage, in regard to the presence of smectite, to low metamorphic grade, which may have reached even pumpellyite-actinolite facies. Also, the petrographic analyses in the siliciclastic facies and in iron formations do not display any metamorphic textures (section 4.1) thus corroborating to the previous conclusion. Additional researches on these clay mineral proxies are needed to understand the complex diagenetic processes regarding these rocks and the possibility of a posterior thermal event in the region, briefly introduced by Fazio *et al.* (2019) in samples of the stratigraphically above Corumbá Group, indicating a possible posterior fluid percolation in the area.

The analysed siliciclastic rocks are interbedded with the iron formations, which implies that the IFs present that same (very-) low metamorphic stage (Fig. 3b). Taking the abovementioned evidences into account, we suggest that the Banda Alta IF has not suffered significative post depositional alterations, in accordance to the findings of Angerer *et al.* (2020) and Biondi *et al.* (2020). These studies presented arguments regarding oxygen isotope values in hematite, indicating reached temperatures of 71 to 173 °C, and the presence of long chain oil type in manganese layers with kremydlite structures, presenting temperatures around 90 °C. The estimated temperature presented in this paper are ranging from 200 to ~300°C, higher than the previous researches in Angerer *et al.* (2020) and Biondi *et al.* (2020). However, these temperatures are lower than a greenschist facies (Warr & Cox, 2016; Johnson *et al.*, 2019) and, therefore, the IF's primary characteristics are probably still preserved (Fig. 4). Accordingly, we can validate some geochemical signatures such as REE patterns and neodymium isotope ratios (ϵ_{Nd} , Viehmann *et al.*, 2016), discussed in subsequent sections. Moreover, we may validate the Banda Alta IF's magnetic poles, but we consider necessary a detailed research on the (re)magnetization aspects of these rocks (e. g., Roberts, 2015). There have been no paleomagnetic research on the Banda Alta IF, which makes it an interesting target for future magnetic studies, having important implications on paleogeographic reconstructions.

The Urucum isotopic anomaly

After our thorough bibliographic compilation of $\delta^{57}\text{Fe}$ bulk data in iron formations across the Precambrian (section 4.4), it was possible to underline different ranges of isotopic values (Fig. 7). The Archean to early Paleoproterozoic IF (4.0 to 2.4 Ga) presents $\delta^{57}\text{Fe}$ values from -2.34‰ to 2.51‰, the middle to late Paleoproterozoic IF (2.4 to 1.0 Ga), from -2,74‰ to 1,63‰, and the Neoproterozoic IF, from -0,98‰ to 3,54‰. These values display similarities to the presented compilations by Rouxel *et al.* (2005), Bekker *et al.* (2010) and Planavsky *et al.* (2012). The main difference between this paper's compilation and the ones previously mentioned is the chosen data of only bulk-type analyses in iron formations samples. These distinct ranges of iron isotopic values are the theoretical basis of an ongoing discussion on mechanisms of oxidation through the Precambrian (Kunzmann *et al.*, 2017, Rouxel *et al.*, 2005; Yamaguchi *et al.*, 2005, Planavsky *et al.*, 2012). There are two different approaches regarding this discussion, the first one is based solely on a geochemical view and the second is also biologically-influenced.

The geochemical approach of Planavsky *et al.* (2012) argues that the differences between the ranges and averages of the Archean to early Paleoproterozoic (average of 0,252‰), before the GOE and with pO_2 less than 0.001% of the present atmospheric levels (PAL; Laakso & Schrag, 2017), and the middle to late Paleoproterozoic (average of -1,283‰), after GOE with pO_2 between 0.1% and 10% PAL (Laakso & Schrag, 2017), are related to the lack of a redoxcline in the early Precambrian. The absence of this redoxcline produced Archean to early Paleoproterozoic BIF

deposits, with positive iron isotopic values, and black shales, with negative ones (Rouxel *et al.*, 2005; Yamaguchi *et al.*, 2005). In contrast, the Paleoproterozoic after GOE presents a discrete redoxcline and a wider range of $\delta^{57}\text{Fe}$ values due to the incomplete oxidation of the iron reservoir in an environment with a low concentration of oxygen (Planavsky *et al.*, 2012). In this hypothesis, the Neoproterozoic Era, with a higher concentration of O_2 resulted in a more complete oxidation of the iron inventory and narrower ranges (Kunzmann *et al.*, 2017).

The biologically-influenced approach is related to diagenetic and microbial processes, producing distinct ranges of $\delta^{57}\text{Fe}$ values thus reflecting the evolution in the biosphere and the metabolic bacterial activity through the Precambrian Eon (Johnson *et al.*, 2008b; Li *et al.*, 2015). Through the integrated C-S-Fe analyses of Johnson *et al.* (2008b), it is possible to discuss this biogeochemical view and elucidate the different ranges of $\delta^{57}\text{Fe}$ values over time. In the early Precambrian, before GOE, Fe isotopes present a positive average in a reflection of the incomplete oxidation of iron inventory. Considering the biogeochemical cycles, Konhauser *et al.* (2007) argue that the mechanism for this incomplete oxidation in the Archean was more likely through anaerobic photosynthesis than abiotic mechanisms, creating local oxygen oases, in which iron formations were possible to precipitate. In the early Paleoproterozoic, during the (probable) continuous emergency of oxygen, Johnson *et al.* (2008b) predicted that a great amount of Fe (III) would become available in the ocean and, therefore, increase processes such as the DIR, producing large quantities of fractionated $\delta^{57}\text{Fe}$ values, as observed in Fig. 7. After the Great Oxidation Event, there is a consensus concerning the presence of atmospheric O_2 and the establishment of oxygenic photosynthesis, reflected in negative values of organic $\delta^{13}\text{C}$ analyses (Johnson *et al.*, 2008b). Moreover, we observe that the iron isotopic values from ages ca. 1.8 are less negative suggesting that dissimilatory iron reduction DIR was less extensive (e.g., Johnson *et al.*, 2008b). At last, the Neoproterozoic deposition of iron formation present Fe isotopes values tending towards zero, reflecting the complete oxidation of Fe (II), as expected for an oxygen-rich atmosphere.

The Banda Alta IF's $\delta^{57}\text{Fe}$ data presented here (section 4.3) allows us to better understand its iron isotopic peculiarities. The values displayed represent an important statistically-proved negative anomaly comparing to the Neoproterozoic IF (ranging from -0,98‰ to 3,54‰). The bulk values found in the Banda Alta IF range from -2,836‰ to 0,094‰ (mean = -1,377‰), showing a preferred retention of light isotopes than of heavier ones.

Our analyses were performed preferentially in BIF samples without carbonate contribution, as shown in the petrographic investigation (section 4.1). Still, our results indicate strong Fe isotope fractionation in pure BIF samples. These results contrast with the findings of Angerer *et al.* (2016), which presented fractionated $\delta^{57}\text{Fe}$ values assigned only to a carbonate-facies BIF, in the geochemical-determinate “zone 1” and interpreted as carbonate precipitation through bacteria mediation in the shallow zone of the basin. However, Viehmann *et al.* (2016)

did not observe these high carbonate contents in the iron formations within the studied drill cores and did not managed to divide them into zones as Angerer *et al.* (2016), using the same geochemical indicators. Therefore, the acknowledged $\delta^{57}\text{Fe}$ fractionated values found in the Banda Alta IF in samples without carbonate contribution allows the discussion of a possible biological trigger for the iron formation genesis that will be presented in section 5.3.

In light of the anomalous aspect of the Banda Alta IF, we attempt to observe possible trends of iron isotopic values through the stratigraphy. The Cryogenian iron formations worldwide appear to display a systematic feature of increasing $\delta^{57}\text{Fe}$ values with an up-section trend during post-glacial transgression (Halverson *et al.*, 2011; Cox *et al.*, 2016; Lechte *et al.*, 2018; Kunzmann *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2019). In this hypothesis, the variations of Fe isotopes are controlled by the degree of Fe precipitation, associated with global glaciation events (Zhu *et al.*, 2019). These iron isotopic variations are thought to reflect global environmental changes due to the decrease in seawater Eh caused by transgression and/or decrease in seawater pH resulting from ocean acidification, explained by the Rayleigh fractionation model (Zhu *et al.*, 2019).

Although some iron formation sections present this secular variation, there are still some inconsistencies and uncertainty in the trend observation, pointed by Lechte *et al.* (2018) in the studies of the Kingston Peak Formation, in California, for example. Furthermore, it is important to comprehend whether this variation is observed in a specific section of the iron formation or when observed the full IF's sequence.

In Banda Alta Formation, the suggested up-section trend of increasing $\delta^{57}\text{Fe}$ values presented by Angerer *et al.* (2016) and displayed by Zhu *et al.* (2019) has not been observed within the data presented in this paper (Fig. 6). The absence of this trend shows that the variations of Fe isotopes in the region are probably not globally-related, but instead reflect local conditions in restricted basins and/or porewater compositions, as suggested by Yamaguchi *et al.* (2005). Therefore, this consists in an argument towards the restriction between the Jacadigo basin and the ocean (e.g., Freitas *et al.*, 2011; Angerer *et al.*, 2016).

The Urucum District: iron source and depositional model

The iron source of Urucum District remains a debate theme in the literature (e.g., Trompette *et al.*, 1998; Angerer *et al.*, 2016; Souza *et al.*, 2019). The main iron source proposed for the Urucum BIFs is the hydrothermal source, but a porewater source has also been briefly speculated (e.g., Angerer *et al.*, 2016).

Sensible to iron source variation, the biogeochemical iron cycle in BIF deposits is crucial to the interpretation of the Precambrian environment. Therefore, using Fe isotopic analyses, it is possible to glimpse the iron source problematics and its pathway in the redox conditions (Johnson *et al.*, 2003; Konhauser *et al.*, 2017). Considering the possible iron sources, riverine-iron, dust, hydrothermal and porewater derived iron, all of these are characterized by near neutral isotopic

composition ($\sim 0.00\%$), except for the latter (e.g., Kunzmann *et al.*, 2017). The most acceptable iron source for banded iron formations worldwide is the hydrothermal (Li *et al.*, 2015) and, according to Beard *et al.* (2003b), the average $\delta^{56}\text{Fe}$ values are -0.3% . By contrast, the porewater derived-iron presents a lighter isotopic composition (Johnson *et al.*, 2008a), ranging from -3.5% to -0.5% (e.g., Kunzman *et al.*, 2017). These iron isotopic compositions of the precipitated iron oxides will present primary $\delta^{56}\text{Fe}$ values, such as the iron source, if it has not gone through a fractionation process. We recognize the ongoing debate (e. g. Beard & Johnson, 2004) on Fe isotope fractionation due to intense post depositional alterations. However, as we observed in the diagenetic analysis (section 5.1), these rocks have only been very lightly metamorphosed and the $\delta^{57}\text{Fe}$ values should not have suffered any fractionations.

Taking the characteristic iron isotopic compositions of possible iron sources into account, this paper's fractionated iron isotopic data (mean = -1.377%) shed a light on how the current acceptable hydrothermal model does not completely apply to the genesis of the Banda Alta IF.

In this regard, a question is risen 'what is Fe isotopic fractionation related to?'. This process reflects the redox transformation between Fe (II) and Fe (III) and it is connected to three major factors (Johnson *et al.*, 2003; Beard & Johnson, 2004, Angerer *et al.*, 2016): changes in iron sources, mineral-specific equilibrium fractionation, and enrolment of bacteria metabolic processes. Analysing these factors, we can dismiss the second alternative due to the lack of competition for Fe isotopes within the rock paragenesis. Moreover, the nature of the bulk analyses performed is a method that is not influenced by redistribution of isotopes between individual mineral phases (Kunzmann *et al.*, 2017). We can also reject the hypothesis of changes in the iron sources because if there were changes in the fluid's composition, we would have observed in geochemistry such as REE patterns along the drill core's sections and, so far, none of the published researches points towards this interpretation (Angerer *et al.*, 2016, Viehmann *et al.*, 2016).

Therefore, we suggest that the bacterial metabolic activity played an important role for the availability of Fe (II) for the genesis of the Banda Alta IF and the low $\delta^{57}\text{Fe}$ values can be an indirect proxy of this biological activity, as already pointed by Johnson *et al.* (2008b). In this context, the iron isotopic fractionation can occur (1) related to dissimilatory iron reduction (DIR) producing a biologically recycled iron (Li *et al.*, 2015) or (2) related to bio-induced precipitation of iron oxides (Carlut *et al.*, 2015; Callefo *et al.*, 2019). In the attempt to recognize biogenetic magnetite through the identification of a double Verwey's transition (Carlut *et al.*, 2015; Chang *et al.*, 2016; Caleffo *et al.*, 2019), low-temperature magnetization measurements were carried out in iron isotopic fractionated samples (Fig. 9). The absence of a double Verwey's transition (Fig. 10) in our data indicates the lack of evidences for bio-induced precipitation of iron oxide phases. This result points towards the essential activity of DIR processes in the Banda Alta IF's genesis.

It is important to highlight that DIR was already a diffused form of metabolism in the early Precambrian (Konhauser *et al.*, 2011; Bekker *et al.*, 2010; Vargas *et al.*, 1998) and its radiation happened along the late Archean (e. g. Bekker *et al.*, 2010; Konhauser *et al.*, 2011). Specifically, in the Jacadigo basin, Angerer *et al.* (2016) already pointed towards the enrolment of bacteria in Banda Alta IF due to Fe isotope fractionation observations and calcium carbonate spheroids. However, the authors postulated a restrict shallow water facies, restricted to carbonate-rich IF facies, which we already indicate that it is not the case. Furthermore, Biondi *et al.* (2020) argued the genesis of the manganese layers mediated by microbial colonies, placing the biological view into these depositions.

Analyzing the newer presented data, we can propose a different approach for the biological evolvement. Coupling the isotopic neodymium analyses performed by Viehmann *et al.* (2016) and the iron isotopic data found in this paper (Table 1), we can trace iron sources in the iron formations (e. g. Cox *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2015). The negative $\epsilon\text{Nd}(t)$ values in the Banda Alta IF indicate a contribution from “continental” iron (e. g. Konhauser *et al.*, 2017) and the light iron isotopic compositions (e.g., Johnson *et al.*, 2008a) highlight an important bacteria metabolism in the IF’s genesis. This correlation allows us to propose a continental iron source as the major pathway by which iron is supplied to the ocean water column (Taylor & Konhauser, 2011). Once this Fe (III) reaches the water column, it becomes a part of the microbial dissimilatory iron reduction (DIR) process that released Fe(II) from pore fluids in continental margin sediments to the basin (Fig. 11; Konhauser *et al.*, 2017; Homoky *et al.*, 2009).

Previous studies already suggest the occurrence of this process (called “benthic iron shuttle”) in the iron formation’s genesis (Konhauser *et al.*, 2017; Taylor and Konhauser, 2011; Li *et al.*, 2015; Severmann *et al.*, 2008). In view of the hydrothermal evidence presented by the Urucum District’s literature; we don’t dismiss these fluids contributions as an iron source. However, we here present evidence of bacteria-mediated processes. Therefore, we propose a dual-iron source model for Banda Alta IF, considering both hydrothermal and biologically-recycled Fe(II) processes (Fig. 11).

The latest depositional model for the Banda Alta IF is proposed by Angerer *et al.* (2016) in an alternated ice-cover and ice-retraction within a restricted basin. That study emphasizes the restrict connection of the basin to the ocean with the non-observation a secular Fe isotope variation (section 5.3). Regarding the alternation of ice cover in the basin, diamictites would be deposited during glacial cover, which minimize hydrological exchange with the ocean, building a redoxcline and maintaining the metals in solution, whereas laminated iron formations would be precipitated with the retraction of the ice, leading to oxidizing conditions (Lechte *et al.*, 2016). However, according to Le Heron (2015), this mechanism of deposition could be achieved without the ice-free conditions. In addition, the retraction of the ice-cover would represent a major environmental change and, therefore, produce some transitional facies between the diamictites

and the iron formation (Lechte *et al.*, 2016). Due to the non-observation of this transitional facies, we propose a constant presence of ice-cover within the basin, as suggested by Hiatt *et al.* (2019) for the Cerradinho Formation of the overlying Corumbá Group in the same Corumbá region. At last, the oxidizing conditions would occur through the input of subglacial meltwater discharge (Angerer *et al.*, 2016; Hoffman *et al.*, 2017).

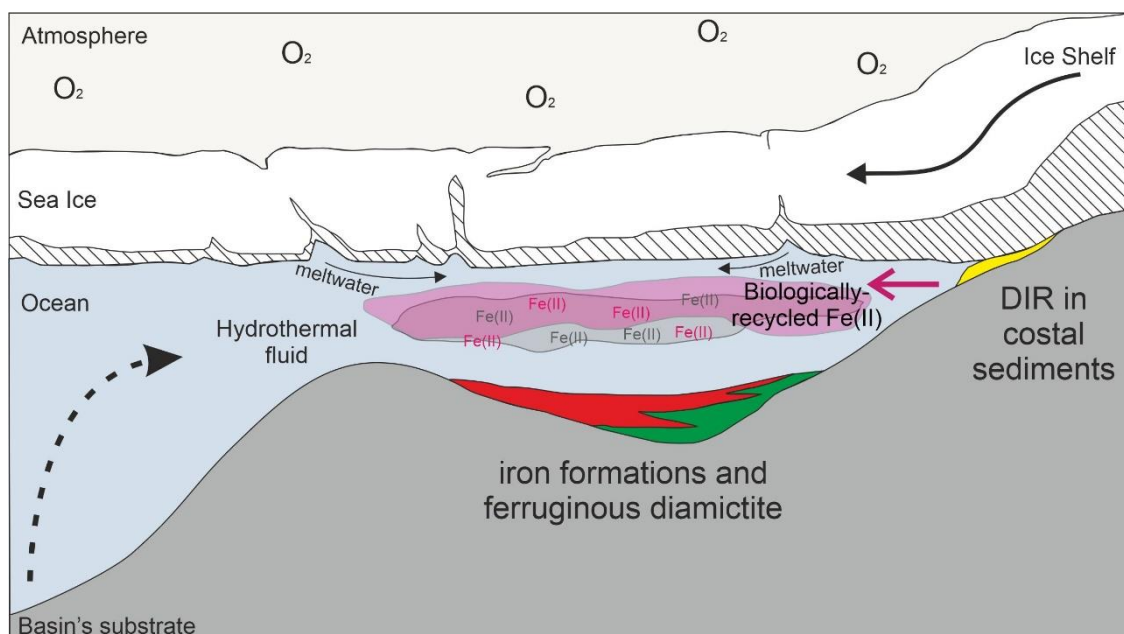


Fig. 11 – Depositional scenario for the Banda Alta Formation of continuous ice-covered in restrict-basin. It is important to emphasize the dual-iron sources, considering both hydrothermal and biologically-recycled Fe (II) processes. The biological process consists in a continental Fe (III) source, which reaches the water column and becomes a part of the microbial dissimilatory iron reduction (DIR) process that released Fe (II) to the basin, the benthic iron shuttle. As for the oxidation mechanism, it is proposed to be a result of the input of subglacial meltwater discharge.

CONCLUSIONS

Iron isotopic analyses are crucial to better comprehend the biogeochemical iron cycle, including source of metal fertilization and oxidation mechanisms. Considering the limited published Fe isotope dataset on Neoproterozoic sequences, this paper brings new contributions and enables the discussion of biological enrolment in the Banda Alta iron formation's genesis (Jacadigo Group, Urucum District).

In order to achieve a temperature range in which these rocks were submitted, we performed a diagenetic evaluation, through clay mineral paragenesis and Kübler Indexes, within the siliciclastic facies interbedded with the iron formation along the studied drill cores. We were able to indicate a very low metamorphic grade, ranging from diagenesis to epizone (at maximum

reached the pumpellyite-actinolite facies) for this formation with temperatures from 200 to ~300°C. The lack of metamorphic indicators in the petrographic analyses corroborates to this conclusion and because of that we could validate primary geochemical data and, possibly, magnetism signals. Therefore, we can stress that this formation could be a target for paleomagnetic studies, with direct consequences to paleogeographic reconstructions in the Neoproterozoic glaciation context.

The negative $\delta^{57}\text{Fe}$ bulk values found in the Banda Alta IF was statistically tested for anomaly behaviour in relation to a compiled dataset of bulk Fe isotopes in iron formations samples through the Precambrian. The results pointed to a statistically-proved negative anomaly in the Banda Alta IF thus reflecting a complex discussion around the depositional model for the Urucum District. Observing the $\delta^{57}\text{Fe}$ distribution through the stratigraphy of the studied drill cores, we highlight the possibility that the analyses reflect local restricted basin conditions rather than global ones. This suspicion is based on the lack of the systematic up section trend of $\delta^{57}\text{Fe}$ values, as suggested for other Cryogenian sections. Although the Jacadigo basin's configuration is still uncertain, we present an additional argument towards this restrict setting.

The anomalous Fe isotopes point towards biological isotopic fractionation and the absence of evidences of bio-induced magnetite through magnetic measurements led to the proposition of a biological contribution in the availability of Fe (II) in the basin. Considering the anomaly in the $\delta^{57}\text{Fe}$ values, combined with previously published neodymium isotopic analyses indicating contribution from “continental” iron, we propose a dual-iron source model, hydrothermal and biologically-recycled Fe (II) through dissimilatory iron reduction (DIR) process. The latter process, also called “benthic iron shuttle”, results in an iron source through the bacteria-mediated iron reduction of continental Fe (III) input, supported by the ϵNd data.

In conclusion, the multiproxy approach facilitates a better understanding of the Urucum District context, including the enrolment of the biosphere in the metal fertilization for the iron formation precipitation.

Acknowledgements

This research was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001 and by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico Brasil (CNPq). The authors thank the Geoscience Institute of the Universidade de Brasília and their laboratories. We also greatly acknowledge the access to the drill core samples from the Vale Company in the Urucum District and the support of Prof. Dr. Detlef W. G. Walde. At last, we thank Lucas Orsini for the sample photos and providing language help and Dr. Felipe Corrales for general support, productive discussions and proof reading this paper.

REFERENCES

- Adorno, R.R., do Carmo, D.A., Germs, G., Walde, D.H.G., Denezine, M., Boggiani, P.C., Silva, S.C.S., Vasconcelos, J.R., Tobias, T.C., Guimarães, E.M., Vieira, L.C., Figueiredo, M.F., Moraes, R., Caminha, S.A., Suarez, P.A.Z., Rodrigues, C.V., Caixeta, G.M., Pinho, D., Schneider, G., Muyamba, R., 2017. *Cloudina lucianoi* (Beurlen & Sommer, 1957), Tamengo Formation, ediacaran, Brazil: taxonomy, analysis of stratigraphic distribution and biostratigraphy. *Precambrian Research*. v. 301 p. 19–35. doi:10.1016/j.precamres.2017.08.023
- Almeida, F.F.M. 1945. Geologia do sudoeste mato grossense. Bol. Dep. Nac. Prod. Mineral (DNPM), Rio de Janeiro, Brasil. v. 116, 118 pp.
- Almeida, F. F. M. 1946. Origem dos minérios de ferro e manganês de Urucum (Corumbá, Estado de Mato Grosso do Sul). Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia. Rio de Janeiro: DNPM. v. 119 p. 1-58.
- Alves, D.B., 1987. Desenvolvimento da metodologia de separação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no Centro de Pesquisas da Petrobrás. Bol. Geociencias Petrobras. v. 1 (2) p. 157–175.
- Angerer, T., Hagemann, S.G., Walde, D.H.G., Halverson, G.P., Boyce, A.J., 2016. Multiple metal source in the glaciomarine facies of the Neoproterozoic Jacadigo iron formation in the “Santa Cruz deposits”, Corumbá, Brazil. *Precambrian Research*. v. 275 p. 369–393.
- Angerer, T., Hagemann, S. G., Walde, D. H. G. 2020. Diagenetic and supergene ore forming processes in the iron formation of the Neoproterozoic Jacadigo Group, Corumbá, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*). doi: 10.1016/j.jsames.2020.102902
- Beard, B.L., Johnson, C.M., Skulan, J.L., Nealson, K.H., Cox, L., Sun, H., 2003a. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chemical Geology*. v. 195 p. 87–117. doi:10.1016/S0009-2541(02)00390-X.
- Beard, B. L., Johnson, C. M., Von Damm, K. L., Poulson, R. L. 2003b. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. *Geology*. v. 31 (7) p. 629–632. doi: 10.1130/0091-7613(2003)031<0629:IICOF>2.0.CO;2
- Beard, B. L., Johnson, C. M. 2004. Fe Isotope Variations in the Modern and Ancient Earth and Other Planetary Bodies. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. v. 55. p. 319-357.
- Bekker, A., Holland, H. D., Wang, P.-L., Rumble, D., Stein, H. J., Hannah, J. L., Coetzee, L. L., Beukes, N. J. 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature* v. 427 p. 117-120. doi:10.1038/nature02260.
- Bekker, A., Slack, J.F., Planavsky, N., Krapez, B., Hofmann, 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*. v. 105 p. 467–508. doi:10.2113/gsecongeo.105.3.467.

- Biondi, J. C., Polgári, M., Gyollai, I., Fintor, K., Kovács, I., Fekete, J., Mojzsis, S. J. 2020. Biogenesis of the Neoproterozoic kremydilite manganese ores from Urucum (Brazil) – A new manganese ore type. *Precambrian Research*. v. 340: 105624. doi: 10.1016/j.precamres.2020.105624
- Boggiani, P.C., 1998. Análise estratigráfica da Bacia Corumbá (Neoproterozóico) – Mato Grosso do Sul. 181p. Dissertação (Doutorado). Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Boggiani, P. C., Gaucher, C., Sial, A. N., Babinski, M., Simon, C. M., Riccomini, C., Ferreira, V. P., Fairchild, T. R., 2010. Chemostratigraphy of the Tamengo Formation (Corumba group, Brasil): a contribution to the calibration of the Ediacaran carbon-isotope curve. *Precambrian Research*. v. 182, p. 382–401. doi: 10.1016/j.precamres.2010.06.003.
- Callefo, F., Ricardi-Branco, F., Hartmann, G. A., Galante, D., Rodrigues, F., Maldanis, L., Yokoyama, E., Teixeira, V. C., Noffke, N., Bower, D. M., Bullock, E. S., Braga, A. H., Coaquira, J. A. H., Fernandes, M. A. 2019. Evaluating iron as a biomarker of rhythmites — An example from the last Paleozoic ice age of Gondwana. *Sedimentary Geology*. v. 383, p. 1–15. doi: 10.1016/j.sedgeo.2019.02.002
- Camacho, A., Walter, X.A., Picazo, A., Zopfi, J., 2017. Photoferrotrophy: remains of an ancient photosynthesis in modern environments. *Frontiers in Microbiology*. v. 8 article 323. doi:10.3389/fmicb.2017.00323
- Campbell, I.H., Allen, C.M., 2008. Formation of supercontinents linked to increases in atmospheric oxygen. *Nature Geoscience*. v. 1 p. 554–558. doi:10.1038/ngeo259
- Campos, L.F.B. 2012. Diagenese das sequências Proterozóicas com base na caracterização de argilominerais – topo do Grupo Paranoá e base do Grupo Bambuí – Norte do Distrito Federal. 145p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília.
- Canfield, D.E., Poulton, S.W., Knoll, A.H., Narbonne, G.M., Ross, G., Goldberg, T., Strauss, H., 2008. Ferruginous conditions dominated later neoproterozoic deep-water chemistry. *Science*. v. 321 p. 949–952. doi:10.1126/science.1154499
- Carlut, J., Isambert, A., Bouquerel, H., Pecoits, E., Philippot, P., Vennin, E., Ader, M., Thomazo, C., Buoncristiani, J., Baton, F., Muller, E., Deldicque, D. 2015. Low temperature magnetic properties of the Late Archean Boolgeeda iron formation (Hamersley Group, Western Australia): environmental implications. *Frontiers in Earth Science*. v. 3. doi:10.3389/feart.2015.00018
- Chang, L., Heslop, D., Roberts, A.P., Rey, D., Mohamed, K.J., 2016. Discrimination of biogenic and detrital magnetite through a double Verwey transition temperature. *Journal of Geophysical Research, Solid Earth*. v. 121 p. 3–14. doi: 10.1002/2015JB012485

- Corrêa, J. A., Correia Filho, F. C. L., Scislewski, G., Neto, C., Cavallon, L. A., Cerqueira, N. L. S. e Nogueira, V. L. 1979. Geologia das regiões centro e oeste de Mato Grosso do Sul. Série Geológica Básica, Projeto Bodoquena. DNPM, 111p.
- Costa, M. L., Fernandez, O. J. C., Ribeiro, P. A., Silva, N. C e Poellmann, H. 2005. Contribuições mineralógicas e geoquímicas sobre a origem do minério de manganês do Morro do Urucum (Corumbá, Brasil). – 1st Simpósio Brás. de metalogenia (I SBM), resumos CD-ROM, Gramado.
- Cox, G. M., Halverson, G. P., Poirier, A., Le Heron, D., Strauss, J. V., Stevenson, R. 2016. A model for Cryogenian iron formation. *Earth and Planetary Science Letters*. v. 433 p. 280–292. doi:10.1016/j.epsl.2015.11.003
- Czaja, A. D., Johnson, C. M., Beard, B. L., Roden, E. E., Li, W., Moorbath, S. 2013 Biological Fe oxidation controlled deposition of banded iron formation in the ca. 3770Ma Isua Supracrustal Belt (West Greenland). *Earth and Planetary Science Letters*, 363, 192–203.
- D’el-Rey Silva, L.J.H.D.R., Walde, D.H.G., Saldanha, D.O., 2016. The Neoproterozoic–Cambrian Paraguay Belt, central Brazil: Part I — new structural data and a new approach on the regional implications. *Tectonophysics*. v. 676 p. 20–41. doi:10.1016/j.tecto.2016.03.019.
- Dauphas, N., Cates, N. L., Mojzsis, S. J., Busigny, V. 2007. Identification of chemical sedimentary protoliths using iron isotopes in the >3750 Ma Nuvvuagittuq supracrustal belt, Canada. *Earth and Planetary Science Letters*, 254, 358–376.
- Dorr II, J.V.N. 1945. Manganese and iron deposits of Morro do Urucum, Mato Grosso de Sul, Brazil. *Bulletin U. S. Geological Survey*. v.946A, 47 pp.
- Dorr II, J. V. N. 1973. Iron-formation in South America. *Economic Geology*. v. 68 p. 1005-1022.
- Evans, D. A., Beukes, N. J., Kirschvink, J. L. 1997 Low-latitude glaciation in the Palaeoproterozoic era. *Nature*. v. 386 p. 262–266.
- Eyles, N., Januszcak, N., 2004. Zipper-rift: a tectonic model for Neoproterozoic glaciations during the breakup of Rodinia after 750 Ma. *Earth-Science Reviews*. v. 65 p. 1–73. doi:10.1016/S0012-8252(03)00080-1
- Fairchild, I.J., Kennedy, M.J., 2007. Neoproterozoic glaciation in the Earth System. *J. Geol. Soc. London*. v. 164 p. 895–921. doi:10.1144/0016-76492006-191
- Fan, H., Zhu, X., Wen, H., Yan, B., Li, J., Feng, L. 2014. Oxygenation of Ediacaran Ocean recorded by iron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 140 p. 80–94. doi:10.1016/j.gca.2014.05.029
- Fazio, G., Guimarães, E. M., Walde, D. W. G., do Carmo, D. A., Adorno, R. R., Vieira, L. C., Denezine, M., Silva, C. B., Godoy, H. V., Borges, P. C., Pinho, D. 2019. Mineralogical and chemical composition of Ediacaran-Cambrian pelitic rocks of The Tamengo and Guaicurus formations, (Corumbá Group - MS, Brazil): Stratigraphic positioning and

- paleoenvironmental interpretations. *Journal of South American Earth Sciences*. v. 90 p. 487–503. doi: 10.1016/j.jsames.2018.11.025.
- Frei, R., Døssing, L.N., Gaucher, C., Boggiani, P.C., Frei, K.M., Bech Ártng, T., Crowe, S.A., Freitas, B.T. 2017. Extensive oxidative weathering in the aftermath of a late Neoproterozoic glaciation – Evidence from trace element and chromium isotope records in the Urucum district (Jacadigo Group) and Puga iron formations (Mato Grosso do Sul, Brazil). *Gondwana Research*. v. 49 p. 1-20. doi: 10.1016/j.gr.2017.05.003
- Freitas, B. T., Warren, L. V., Boggiani, P. C., Almeida R. P. e Piacentini T. 2011. Tectono-sedimentary evolution of the Neoproterozoic BIF-bearing Jacadigo Group, SW-Brazil. *Sedimentary Geology*. v. 238 p. 48–70. doi:10.1016/j.sedgeo.2011.04.001
- Gaucher, C., Boggiani, P. C., Sprechmann, P., Sial, A. N., Fairchild, T. 2003. Integrated correlation of the Vendian to Cambrian Arroyo del Soldado and Corumbá Groups (Uruguay and Brazil): palaeogeographic, palaeoclimatic and palaeobiologic implications. *Precambrian Research*. v. 120 p. 241-278.
- Graf Jr., J. L., O'connor, E. A., Van Leeuwen, P. 1994. Rare earth element evidence of origin and depositional environment of late Proterozoic ironstone beds and manganese-oxide deposits, SW Brazil and SE Bolivia. *Journal of South American Earth Sciences*. v. 7 p. 115-133.
- Gumsley, A.P., Chamberlain, K.R., Bleeker, W., Söderlund, U., de Kock, M.O., Larsson, E.R., Bekker, A., 2017. Timing and tempo of the Great Oxidation Event. *PNAS*. v. 114, p.1811–1816. doi:10.1073/pnas.1608824114
- Halverson, G.P., 2006. A Neoproterozoic Chronology, in: Xiao, S., Kaufman, A.J. (Eds.), *Neoproterozoic geobiology and paleobiology*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 231–271. doi:10.1007/1-4020-5202-2
- 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*. v. 309 p. 100–112. doi:10.1016/j.epsl.2011.06.021.
- Harada, M., Tajika, E., Sekine, Y., 2015. Transition to an oxygen-rich atmosphere with an extensive overshoot triggered by the Paleoproterozoic snowball Earth *Earth and Planetary Science Letters*. v. 419 p. 178–186. doi:10.1016/j.epsl.2015.03.005
- Hasui, Y., Almeida, F. F. M. 1970. Geocronologia do Centro-Oeste brasileiro. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, São Paulo v. 19 (1) p. 5–26.
- Hiatt, E. E., Pufahl, P. K., Guimarães, L. S. 2019. Iron and phosphorus biochemical systems and the Cryogenian-Ediacaran transition, Jacadigo basin, Brazil: Implications for the Neoproterozoic oxygenation event. *Precambrian Research* v. 337: 105533. doi:10.1016/j.precamres.2019.105533

- Hoefs, J., Müller, G., Schuster, K.A. e Walde, D. 1987. The Fe-Mn ore deposits of Urucum, Brazil: an oxygen isotope study. *Chemical Geology*. v. 65 p. 311-319.
- Hoffman, P.F., Kaufman, A.J., Halverson, G.P., Schrag, D.P., 1998. A Neoproterozoic Snowball Earth. *Science*. v. 281 p. 1342–1346. doi:10.1126/science.281.5381.1342
- Hoffman, P. F., Li, Z-X. 2009. A palaeogeographic context for Neoproterozoic glaciation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. v. 277 p. 158–172. doi:10.1016/j.palaeo.2009.03.013
- Hoffman, P. F., Abbot, D. S., Ashkenazy, Y., Benn, D. I., Brocks, J. J., Cohen, P. A., Cox, G. M., Creveling, J. R., Donnadieu, Y., Erwin, D. H., Fairchild, I. J., Ferreira, D., Goodman, J. C., Halverson, G. P., Jansen, M. F., Le Hir, G., Love, G. D., Macdonald, F. A., Maloof, A. C., Partin, C. A., Ramstein, G., Rose, B. E. J., Rose, C. V., Sadler, P. M., Tziperman, E., Voigt, A., Warren, S. G. 2017. Snowball Earth climate dynamics and Cryogenian geology-geobiology. *Science Advances*. v. 3: e1600983. doi: 10.1126/sciadv.1600983
- Holland, H.D., 2002. Volcanic gases, black smokers, and the great oxidation event. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 66 p. 3811–3826. doi:10.1016/S0016-7037(02)00950-X
- Holland, H.D., 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B, Biol. Sci.* v. 361 p. 903–915. doi:10.1098/rstb.2006.1838.
- Homoky, W. B., Severmann, S., Mills, R. A., Statham, P. J., Fones, G. R. 2009. Pore-fluid Fe isotopes reflect the extent of benthic Fe redox recycling: Evidence from continental shelf and deep-sea sediments. *Geology*. v. 37(8) p. 751–754. doi: 10.1130/G25731A.1
- Hyde, W.T., Crowley, T.J., Baum, S.K., Peltier, W.R., 2000. Neoproterozoic “Snowball Earth” simulations with a coupled climate/ice-sheet model. *Nature* v. 405 p. 425–429. doi:10.1038/35013005
- Johnson, C. M., Beard, B. L., 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 formations from the Transvaal Craton. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. v. 144 p. 523–547. doi:10.1007/s00410-002-0418-x
- Johnson, C.M., Beard, B.L., Klein, C., Beukes, N.J., Roden, E.E., 2008a. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*. v. 72 p. 151–169. doi:10.1016/j.gca.2007.10.013.
- Johnson, C.M., Beard, B.L., Roden, E.E., 2008b. The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in modern and ancient earth. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 36, 457–493. doi:10.1146/annurev.earth.36.031207.124139
- Johnson, H. E., Wiltschko, D. V., Harris, J. P. 2019. Diagenetic to incipient metamorphic zones of the Benton Uplift, Ouachita Orogen, Arkansas, USA. *GSA Bulletin*. doi:10.1130/B35174.1

- Jones, J.P. 1985. The southern border of the Guaporé shield in western Brazil and Bolivia: an interpretation of its geologic evolution. *Precambrian Research*. v. 28 p. 111-135
- Kisch H. J. 1987. Correlation between indicators of very low-grade metamorphism. in: “Low Temperature Metamorphism”, M. Frey (Ed.), Blackie, Glasgow and London, p.227-300.
- Kirschvink, J. L. 1992. Late Proterozoic Low-Latitude Global Glaciation: the Snowball Earth. In: *The Proterozoic biosphere: a multidisciplinary study*. Cambridge University Press, New York, pp. 51-52.
- Kirschvink, J.L., Gaidos, E.J., Bertani, L.E., Beukes, N.J., Gutzmer, J., Maepa, L.N., Steinberger, R.E., 2000. Paleoproterozoic snowball earth: extreme climatic and geochemical global change and its biological consequences. *PNAS*. v. 97, p. 1400–1405. doi:10.1073/pnas.97.4.1400
- Klein, C., Ladeira, E. A. 2004. Geochemistry and mineralogy of Neoproterozoic banded iron formations and some selected, siliceous manganese formations from the Urucum district, Mato Grosso do Sul, Brazil. *Economic Geology*. v. 99, p. 1233–1244.
- Knoll, A. H. 2003. The geological consequences of evolution. *Geobiology*. v. 1 p. 3–14.
- Konhauser, K. O., Amskold, L., Lalonde, S. V., Posth, N. R., Kappler, A., Anbar, A. 2007. Decoupling photochemical Fe(II) oxidation from shallow-water BIF deposition Earth and Planetary Science Letters. v. 258 p. 87–100. doi: 10.1016/j.epsl.2007.03.026.
- Konhauser, K. O., Kappler, A., Roden, E. E. 2011. Iron in microbial metabolisms. *Elements*. v. 7 p. 89–93. doi: 10.2113/gselements.7.2.89
- Konhauser, K.O., Planavsky, N.J., Hardisty, D.S., Robbins, L.J., Warchola, T.J., Haugaard, R., Lalonde, S.V., Partin, C.A., Oonk, P.B.H., Tsikos, H., Lyons, T.W., Bekker, A., Johnson, C.M., 2017. Iron formations: A global record of Neoarchaeon to Palaeoproterozoic environmental history. *Earth-Science Reviews*. v.172 p. 140–177. doi:10.1016/j.earscirev.2017.06.012
- Kopp, R.E., Kirschvink, J.L., Hilburn, I.A., Nash, C.Z., 2005. The Paleoproterozoic snowball Earth: a climate disaster triggered by the evolution of oxygenic photosynthesis. *PNAS* v. 102 p. 11131–11136. doi:10.1073/pnas.0504878102
- Kübler, B. 1964. Les argiles, indicateurs de métamorphisme. *Rev. Inst. Franc. Petrol.* v.19. p.1093–1112.
- Kunzmann, M., Gibson, T.M., Halverson, G.P., Hodgskiss, M.S.W., Bui, T.H., Carozza, D.A., Sperling, E.A., Poirier, A., Cox, G.M., Wing, B.A., 2017. Iron isotope biogeochemistry of Neoproterozoic marine shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 209 p. 85–105. doi:10.1016/j.gca.2017.04.003
- Laakso, T.A., Schrag, D.P. 2017. A theory of atmospheric oxygen. *Geobiology*. v. 15 p. 366–384. doi:10.1111/gbi.12230

- Le Heron, D.P., 2015, The significance of ice-rafted debris in Sturtian glacial successions: *Sedimentary Geology*, v. 322, p. 19–33, doi:10.1016/j.sedgeo.2015.04.001
- Lechte, M., Wallace, M. 2016. Sub-ice shelf ironstone deposition during the Neoproterozoic Sturtian glaciation. *Geology*. v. 44 p. 883–886. doi:10.1130/G38495.1
- Lechte, M. A., Wallace, M. W., Hooda, A. v. S. Planavsky, N. 2018. Cryogenian iron formations in the glaciogenic Kingston Peak Formation, California. *Precambrian Research*. v. 310 p. 443–462. doi: 10.1016/j.precamres.2018.04.003
- Leeuwen, P. V., and Graf Jr., J. L. 1987. The Urucum Mutun iron and manganese deposits, Mato Grosso do Sul, Brasil and Sta. Cruz, Bolivia. Part II. Stratigraphy and origin: *Geologie en Mijnbouw*, v. 65, p. 327–343.
- Li, Z.-X., Evans, D.A.D., Halverson, G.P., 2013. Neoproterozoic glaciations in a revised global palaeogeography from the breakup of Rodinia to the assembly of Gondwanaland. *Sedimentary Geology*. v. 294 p. 219–232. doi:10.1016/j.sedgeo.2013.05.016
- Li, W., Beard, B. L., Johnson, C. M. 2015. Biologically recycled continental iron is a major component in banded iron formations. *PNAS*. v. 112 (27) p. 8193–8198. doi:10.1073/pnas.1505515112
- Litherland, M., Annells, R. N., Appleton, J. D., Berrangé, J. P., Bloomfield, K., Burton, C. C. J., Darbyshire, D. P. F., Fletcher, C. J. N., Hawkins, M. P., Klinck, B. A., Llanos, A., Mitchell, W. I., O'Connor, E. A., Pitfield, P. E. J., Power, G., Webb, B. C. 1986. The geology and mineral resources of the Bolivian Precambrian shield. *British Geol. Surv., Overseas Mem.* v.9, 153 pp.
- McGee, B., Babinski, M., Trindade, R., Collins, A. S. 2018. Tracing final Gondwana assembly: Age and provenance of key stratigraphic units in the southern Paraguay Belt, Brazil. *Precambrian Research*. v. 307 p. 1–33. doi: 10.1016/j.precamres.2017.12.030.
- McKinley, J. M., Worden, R. H., Ruffell, A. H. 2003 Smectite in sandstones: a review of the controls on occurrence and behaviour during diagenesis. *International Association of Sedimentologists. Special Publication*. v. 34 p. 109–128
- Merriman, R. J., Frey, M. 1999. Patterns of very low-grade metamorphism in metapelitic rocks. In: *Low-Grade Metamorphism*, M. Frey & D. Robinson (Eds.), Blackwell Science, Oxford, p.61-107.
- Michard, A., Michard, G., Stüben, D., Stoffers, P., Cheminée, J-L., Binard, N. 1993 Michard, A., *et al.*, 1993. Submarine thermal springs associated with young volcanoes: The Teahitia vents, Society Islands, Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 57 (21–22) p. 4977–4986. doi:10.1016/S0016-7037(05)80003-1
- Nie, N.X., Dauphas, N., Greenwood, R.C., 2017. Iron and oxygen isotope fractionation during iron UV photo-oxidation: Implications for early Earth and Mars. *Earth and Planetary Science Letters*. v. 58 p. 179–191. doi:10.1016/j.epsl.2016.10.035

- O'Connor, E.A. & Walde, D.H.G. 1985. Recognition of an Eocambrian orogenic cycle in SW Brazil and SE Bolivia. *Zentralbl. Geol. Paläont., I*, 1441±1456. Stuttgart, Germany.
- Och, L.M., Shields-Zhou, G.A., 2012. The Neoproterozoic oxygenation event: Environmental perturbations and biogeochemical cycling. *Earth-Science Reviews*. v. 110 p. 26–57. doi:10.1016/j.earscirev.2011.09.004
- Olson, K.R., Straub, K.D., 2016. The role of hydrogen sulfide in evolution and the evolution of hydrogen sulfide in metabolism and signalling. *Physiology (Bethesda)*. v. 31 p. 60–72. doi:10.1152/physiol.00024.2015
- Piacentini, T., Vasconcelos, P.M. e Farley, K.A. 2013. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ constraints on the age and thermal history of the Urucum Neoproterozoic banded iron formation, Brazil. *Precambrian Research*. v. 228. p. 48-62.
- Planavsky, N., Rouxel, O. J., Bekker, A., Hofmann, A., Little, C. T. S., Lyons, T. W. 2012. Iron isotope composition of some Archean and Proterozoic iron formations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 80 p. 158-169. doi:10.1016/j.gca.2011.12.001
- Raiswell, R., Canfield, D.E., 2012. The iron biogeochemical cycle past and present. *Geochem. Persp.* v.1 p. 1–220. doi:10.7185/geochempersp.1.1
- Ramos, M. E. A. F., Giorgioni, M., Walde, D. H. G.; do Carmo, D. A., Fazio, G., Vieira, L. C., Denezine, M, V., Santos, R. R., Adôrno, R., Lage Guida, L. 2022. New Facies Model and Carbon Isotope Stratigraphy for an Ediacaran Carbonate Platform From South America (Tamengo Formation – Corumbá Group, SW Brazil). *Front. Earth Sci.* 10:749066. doi: 10.3389/feart.2022.749066
- Roberts, N. M. W. 2013. The boring billion? – Lid tectonics, continental growth and environmental change associated with the Columbia supercontinent. *Geoscience Frontiers*. v. 4. p. 681-691. doi: 10.1016/j.gsf.2013.05.004
- Roberts, A. P. 2015. Magnetic mineral diagenesis. *Earth-Science Reviews*. v. 151 p.1–47. doi:10.1016/j.earscirev.2015.09.010
- Rouxel, O. J., Bekker, A., Edwards, K. J. 2005. Iron Isotope Constraints on the Archean and Paleoproterozoic Ocean Redox State. *Science*. v. 307. p. 1088-1091. doi:10.1126/science.1105692
- Severmann, S., Johnson, C. M., Beard, B. L., McManus, J. 2006. The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 70 p. 2006–2022. doi:10.1016/j.gca.2006.01.007
- Shields-Zhou, G., Och, L., 2011. The case for a Neoproterozoic Oxygenation Event: Geochemical evidence and biological consequences. *GSAT*. v. 21 p. 4–11. doi:10.1130/GSATG102A.1

- Slotznick, S.P., Eiler, J.M., Fischer, W.W., 2018. The Effects of Metamorphism on Iron Mineralogy and the Iron Speciation Redox Proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 224 p. 96-115. doi:10.1130/2016.2522(09)
- Souza, F. R., Nalini jr., H. A., Abreu, A. T. 2019. In-situ LA-ICP-MS and EMP trace element analyses of hematite: Insight into the geochemical signature of the Neoproterozoic Urucum iron formation, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. v. 96, 102313. doi: 10.1016/j.jsames.2019.102313.
- Tahata, M., Sawaki, Y., Yoshiya, K., Nishizawa, M., Komiya, T., Hirata, T., Yoshida, N., Maruyama, S., Windley, B.F., 2015. The marine environments encompassing the Neoproterozoic glaciations: Evidence from C, Sr and Fe isotope ratios in the Hecla Hoek Supergroup in Svalbard. *Precambrian Research*. v. 263 p. 19–42. doi:10.1016/j.precamres.2015.03.007
- Taylor, K.G., Konhauser, K.O., 2011. Iron in earth surface systems: A major player in chemical and biological processes. *Elements*. v. 7 p. 83–88. doi:10.2113/gselements.7.2.83
- Tohver, E., D'Agrella-Filho, M. S., Trindade, R. I. F. 2006. Paleomagnetic record of Africa and South America for the 1200–500 Ma interval, and evaluation of Rodinia and Gondwana assemblies. *Precambrian Research*. v. 147 p. 193–222. doi:10.1016/j.precamres.2006.01.015.
- Trindade, R. I. F., Font, E., D'Agrella-Filho, M. S., Nogueira, A. C. R., Riccomini, C. 2003. Low-latitude and multiple geomagnetic reversals in the Neoproterozoic Puga cap carbonate, Amazon craton. *Terra Nova*. v. 15 p. 441–446. doi:10.1046/j.1365-3121.2003.00510.x
- Trompette, R., Alvarenga, C.J.S., Walde, D. H. G. 1998. Geological evolution of the Neoproterozoic Curumbá graben system (Brazil): Depositional context of the stratified Fe and Mn ores of the Jacadigo Group. *Journal of South American Earth Science*. v. 11, p. 587–597.
- Tsikos, H., Matthews, A., Erel, Y., Moore, J. M. 2010. Iron isotopes constrain biogeochemical redox cycling of iron and manganese in a Palaeoproterozoic stratified basin. *Earth and Planetary Science Letters*, 298, 125–134.
- Urban, H., Stribny, B., Lippolt, H. J. 1992. Iron and manganese deposits of the Urucum district, Mato Grosso do Sul, Brazil: *Economic Geology*. v. 87 p. 1375–1392.
- Vargas, M., Kashefi, K., Blunt-Harris, E.L., and Lovley, D.R. 1998. Microbiological evidence for Fe(III) reduction on early Earth: *Nature*. v. 395 p. 65–67.
- Viehmann, S., Bau, M., Bühn, B., Dantas, E. L., Andrade, F. R. D., Walde, D. H. G. 2016. Geochemical characterisation of Neoproterozoic marine habitats: Evidence from trace elements and Nd isotopes in the Urucum iron and manganese formations, Brazil. *Precambrian Research*. v. 282 p. 74–96. doi: 10.1016/j.precamres.2016.07.006.

- Walde, D. H. G., Hagemann, S. G. E. 2007. The Neoproterozoic Urucum/Mutún Fe and Mn deposits in W-Brazil/SE-Bolivia: assessment of ore deposit models. *Zentralblatt für Geologie und Geowissenschaften*. v. 158 (1) p. 45–55. doi:10.1127/1860-1804/2007/0158-0045.
- Walde, D.H.G., do Carmo, D.A., Guimarães, E.M., Vieira, L.C., Erdtmann, B.-D., Sanchez, E.A.M., Adorno, R.R., Tobias, T.C., 2015. New aspects of Neoproterozoic-Cambrian transition in the Corumbá region (state of Mato Grosso do Sul, Brazil). *Annales de Paléontologie*. v. 101 p. 213–224. doi:10.1016/j.annpal.2015.07.002
- Warr, L. N., Ferreira Mahlmann, R. 2015. Recommendations for Kübler index standardization. *Clay Minerals*. v. 50. p. 282–285.
- Warr, L. N., Cox, S. C. 2016. Correlating illite (Kübler) and chlorite (Árkai) “crystallinity” indices with metamorphic mineral zones of the South Island, New Zealand: Applied Clay Science. v. 134. p. 164–174. doi: 10.1016/j.clay.2016.06.024.
- Whitehouse, M. J., Fedo, C. M. 2007. Microscale heterogeneity of Fe isotopes in >3.71 Ga banded iron formation from the Isua Greenstone Belt, southwest Greenland. *Geology*. v. 35(8) p. 719–722. doi: 10.1130/G23582A.1
- Williams, D.M., Kasting, J.F., Frakes, L.A., 1998. Low-latitude glaciation and rapid changes in the Earth’s obliquity explained by obliquity-oblateness feedback. *Nature*. v. 396 p. 453–455. doi:10.1038/24845
- Williams, G.E., 2008. Proterozoic (pre-Ediacaran) glaciation and the high obliquity, low-latitude ice, strong seasonality (HOLIST) hypothesis: Principles and tests. *Earth-Science Reviews*. v. 87 p. 61–93. doi:10.1016/j.earscirev.2007.11.002
- Xiao, S., Narbonne, G. M., Zhou, C., Laflamme, M., Grazhdankin, D. V., Moczydlowska-Vidal, M., Cui, H. 2016. Towards an ediacaran time scale: problems, protocols, and prospects. *Episodes*. v. 39, 540. doi:10.18814/epiiugs/2016/v39i4/103886
- Yamaguchi, K. E., Johnson, C. M., Beard, B. L., Ohmoto, H. 2005. Biogeochemical cycling of iron in the Archean–Paleoproterozoic Earth: Constraints from iron isotope variations in sedimentary rocks from the Kaapvaal and Pilbara Cratons. *Chemical Geology*. v. 218. p. 135– 169. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.01.020
- Young, G.M. 2013. Precambrian supercontinents, glaciations, atmospheric oxygenation, metazoan evolution and an impact that may have changed the second half of Earth history. *Geoscience Frontiers*. v. 4 p. 247-261. doi: 10.1016/j.gsf.2012.07.003
- Young, G.M. 2019. Aspects of the Archean-Proterozoic transition: How the great Huronian Glacial Event was initiated by rift-related uplift and terminated at the rift-drift transition during break-up of Lauroscandia. *Earth-Science Reviews*. v. 190 p. 171–189. doi:10.1016/j.earscirev.2018.12.013

- Zhang, F., Zhu, X., Yan, B., Kendall, B., Peng, X., Li, J., Algeo, T. J., Romaniello, S. 2015. Oxygenation of a Cryogenian ocean (Nanhua Basin, South China) revealed by pyrite Fe isotope compositions. *Earth and Planetary Science Letters*. v. 429 p.11–19. doi:10.1016/j.epsl.2015.07.021
- Zhu, X-K., Sun, J., Li, Z-H. 2019. Iron isotopic variations of the Cryogenian banded iron formations: A new model. *Precambrian Research*. v. 331: 105359. doi:10.1016/j.precamres.2019.105359

CAPÍTULO 7
*LAYER BY LAYER: UNRAVELLING THE
DEPOSITIONAL MECHANISM OF IRON
FORMATIONS*

7. LAYER BY LAYER: UNRAVELLING THE DEPOSITIONAL MECHANISM OF IRON FORMATIONS

Na última década, tem havido um crescente interesse em compreender os mecanismos de gênese e os sedimentos precursores das formações ferríferas. Vários estudos têm se dedicado a investigar esses temas (por exemplo, Bekker *et al.*, 2010; Peacak-Dennett *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2012; Rasmussen *et al.*, 2021; Konhauser *et al.*, 2017) e têm havido grandes avanços, por meio de simulações laboratoriais. Neste artigo, abordamos a seguinte lacuna científica: qual é a origem das camadas alternadas de Fe-Si? Seriam resultantes de precipitações alternadas independentes ou de uma precipitação homogênea seguida de subdivisão por processos diagenéticos? Diferentemente do que se tem feito por meio de sínteses, o manuscrito apresenta um estudo reológico em multi-escalas de estruturas de deformação nas camadas dessas rochas, causadas pelo impacto de seixos pingados em um contexto glacial.

RESUMO Formações ferríferas são rochas intrigantes do Precambriano conhecidas por sua distinta alternância de camadas ricas em sílica e em minerais de ferro. No entanto, os mecanismos envolvidos em sua formação ainda são pouco compreendidos. Este estudo utiliza uma abordagem reológica em múltiplas escalas para investigar os aspectos temporais da gênese das camadas de Fe e Si. Especificamente, concentramo-nos em amostras portadoras de detritos transportados por gelo da Formação Banda Alta, do Distrito Urucum (Brasil), unidade glacial neoproterozóica. Este ambiente geológico fornece um exemplo didático para alcançar os objetivos da pesquisa devido à sua laminação persistentemente plano-paralela e com mínima influência térmica pós deposicional. Através de análises macroscópicas, microscópicas e cristalográficas, exploramos duas hipóteses concorrentes: origem da laminação deposicional ou diagenética. Nossas observações revelam estruturas de impacto sob os clastos, resultando em desvio e deformação das laminações paralelas esperadas, indicando sua formação em resposta aos impactos dos clastos. Além disso, investigações cristalográficas estabelecem uma correlação entre as orientações dos planos basais {0001} da hematita e as laminações da formação ferrífera, tanto em áreas perturbadas pelo impacto quanto em áreas plano-paralelas preservadas. A presença de uma definição de camadas pré-impacto com orientação cristalográfica alinhada desafia a possibilidade de que apenas a diagênese alcance uma segregação rápida das camadas. Assim, nossos resultados apoiam fortemente que a acamadação observada é resultado da deposição alternada de camadas ricas em Fe e Si durante a gênese das formações ferríferas. **PALAVRAS-CHAVE:** formação ferrífera, seixo pingado; origem deposicional; EBSD; acamamento.

HIGHLIGHTS:

- Observamos uma clara distorção de laminação resultante do impacto de seixos nas esperadas laminações plano-paralelas, em escalas macro e microscópicas;
- Considerando a estimativa de 1 cm/kyr para a taxa de sedimentação de formações ferríferas e a espessura de 0.1 a 0.3 mm do seixo até a primeira delimitação de camada, isso representaria aproximadamente 2 a 30 anos. Seria tempo suficiente para a diagênese alcançar a delimitação das camadas?
- Ao observar as perturbações na orientação cristalográfica na área perturbada pelo seixo pingado, sugerimos a presença de pelo menos alguma definição de camada antes do impacto do mesmo;
- Revelamos inconsistências com a hipótese de origem diagenética das camadas de Fe e Si e, portanto, argumentamos a favor de uma origem deposicional para essa característica alternância de camadas em formações ferríferas

LAYER BY LAYER: UNRAVELLING THE DEPOSITIONAL MECHANISM OF IRON FORMATIONS

Gabriella Fazio^{1*}; Elder Yokoyama¹; Paola Ferreira Barbosa¹; Sebastião W. da Silva²; Felipe Corrales³; Leonardo Evangelista Lagoeiro⁴; Edi M. Guimarães¹; Ingrid Moerschberger Nedel⁵;

¹ Institute of Geosciences, Universidade de Brasília, Brasília, Brazil

² Physics Institute, Universidade de Brasília, Brasília, Brazil

³ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brazil

⁴ Universidade Federal do Paraná, Brazil

⁵ VETRIA Mining, Corumbá, Brazil

* Corresponding author: faziogabriella@gmail.com

ABSTRACT

Iron formations, stratified Precambrian rocks, exhibit alternating iron and silica layering, yet the mechanisms driving their formation remain enigmatic. In this study, we use a comprehensive multiscale rheological approach to investigate the process of Fe- and Si-layer formation within ice-rafted debris-bearing samples from Brazil's Cryogenian Banda Alta Formation (Urucum District). Our examination reveals compelling macroscopic, microscopic, and crystallographic evidence, suggesting the presence of discernible layering before clast

impacts occur, challenging the proposed diagenetic layering formation. Exploring a raised alternative depositional hypothesis, we question whether the estimated depositional timeframe would be sufficient for diagenesis to achieve the proper layering definition through silica cementation. At last, we argue for primary alternating iron and silica depositions as the most plausible depositional mechanism for iron formation genesis.

INTRODUCTION

Iron formations (IFs) are Precambrian exclusive rocks renowned for their alternating layers of iron and silica, housing the world's largest iron ore reserves (Bekker & Kovalick, 2020). Beyond their economic significance, they provide invaluable insights into Earth's ancient geological history and offer a window into the dynamics of the early atmosphere and hydrosphere (Raiswell & Canfield, 2012; Swanner et al., 2020). Nevertheless, understanding their depositional processes remains a significant challenge, due of to the lack of modern analogues and the intricate post-depositional alterations these rocks have undergone (Konhauser et al., 2017).

Recently, debates surrounding the precursor sediment and mechanisms responsible for the precipitation of iron and silica have been intensified (Bekker & Kovalick, 2020). These discussions have gained momentum as researchers seek to replicate Precambrian environments and the conditions that led to the IF genesis (e.g., Halevy et al., 2017; Rasmussen et al., 2021; Chorney & Chemtob, 2023). The conventional notion of primary, alternating deposition of iron oxides and silica (Bekker et al., 2010; Konhauser et al., 2017) is currently being questioned by the emergence of novel hypotheses, including the co-precipitation of homogeneous Fe-Si gels (Percak-Dennett et al., 2011; Wu et al., 2012; Reddy et al., 2016; Zheng et al., 2016) and the Si-variable greenalite muds (Rasmussen et al., 2021). Consequently, the scientific community finds itself immersed in discussions concerning the origin of the layering.

Here, we investigate the temporal aspects of Fe- and Si-layer genesis using a multiscale rheological approach, with a specific focus on the Banda Alta Formation (Urucum District, Brazil; Walde & Hagemann, 2007; Freitas et al., 2021; ¹Supp. Material – SI1). Our samples include those with a synsedimentary glacial feature, ice-rafted debris (IRD), such as dropstones (Bennett et al., 1996; Le Heron et al., 2020), to establish correlations between soft-sediment deformation structures and clast impacts within the layers (e.g., Bronikowska et al., 2021). We conducted macroscopic, petrographic, and crystallographic investigations, as detailed in the ¹Supp. Material (SI2), to shed light on the timing of layer formation. Additionally, we examine the diagenetic history and thermal effects of this unit by assessing clay mineral paragenesis and Kübler Indexes.

ICE-RAFTED DEBRIS (IRD) IN THE BANDA ALTA FORMATION

The Banda Alta Formation is an IF dominated-succession with wide lateral continuity and persistent plane-parallel bedding (Fig. 1A; Frei et al., 2017). Therefore, any disturbances in the well-defined parallel pattern become remarkably evident, particularly with the occurrence of IRD. Numerous size-variable clasts are observed both at outcrop scale (Fig. 1B) and in hand samples (Fig. 1C; 1D), as described by Freitas et al. (2021). Macroscopically, we can identify the impact structures beneath the clasts, deflecting the expected plane-parallel laminations (Fig. 1B; 1C; 1D). These disturbances penetrate about half of the clast diameter (Figs. 1B; 1C), similar to the findings of Le Heron et al. (2020). Ultimately, as the clasts are overlapped, we observe a settling lamination that accompanies their irregular shapes, until the layers revert back to the undisturbed parallel pattern (Figs. 1B; 1C).

The analyzed thin section (Fig. 2) represents a jaspilitic chert-hematite facies, in accordance with the descriptions by Angerer et al. (2016). The sample exhibits well-defined layers (Fig. 2A; 2B), with textural and mineralogical differences between layers (Fig. 2D). The Si-rich layers comprise a fine-grained hematite-impregnated chert, with gangue-rich matrix, while the Fe-rich layers contain a fine-grained mixture of anhedral to microplaty hematite, accompanied by minor gangue components (e.g., Angerer et al., 2016).

Microscopic analysis reveals the effects of the IRD impact on the parallel laminations through their deflection and variations in the layer thickness (Fig. 2C). In undisturbed areas, the IF displays alternating layers with lateral continuity, parallel bedding, and consistent intra-layer thickness (Fig. 2B). Contrastingly, the IRD-disturbed area (Fig. 2C) shows a deflection of laminations and thinning of the underlying layers (Fig. 2E; 2F). Bulges with larger thickness, positioned adjacent to the clast, can be observed within the central Si-rich layer (Fig. 2A; 2E), indicating its development in response to the clast impact (e.g., Bronikowska et al., 2021).

Particularly, the central 1 mm-thick Fe-rich layer (Fig. 2A) can be traced from the undisturbed parallel texture to the impact-disturbed area (Fig. 2C). Adjacent to the clast, this layer exhibits a noticeable inflection texture, with the parallel lamination diverging into two (Fig. 2C). Under the clast, the lamination deflects due to its weight, reducing its thickness from 0.5 mm (near the marked rectangle in Fig. 2C) to around 0.1 mm (Fig. 2E; 2F). Contrastingly, the upper part of the layer shows deflecting laminations above the clast, thinning as they progress upwards (Fig. 2C).

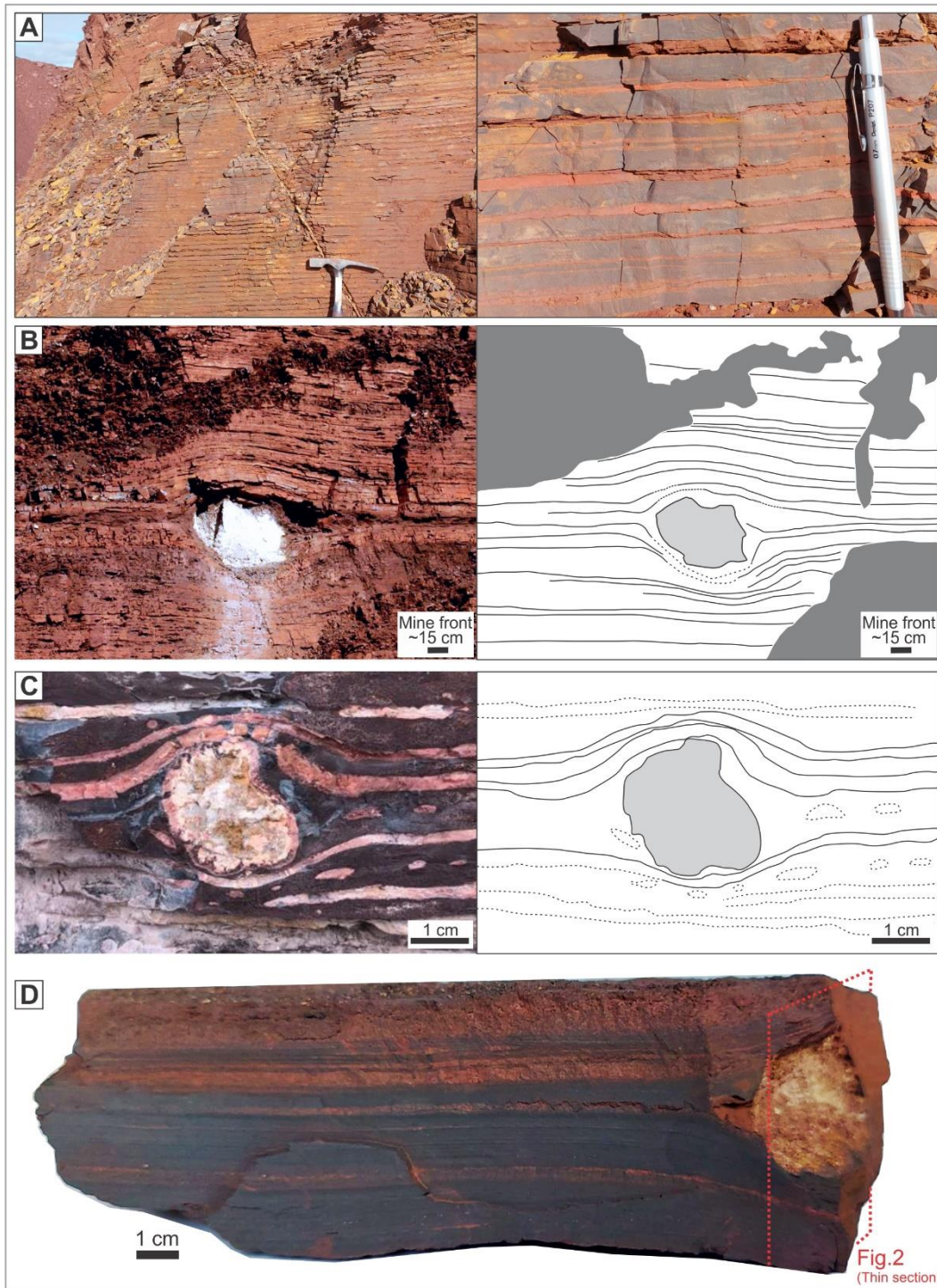


Figure 1. Macroscopic observations of the Banda Alta IF at VETRIA Mine. A) Two-scales mine front outcrops showcasing plane-parallel layering and wide lateral continuity. B) Mine front outcrops of IRD with ~30 cm clast, disrupting the plane-parallel pattern. C and D) IF samples with centimeter-sized IRD. In D, the petrographic thin section location is marked.

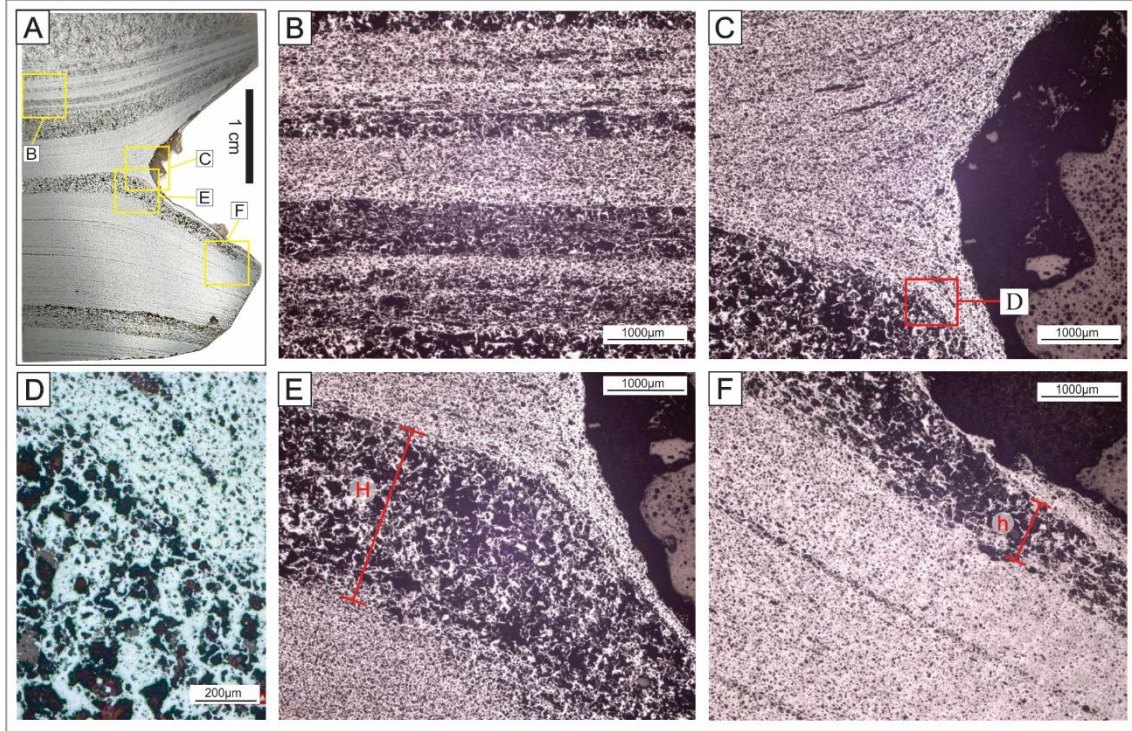


Figure 2. Petrography (reflected light and N// setting). A) Thin section from Fig. 1D, with subsequent photomicrography demarcated by yellow rectangles. B) Plane-parallel undisturbed layered area within the IF. C) Intra-layer lamination inflection at the area adjacent to the clast. D) Textural and mineralogical distinctions between layers (red rectangle; Fig. 2C). E and F) Deflection and thinning (“H” to “h”, red line) of lamination beneath the clast.

To gain a deeper understanding of how minerals respond to deformation structures, we investigate the crystallographic orientations of hematite particles (Fig. 3), which constitute the primary iron oxide phase in our sample (¹Supp. Material – SI3). These analyses’ viability is rooted in the minimal thermal impact observed within the Banda Alta IF (¹Supp. Material – SI4), hinting at the potential preservation of its primary features and an early mineralogy.

Crystallographically, hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is isostructural with corundum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and crystallizes in the trigonal D_{3d}^6 space group, where are observed seven Raman modes ($2A_{1g} + 5E_g$). These are the vibrational modes with A_{1g} symmetry at 225 and 500 cm^{-1} , E_g symmetry at 245, 294, 298, 412 and 610 cm^{-1} and longitudinal optical (LO) branch bands at ~ 660 (1LO) and ~ 1320 (2LO) cm^{-1} (Marshall et al., 2020). We observe them in both parallel- (red spectra) and cross-polarization (black spectra) configuration of the Raman spectra within all 4 sites (Fig. 3A).

According to the selection rules, if the propagation direction of the incident light is perpendicular to the basal plane single crystal of hematite (perpendicular to the z optical axis), the E_g modes are allowed only in the cross polarization configurations ($z(x,y)z^-$ and $z(y,x)z^-$), while $E_g + A_{1g}$ modes are Raman allowed in parallel polarization configurations ($z(x,x)z^-$ and

$z(y,y)z^-$). Additionally, if the light propagation direction incident is perpendicular to the prismatic facet (y face) of the single crystal of hematite, the E_g and A_{1g} modes are allowed in the configurations $y(x,z)y^-$ and $y(z,z)y^-$, respectively.

Considering the selection rules and the comparative analysis of spectral intensities (Fig. 3), we observe a progressive attenuation of most Raman signals (red spectrum), except for the A_{1g} , which was used as a normalization standard. At the undisturbed site (R1), we identify complex spectra ($A_{1g}+E_g$ modes) corresponding to a more basal facet observation (Marshall et al., 2020). Alternatively, at the most deformed site (R4), the predominant spectrum in red is the A_{1g} mode, whereas the spectrum in black presents all seven hematite's active modes. Notably, the R4 site corresponds to a more prism facet observation, despite the non-perfect alignment, once we can still identify the A_{1g} modes within the black spectrum (Marshall et al., 2020). These observations collectively suggest a c -axis orientation deviation in hematite, resulting from particle rotation.

Moreover, there are differences within the orientations and configurations of the polar plots of Raman modes (Fig. 3B). Regarding the E_g modes from R1 to R4, we observe a progressive decrease of inclination of this axis (which is perpendicular to the c -axis), accompanied by a configuration variation, from an elliptic (R1) to a two-fold symmetry (R4) shape, which can be related to an increasing disturbance within the Raman tensors. Note that the usage of the A_{1g} mode at 225 cm^{-1} as the standard for normalization is certified by the circular pattern on the polar graph of the A_{1g} mode at 497 cm^{-1} . The 2LO mode don't show significant inclination or configuration variations.

Through EBSD analyses, we examined the crystallographic texture of two distinct sites within the thin section: Site 1, located adjacent to the clast, and Site 2, positioned below the clast (Fig. 3). While the EBSD results showed limited indexation within the inverse pole figure maps (Supp. Material – SI5), which could be attributed to the small grain size and low crystallinity of iron oxides, we were able to interpret the findings in relation to the indexed hematite pole figures (Fig. 3C; 3D). In both sites, a consistent pattern emerged, with the hematite $\{0001\}$ basal planes preferentially aligning with the X -axis, displaying a subtle negative inclination, while the $\{11-20\}$ and $\{01-10\}$ planes exhibited a slight inclination with respect to the Y -axis.

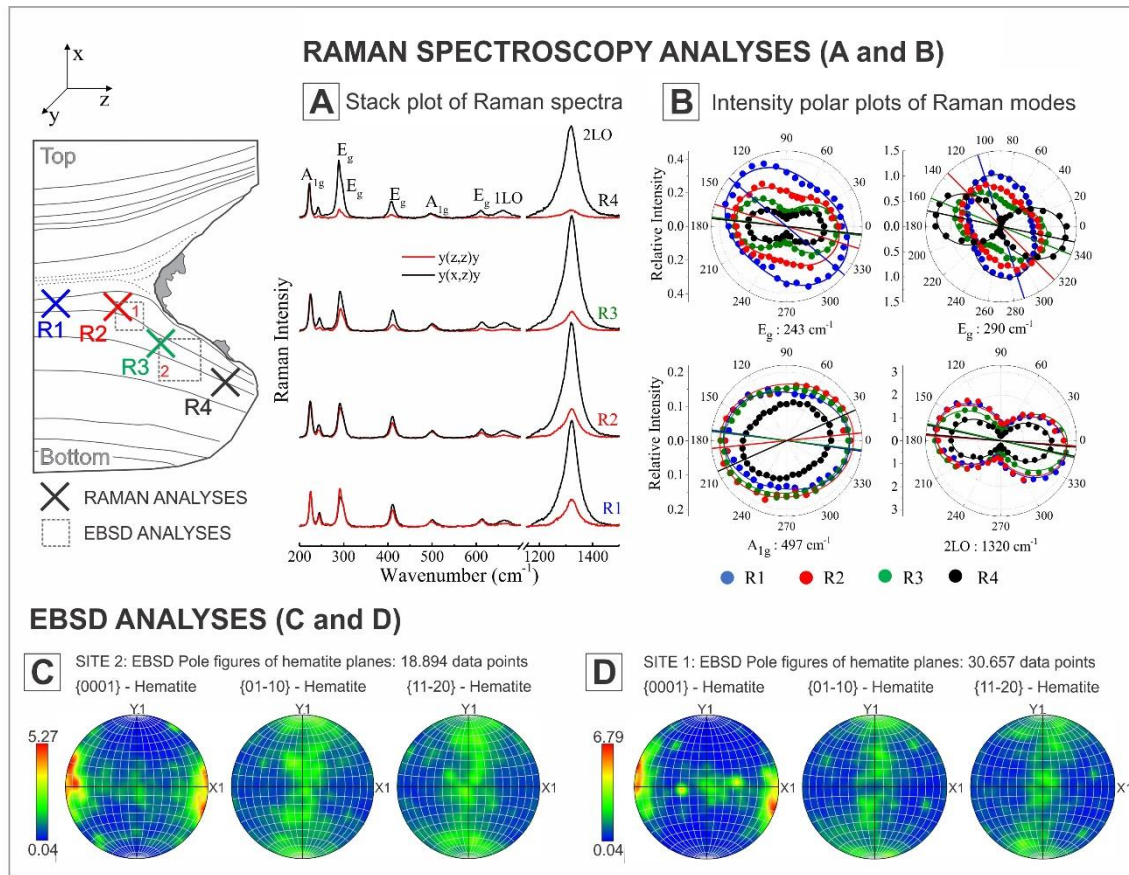


Figure 3. Raman Spectroscopy and EBSD results within the sites pointed in the thin section sketch (left). A. Stack plot of Raman spectra collected at the thin section plane from R1 to R4. B) Intensity polar plots representing four observed Raman modes from all four sites. C and D. Indexed hematite pole figures from Site 1 and 2.

DISCUSSIONS AND CONCLUSIONS

In the literature, the depositional hypothesis for the layering formation postulates that alternating paleoenvironmental conditions influenced the precipitation of either silica or iron oxides (Bekker et al., 2010; Konhauser et al., 2017; Li et al., 2017). This depositional mechanism is supposed to respond to seasonal temperature fluctuations, with or without biological contributions (Posth et al., 2008; Schad et al., 2019), or even as a direct sedimentary response to orbital cyclicity (Rodrigues et al., 2019; Lantink et al., 2019, 2022; Mitchell et al., 2021). In extending the discussion on the depositional hypothesis, we must consider Rasmussen et al., (2021)'s proposition, suggesting greenalite as the most likely mineral precursor for IFs. This challenges the notion of a purely depositional origin for the layers, instead proposing a mechanism involving a “proto-layering” through the deposition of greenalite mud layers with varying silica content. In this scenario, the definitive layering would form diagenetically, driven by differences in silica cementation (Rasmussen et al., 2021).

A second origin hypothesis proposes a homogeneous Fe-Si gel coprecipitation mechanism, with band separation occurring during diagenesis (Wu et al., 2012). Experimental research on IF genesis supports this hypothesis, as it resulted in a coprecipitate featuring a unique Fe-Si-O network formed through the oxidation of Fe+2 in the presence of abundant dissolved silica (Percak-Dennett et al., 2011; Wu et al., 2012).

To thoroughly explore these two hypotheses, we chose the Banda Alta IF for its favorable characteristics, as previously outlined. Our observations, from macroscopic to microscopic (Fig. 1; 2), reveal notable layer distortions, deviating from the expected plane-parallel pattern, attributed to the IRD impact. The impact effects are also evident in the crystallographic orientation of hematite in both analytical methods (Fig. 3). In sites disturbed by IRD, we detected a flattening orientation of hematite's basal plane, likely a consequence of compaction resulting from the impact and hematite's anisotropy (e.g., Li & Kodama, 2016; Fig. 4).

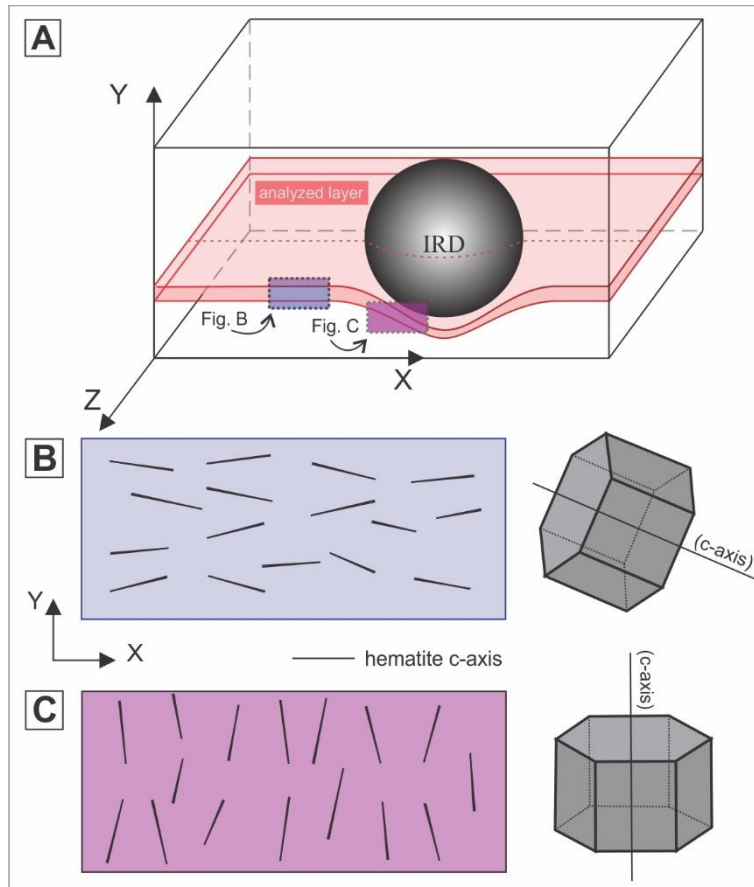


Figure 4. A) 3D schematic representation of the layering observed within the analyzed IF sample. B and C) Visualization of crystallographic investigation results: hematite particle orientations. In the undisturbed site (B), hematite's c-axis inclination is apparent, indicating a preference for the basal facet observation. In the IRD-disturbed site (C), hematite's basal plane exhibits a flattened orientation, indicated by a more verticalized c-axis.

To reinforce our discussions, we should factor in the element of time, encompassing both estimates of sedimentation rates and the duration of diagenetic processes. While these layers have previously been suggested as "chemical varve-like deposition" with annual significance (e.g., Schad et al., 2019), recent advances in sedimentation rate estimation through cyclostratigraphic analysis have revealed significant disparities (e.g., Rodrigues et al., 2019; Lantink et al., 2019, 2022; Mitchell et al., 2021). With this approach, sedimentation rates for Archean and Paleoproterozoic IFs average 1 cm/kyr (Rodrigues et al., 2019; Lantink et al., 2019, 2022), while Neoproterozoic IFs range from 3 to 4 cm/kyr (Mitchell et al., 2021).

With the reviewed hypotheses, cyclostratigraphic sedimentation rate estimates, and collected data, we can now address the temporal aspect. When closely examining the layering at a microscopic scale, a mean thickness of about 1 cm per layer roughly equates to 1 kyr. Notably, the contact between layers just below the clast, marked in Fig. 2, is situated 0.1 to 0.3 mm from the clast contact. Given IF sedimentation rates of 1 to 4 cm/kyr, this implies a timeframe of 2 to 30 years.

Based on the applied approach and while acknowledging the influence of compaction on IFs thickness (e.g., Altermann & Nelson, 1998; Schad et al., 2019), we can rule out the homogeneous coprecipitation hypothesis as a plausible scenario for IF genesis. This conclusion is drawn from observed layering perturbations across the various scales, implying at least some layer definition prior to the clast impact. Additionally, within the greenalite-depositional hypothesis proposed by Rasmussen et al. (2021), we have encountered challenges related to the limited diagenetic timeframe. We must question if the time available is sufficient for diagenesis to establish layering through silica cementation, especially when considering the well-defined layer contacts disrupted by the synsedimentary clast impact (Fig. 1; 2).

Furthermore, our crystallography results reveal a preferential orientation of hematite's basal plane within the disturbed areas, likely due to clast impact (Fig. 4). One might question the primary nature of these orientations. In our examination of the Banda Alta IF literature, a suggested phase transformation pathway emerges, involving the transition from ferrihydrite to hematite and recrystallized hematite (e.g., Angerer et al., 2020). If this indeed represents the accurate mineralogical sequence, and considering the potential structural continuity between ferrihydrite and hematite (Cudennec & Lecerf, 2006), it's reasonable to propose that the observed hematite orientations retain a primary crystallographic memory. However, for a more in-depth understanding, further investigation into orientation inheritance and the potential role of dislocation creep as a reorienting mechanism is essential (e.g., Ferreira et al., 2016; Dutta et al., 2022).

In conclusion, our research presents compelling evidence supporting primary alternating iron and silica depositions as the dominant mechanism governing IFs genesis. While we highly value the importance of simulating Precambrian environments as a crucial tool to enhance our

understanding of IF genesis, our findings offer an alternative perspective and a distinct outcome, rooted in natural sample observations.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was financed by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. We greatly acknowledge Vetria Mining LTDA, particularly Rosangela Vieira da Costa. Support for this research came from CNPq (grants 420071/2021-0 to E.Y), CAPES (grant 88882.383637/2019- 01 to G.F.) and from FAPERJ (grant E-26/205.788/2022to F. C.).

¹Supplemental Material. SI 1 – 5. Geological setting, methodology, XRD and EBSD results, and diagenetic evaluation. Please visit <https://doi.org/10.1130/XXXX> to access the supplemental material, and contact editing@geosociety.org with any questions.

REFERENCES

- Altermann, W. Nelson, D. R., 1998, Sedimentation rates, basin analysis and regional correlations of three Neoarchaeon and Palaeoproterozoic sub-basins of the Kaapvaal craton as inferred from precise U–Pb zircon ages from volcaniclastic sediments, *Sedimentary Geology*, 120, 225–256
- Angerer, T. *et al.*, 2016, Multiple metal source in the glaciomarine facies of the Neoproterozoic Jacadigo iron formation in the “Santa Cruz deposits”, Corumbá, Brazil, *Precambrian Research*, v. 275, p. 369–393.
- Angerer, T., Hagemann, S. G., Walde, D. H. G., 2020, Diagenetic and supergene ore forming processes in the iron formation of the Neoproterozoic Jacadigo Group, Corumbá, Brazil, *Journal of South American Earth Sciences*, doi: 10.1016/j.jsames.2020.102902
- Bekker, A. *et al.*, 2010, Iron Formation: The Sedimentary Product of a Complex Interplay among Mantle, Tectonic, Oceanic, and Biospheric Processes. *Economic Geology*. (2010) v. 105 p. 467–508. doi:10.2113/gsecongeo.105.3.467
- Bekker, A., Kovalick, A., 2020, Ironstones, Iron Formations, and Iron Ore. In: *Encyclopedia of Geology*, Second Edition, p. 914-921.
- Bennett, M. R., Doyle, P., Mather, A. E., 1996, Dropstones: their origin and significance, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 121, p.331-339.
- Bronikowska, M., Pisarska-jamroz, M., Van Loon, A.J., 2021, Dropstone deposition: Results of numerical process modeling of deformation structures, and implications for the

- reconstruction of the water depth in shallow lacustrine and marine successions, *Journal of Sedimentary Research*, v. 91, p. 507–519, doi: 10.2110/jsr.2020.111
- Chorney, A. P., Chemtob, S. M., 2023, Iron precipitation under controlled oxygen flow: Mineralogical implications for BIF precursors in the Archean ocean, *Chemical Geology*, v. 618, 121279, doi: 10.1016/j.chemgeo.2022.121279
- Cudennec, Y., Lecerf, A., 2006, The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited, *Journal of Solid State Chemistry*, v.179 p. 716–722, doi:10.1016/j.jssc.2005.11.030
- Dutta, D., Misra, S., Karmakar, S., 2022, Deformation mechanisms and characteristics of the meta-BIFs from an early Proterozoic shear system of the Southern Granulite Terrane (SGT), India, *Journal of Structural Geology*, v.156, 104534. doi: 10.1016/j.jsg.2022.104534
- Ferreira, F. *et al.* 2016, Texture development during progressive deformation of hematite aggregates: Constraints from VPSC models and naturally deformed iron oxides from Minas Gerais, Brazil, *Journal of Structural Geology*, v. 90, p.111-127 doi:10.1016/j.jsg.2016.07.009
- Frei, R. *et al.*, 2017, Extensive oxidative weathering in the aftermath of a late Neoproterozoic glaciation – Evidence from trace element and chromium isotope records in the Urucum district (Jacadigo Group) and Puga iron formations (Mato Grosso do Sul, Brazil), *Gondwana Research*, v. 49, p. 1-20, doi: 10.1016/j.gr.2017.05.003
- Freitas, B. T. *et al.*, 2021, Cryogenian glaciostatic and eustatic fluctuations and massive Marinoan related deposition of Fe and Mn in the Urucum District, Brazil, *Geology*, v. 49 doi:10.1130/G49134.1
- Halevy, I. *et al.*, 2017, A key role for green rust in the Precambrian oceans and the genesis of iron formations, *Nature Geosciences*, v.10, p.135-139. doi: 10.1038/NGEO2878
- Konhauser, K. O. *et al.* 2017, Iron formations: A global record of Neoarchaeon to Palaeoproterozoic environmental history, *Earth-Science Reviews*, v.172 p. 140–177.
- Lantink, M. L. *et al.*, 2019, Climate control on banded iron formations linked to orbital eccentricity, *Nature Geoscience*, v. 12, p. 369–374, doi:10.1038/s41561-019-0332-8
- Lantink, M. L. *et al.*, 2022, Milankovitch cycles in banded iron formations constrain the Earth–Moon system 2.46 billion years ago, *PNAS*, v. 119, 40, doi:10.1073/pnas.2117146119
- Le Heron, D.P., Busfield, M.E. Kettler, C., 2020, Ice-rafted dropstones in “postglacial” Cryogenian cap carbonates, *Geology*, v. 49, doi: 10.1130/G48208.1
- Li, Y.-L., Konhauser, K. O., Zhai, M., 2017, The formation of magnetite in the early Archean oceans, *Earth and Planetary Science Letters*, v.466, p.103–114. doi:10.1016/j.epsl.2017.03.013

- Li, Y-X., Kodama K. P., 2016, Detecting and Correcting for Paleomagnetic Inclination Shallowing of Sedimentary Rocks: A Review, *Frontiers in Earth Science* 4:7 doi: 10.3389/feart.2016.00007
- Marshall, C. P., Dufresne, W. J. B., Rufledt, C. J., 2020, Polarized Raman spectra of hematite and assignment of external modes, *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 51, p. 1522–1529 doi:10.1002/jrs.5824
- Mitchell, R. N. *et al.*, 2021, Orbital forcing of ice sheets during snowball Earth, *Nature Communications*, 12:4187 doi:10.1038/s41467-021-24439-4
- Percak-Dennett, L., Roden, E. E., Beard, B. L., Johnson, C. M., 2011, Iron isotope fractionation during dissimilatory iron reduction under simulated Archean conditions, *Geobiology*, v.9, p.205–220, doi:10.1111/j.1472-4669.2011.00277.x
- Posth, N. R., Hegler, F., Konhauser, K. O., Kappler, A., 2008, Alternating Si and Fe deposition caused by temperature fluctuations in Precambrian oceans, *Nature Geoscience*, v.1, p.703–708, doi:10.1038/ngeo306
- Raiswell, R., Canfield, D.E., 2012, The iron biogeochemical cycle past and present, *Geochem. Persp.*, v.1, p. 1–220, doi:10.7185/geochempersp.1.1
- Rasmussen, B., Muhling, J. R., Krapež, B., 2021, Greenalite and its role in the genesis of early Precambrian iron formations – A review, *Earth-Science Reviews*, v.217, 103613 doi:10.1016/j.earscirev.2021.103613
- Reddy, T. R., Zheng, X-Y., Roden, E. E., Beard, B. L., Johnson, C. M., 2016, Silicon isotope fractionation during microbial reduction of Fe(III)–Si gels under Archean seawater conditions and implications for iron formation genesis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 190, p. 85-99, doi: 10.1016/j.gca.2016.06.035.
- Rodrigues, P. O. C., Hinnov, L. A., Franco, D. R., 2019, A new appraisal of depositional cyclicity in the Neoproterozoic-Paleoproterozoic Dales Gorge Member (Brockman Iron Formation, 53 18 Hamersley Basin, Australia), *Precambrian Research*, v. 328, p. 27–47 doi:10.1016/j.precamres.2019.04.007
- Schad, M. *et al.*, 2019, Temperature fluctuation in the Archean ocean as trigger the varve-like deposition of iron and silica minerals in banded iron formations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.265, p.386–412, doi:10.1016/j.gca.2019.08.031
- Swanner, E. D. *et al.*, 2020, The biogeochemistry of ferruginous lakes and past ferruginous oceans, *Earth Science Reviews*, v. 211, 103430, doi: 10.1016/j.earscirev.2020.103430
- Walde, D. H. G., Hagemann, S. G. E., 2007, The Neoproterozoic Urucum/Mutún Fe and Mn deposits in W-Brazil/SE-Bolivia: assessment of ore deposit models, *Zentralblatt dt. Geologische Geowissenschaften*, v. 158 (1) p. 45–55. doi:10.1127/1860-1804/2007/0158-0045

- Wu, L. *et al.*, 2012, Stable iron isotope fractionation between aqueous Fe(II) and model Archean ocean Fe–Si coprecipitates and implications for iron isotope variations in the ancient rock record, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 84, p.14–28. doi:10.1016/j.gca.2012.01.007
- Zheng, X-Y., Beard, B. L., Reddy, T. R., Roden, E. E. Johnson, C. M., 2016, Abiologic silicon isotope fractionation between aqueous Si and Fe(III)–Si gel in simulated Archean seawater: Implications for Si isotope records in Precambrian sedimentary rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 187, p. 102–1. doi: 10.1016/j.gca.2016.05.012

CAPÍTULO 8
*MILANKOVITCH IMPRINT AND
PALEOENVIRONMENTAL CONSTRAINTS ON
IRON FORMATION DEPOSITION OVER
CRYOGENIAN GLACIATIONS*

8. MILANKOVITCH IMPRINT AND PALEOENVIRONMENTAL CONSTRAINTS ON IRON FORMATION DEPOSITION OVER CRYOGENIAN GLACIATIONS

A cicloestratigrafia consiste na área de estudo da estratigrafia que busca a correlação entre os padrões cíclicos nos registros de rochas sedimentares, as mudanças cíclicas nos parâmetros orbitais da Terra, i.e., os ciclos de Milankovitch, e as variações climáticas do planeta Terra (e.g., Weedon, 2003; Hinnov, 2013; Hinnov, 2018). Esse tipo de estudo se baseia na teoria Milankovitch, que demonstra que mudanças orbitais afetam o clima do planeta ao longo da história geológica (Weedon, 2003). Dessa forma, realizamos uma análise cicloestratigráfica de uma seção de formações ferríferas da Formação Banda Alta, do Distrito de Urucum, utilizando a susceptibilidade magnética como *proxy*. Essa análise tem como objetivo principal a identificação de registros periódicos a quase-periódicos ao longo da sucessão sedimentar e sua correlação com os parâmetros orbitais. Apresentamos a seguir o manuscrito em revisão, submetido ao periódico SCIENTIFIC REPORTS em maio de 2023.

RESUMO: Processos sedimentares ligados a formações ferríferas são um tema de longa discussão nas Ciências da Terra, e novos subsídios sobre seus mecanismos de indução são essenciais para uma melhor compreensão desses depósitos pré-cambrianos. Neste estudo, realizamos análises cicloestratigráficas e geoquímicas de uma notável seção criogeniana não-metamórfica de ~40m da Formação Banda Alta (Distrito de Urucum, Brasil) com o objetivo de investigar as condições paleoambientais e os mecanismos de forçagem dessa deposição enquanto as glaciações Neoproterozóicas. Identificamos um claro registro de ciclos Milankovitch embutido nos dados de suscetibilidade magnética e taxas de sedimentação variando de 1.8 a 0.7 cm/kyr. O intervalo inferior (mar raso) exibiu um amplo conteúdo de frequência espectral, incluindo maiores frequências, possivelmente indicando oscilações climáticas de períodos mais curtos influenciando a deposição de Fe e Si, induzida pela proximidade da redoxclina. Por outro lado, o intervalo superior, correspondente à uma configuração de mar mais profundo, exibe um registro de excentricidade longa (405 mil anos; baixa frequência) predominante, em detrimento de frequências maiores. Esse registro é confirmado pela correlação geológica-geoquímica-orbital, fornecendo, portanto, evidências da influência orbital nos efeitos das monções e nas construções de fluxos de água derretida dentro da dinâmica da geleira no período Criogeniano. **PALAVRAS-CHAVE:** Cicloestratigrafia, formações ferríferas, Neoproterozóico, dinâmica glacial, redoxclina

HIGHLIGHTS:

- A análise cicloestratigráfica confirma o registro de ciclicidades com proporções de ciclos de Milankovitch, apontando, portanto, a influência orbital na deposição dessas formações ferríferas;

- Sugerimos uma idade relacionada à glaciação Sturtiana para a Formação Banda Alta, ao projetar as taxas de sedimentação obtidas, pela cicloestratigrafia, na espessura estimada da unidade;
- Observamos um contraste na análise espectral entre as porções superior e inferior da seção analisada, e sugerimos uma interpretação espectral que corresponde a um contraste ambiental, com aumento do nível de base ao longo da seção e, consequentemente, uma variação da posição relativa da redoxclina, observável como uma redução de taxa de sedimentação, ao longo da seção;
- Indicamos uma correlação geológica, geoquímica e orbital, e interpretamos como influência orbital nos efeitos das monções e construções de fluxos de água derretida dentro da dinâmica da geleira no período Criogeniano.

MILANKOVITCH IMPRINT AND PALEOENVIRONMENTAL CONSTRAINTS ON IRON FORMATION DEPOSITION OVER CRYOGENIAN GLACIATIONS

Gabriella Fazio^{1*}; Elder Yokoyama¹; Daniel R. Franco²; Natália Braun dos Santos²; Mariane Candido²; Raysa de Magalhães Rocha²; Detlef H. G. Walde¹

¹ Institute of Geosciences, Universidade de Brasília, Brasília, Brazil

² Department of Geophysics, National Observatory, Rio de Janeiro, Brazil

* Corresponding author: faziogabriella@gmail.com

ABSTRACT: Sedimentary processes linked to iron formations are a long-term debatable subject in Earth Sciences, and new subsidies on its induction mechanisms are essential for a better understanding of these Precambrian deposits. In this study, we performed cyclostratigraphic and geochemical evaluation of a remarkable, ~40m non-metamorphic section of the Cryogenian Banda Alta Formation (Urucum District, Brazil) aiming to investigate the paleoenvironmental constraints and forcing mechanisms in the Neoproterozoic glaciations. We identified a clear Milankovitch imprint embedded in the magnetic susceptibility data and sediment accumulation rates ranging from 1.8 to 0.7 cm/kyr. The lowermost (shallow marine) interval exhibited a wide spectral frequency content, possibly indicating shorter climatic oscillations influencing the redoxcline-induced Fe-Si deposition. Conversely, the uppermost, deeper setting interval exhibits a predominant 405-kyr eccentricity record, which is confirmed by geological-geochemical-orbital correlation, hence providing evidence for orbital influence on the effects of monsoons and meltwater-streams contructions within the glacier dynamics at Cryogenian times.

The Neoproterozoic Era witnessed significant changes in Earth's paleogeography, paleoenvironment, and biochemistry, making it a crucial period in the planet's history [1; 2]. It was also the last time when exclusive Precambrian rocks, the iron formations (IFs), occurred [3]. These formations are the result of chemical precipitations from iron-rich oceans in an O₂-depleted atmosphere [4] and serve as reliable geological archives for studying paleoenvironments [5].

During the Neoproterozoic, the Earth's atmosphere underwent significant changes, including the establishment of atmospheric O₂ during the Neoproterozoic Oxidation Event [6], changes in CO₂ consumption [1], and global glaciations [7; 8; 9]. These climatic disturbances triggered the deposition of iron formations, their genesis being usually linked to rift basins in a glacial context [5; 10].

In recent years, cyclostratigraphic analysis has become a modern and popular tool for investigating Precambrian paleoenvironments, complementing stratigraphic and/or geochemical data [11; 12; 13; 14; 15; 16]. Despite significant uncertainties in orbital interpretations going back to 50 Ma, researchers have increasingly accepted the ~ 405-kyr long eccentricity as highly stable throughout geological times [12]. This cycle is determined by the g₂-g₅ orbital perihelia of Venus and Jupiter and stabilized by the latter's large mass [12; 17]. Lately, new cyclostratigraphic investigations have focused on the orbital imprint in iron formations [15; 18; 19; 20], providing insights into Precambrian Earth-Moon dynamics and offering valuable information for paleoenvironmental reconstructions.

For the purposes of our research we carried out a high-resolution cyclostratigraphic analysis in a glacially-related Neoproterozoic IF - the Banda Alta Formation (Jacadigo Group) at the Urucum District in western Brazil. In spite of several lithological, geochemical and tectonic studies and considering the lack of datable rocks within the IF or adjacent units [21; 22], here we show there is still a lack of consensus regarding the depositional model and its chronostratigraphic estimates. Along this article, we present new insights on the debatable subjects by using magnetic susceptibility (MS) data as our cyclostratigraphic proxy, coupled with geological and geochemical investigations. Our main goals are: (i) to estimate the nature and the timescale of the oscillations revealed by the MS data; (ii) in the case of orbital imprint, to evaluate sedimentation accumulation rates (SARs) and to interpret the paleoenvironment responses linked to the Urucum IF genesis; and (iii) to discuss a possible depositional age considering our SAR estimates.

GEOLOGICAL SETTING

The Urucum District (Western Brazil; Fig. 1A) is the site of a major Neoproterozoic glacially-related Fe-Mn ore deposit, the Banda Alta Formation (Jacadigo Group; Fig. 1B and C) [23]. The region comprises a morphological scenario of tabular mountains of Fe and Mn ores with reserves of about 36 Gt (the Banda Alta Formation) surrounded by a tropical wetland (the

Brazilian “Pantanal”) [23]. It is located in the Corumbá region, near the border between Brazil and Bolívia (Fig. 1A), and contains part of the Paraguay Belt, a late Pan African Brasileiro age fold belt [24; 21]. The geotectonic context of the region consists of a NE-SW graben environment at the margins of the Amazon craton within a major compressive setting (Fig. 1B) [25].

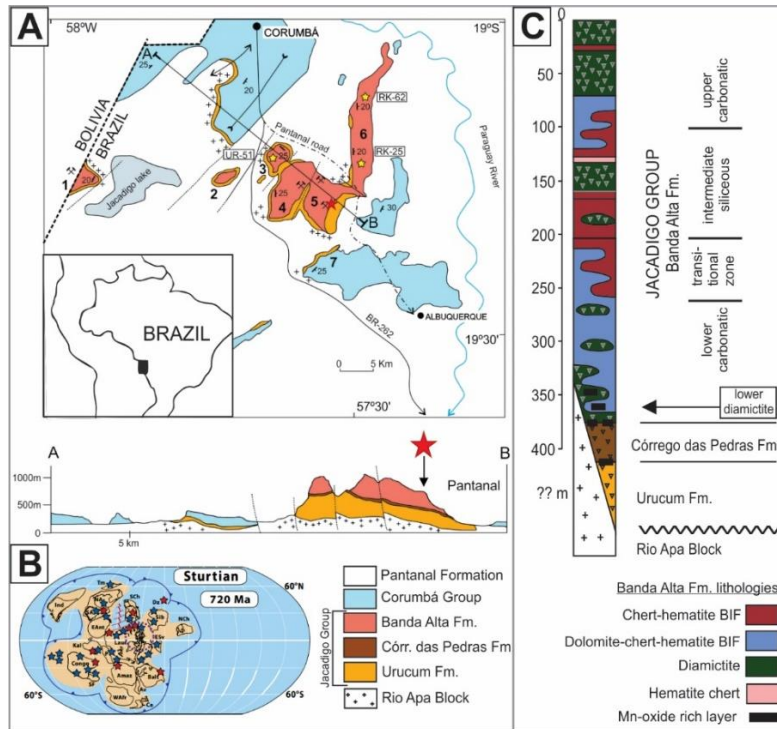


Fig. 1 – **A.** Geological map (above) of the Corumbá region and cross section of the Corumbá graben (below; modified from Angerer *et al.* (21)). The location of the studied drill core is indicated by the red star. **B.** Global paleogeography reconstruction for Sturtian onset at 720Ma (9; 1). **C.** Generalised stratigraphic column of the Jacadigo Group with stratigraphic formation terms according to Dorr (26) and Banda Alta Formation facies (modified from Angerer *et al.* (27)).

Hematite-rich iron formations are the main lithology of the Banda Alta Formation, which can also present a carbonate composition and has intercalations of siliciclastic rocks, diamictites, manganese ore (Fig. 1C) [26; 21]. It is important to emphasize that these IFs did not record significant alteration processes and only show subtle metamorphism impressions [27]. Interestingly, an aspect of the Banda Alta IF is the local occurrence of a nodular texture, instead of a banded aspect [28].

The Jacadigo Group lacks direct geochronological data and there is still no consensus on which Neoproterozoic glaciation event it is related to [22]. Basement granites present igneous K/Ar age of ca. 889±44 Ma [29]. By using $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ method in diagenetic cryptomelane within Mn formations near the base of the Corrego das Pedras Formation, Piacentini *et al.* [30] calculated

the minimum age for the Jacadigo Group as 587 ± 7 Ma, while, according to U-Pb zircon dating in the Banda Alta Formation [31], its maximum depositional age is 695 ± 17 Ma. On the other hand, Freitas *et al.* [22] presented the possibility that both Neoproterozoic glaciations may have been recorded within the Jacadigo Group, the Sturtian in the Urucum Formation and the Marinoan in the Banda Alta Formation.

RESULTS

MS and geochemical variations along the analyzed section

The analyzed section has approximately 40 meters and it displays a dolomite-chert-hematite iron formation [21] in which we can distinguish two different rock textures, nodular and banded, within the upper and lower intervals of our dataset, respectively (Fig. 2A and 2B). This subdivision coincides with a previous proposition for this drill core's facies [27]. Moreover, we observe levels of granular IF facies (GIF; Fig. 2A) recurrent in the section's top, between 202.80 and 214.0 m, and also at around 232 m, displaying no observable disturbance patterns along the MS dataset (Fig. 2B and C).

The MS dataset varies between 1.83 and 0.17×10^{-3} SI units (Fig. 2C) throughout the section and will be discussed more thoroughly within the time series analysis. Variations of geochemical profiles Fe+Mn, P and Al+K+Ti+Zr, all in %, are shown in Fig. 2D. The Fe+Mn profile shows great variance, ranging from 2.24 to 76.7%, (Fig. 2D), and corresponds to the IF's nature in which the alternation of chert/dolomite and iron oxide bands is expected. The P profile ranges between 0 and 1.82%, whereas the terrigenous elements profile (Al+Ti+K+Zr) varies between 0.23 and 10.56%, both of these geochemical series showing pronounced peaks on the upper interval, especially in the range 204 – 208 m (Fig. 2D).

Time series analysis and statistical evaluation

Significant low- and high-wavelength quasi-periodic contents were observed in the spectral analysis (MTM and EHA) of the MS dataset, revealing many statistically significant spectral peaks above the 99% confidence level (Fig. 3). However, an examination of the EHA (Fig. 3B) revealed two quite distinctive evolutionary patterns for the presumed 405-kyr signal, clearly divided at 220.0 m, about which two possible scenarios arise: either (i) the 405-kyr band exhibits a quite stable record ($\sim 1/628 \text{ cm}^{-1}$) through the lower stratigraphic interval and a broader 405-kyr band in the upper interval, ranging from $1/765$ to $1/179 \text{ cm}^{-1}$ with a main record at $\sim 1/219 \text{ cm}^{-1}$; or (ii) the observed lower frequency record ($\sim 1/650 \text{ cm}^{-1}$, in both intervals) represents the long-term amplitude modulation cycle ("MSB" – Myr-scale band) and the 405-kyr signal exhibits a near constant record ($\sim 1/250 \text{ cm}^{-1}$) all over the MS dataset. In the latter scenario, the 405-kyr signal exhibits lower spectral power and amplitude compared to higher frequency signals

at depths below 220.0 m. Furthermore, such differences could also be observed in terms of the different rock textures – banded (lower interval) to nodular (upper interval) – matching the facies division around 220.0 m proposed by Angerer *et al.* [27]. Therefore, considering the raised scenarios, our cyclostratigraphic analysis was performed by subdividing the dataset into these two stratigraphic intervals (Fig. 4 and 5).

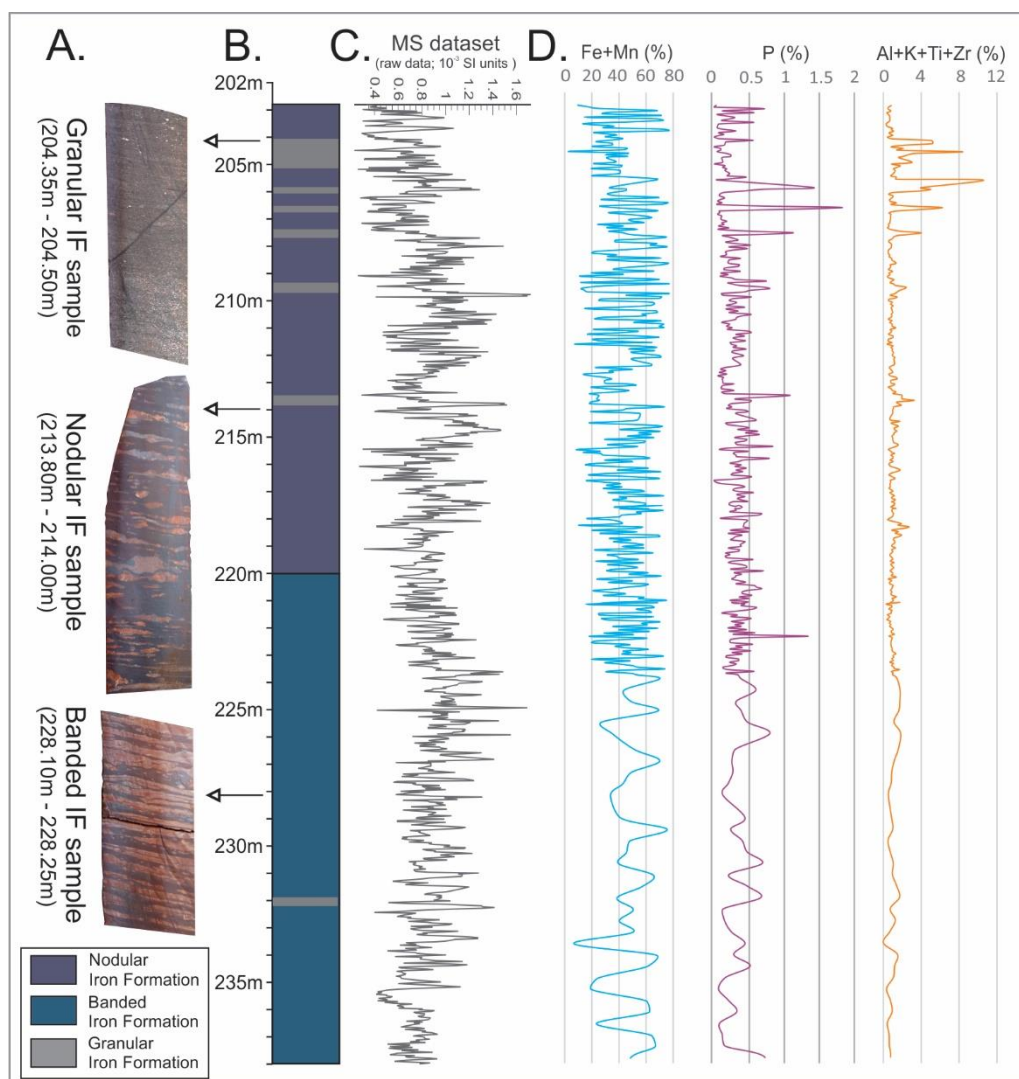


Fig. 2 – **A.** Drill core's sample photos of banded IF, nodular IF and granular IF, upwards. **B.** Lithological column of the analyzed section. **C.** Raw MS dataset of the analyzed section (202.80 to 238 m). **D.** Geochemical depth profiles: Fe+Mn, P and sum of the terrigenous elements (Al+K+Ti+Zr).

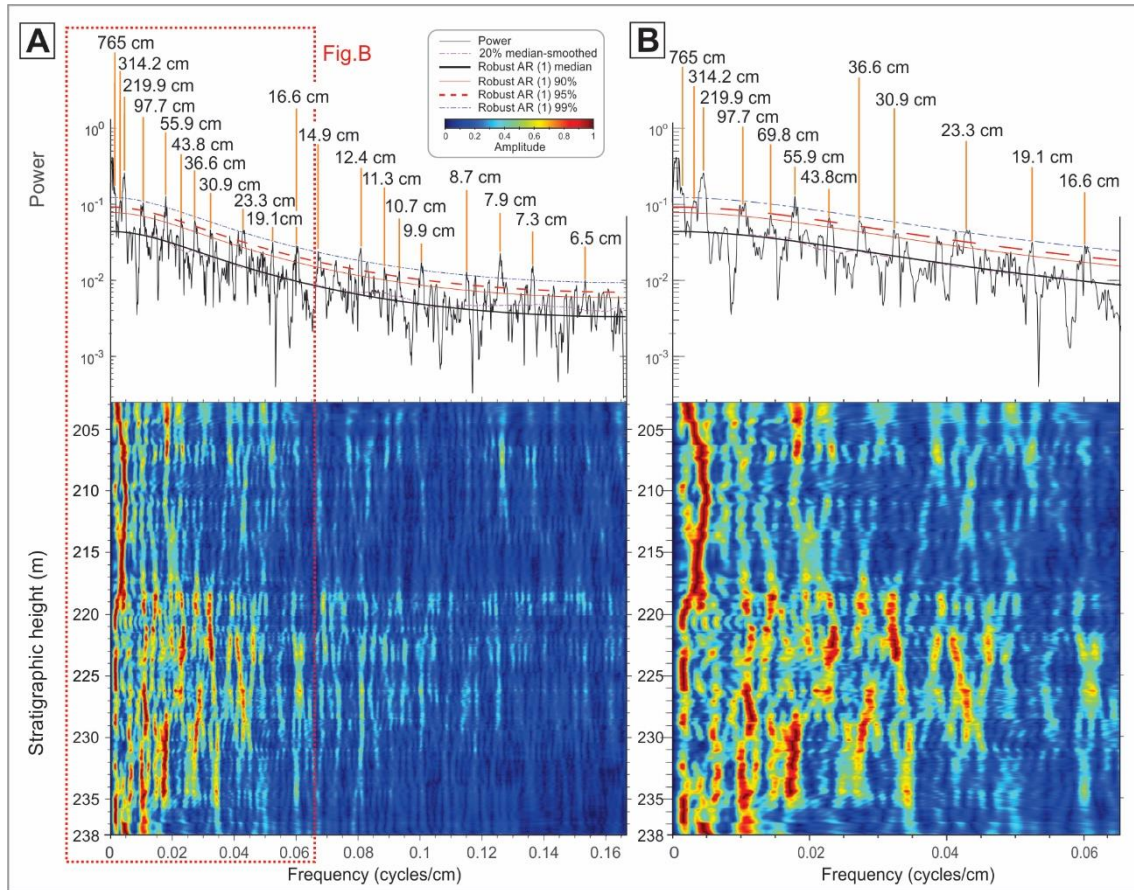


Fig. 3 – Spectral analysis of the entire MS dataset (202.8 – 238 m). The wavelengths of spectral peaks are labelled in cm. The spectral analysis is presented in its full range of frequency (**A**) and with frequency's zoom from 0 to 0.065 cycles/cm (**B**; marked in dashed red line, in A). In A and B, the MTM power spectra of the MS dataset, with the AR(1) red noise model and 90%, 95%, 99%, and 99.9% confidence levels (above), and the evolutionary FFT spectrograms through the analyzed section (below).

For the lower interval (220 – 238 m), the MTM and EHA reveal many spectral peaks exceeding the 95% confidence level (Fig. 4A). Considering the distinctive evolutionary patterns and the raised scenarios, we present two possible cyclostratigraphic interpretations for the lower interval. According to Hypothesis 1 (H1), the 405-kyr band lies beneath the cutoff frequency of $1/500 \text{ cm}^{-1}$, with the main record found at $1/816 \text{ cm}^{-1}$, and was mostly observed using the MTM analysis. Alternatively, Hypothesis 2 (H2) represents the 405-kyr band constrained between $1/500 - 1/130 \text{ cm}^{-1}$, with a main record at $1/179.7 \text{ cm}^{-1}$. The latter hypothesis displays spectral evidence through the EHA between 220 – 221 m and between 235 – 238 m, even though it is positioned below 90% confidence level in the MTM analysis. Moreover, within the H2, we suggest that the main record at $\sim 1/816 \text{ cm}^{-1}$ is related to the MSB signal (Fig. 4A) also observed at $\sim 1/628 \text{ cm}^{-1}$ in the entire MS dataset analysis (Fig. 3) [12; 32]. This long-term amplitude modulation cycle has already been reported in other IF cyclostratigraphic analyses [18; 19; 20].

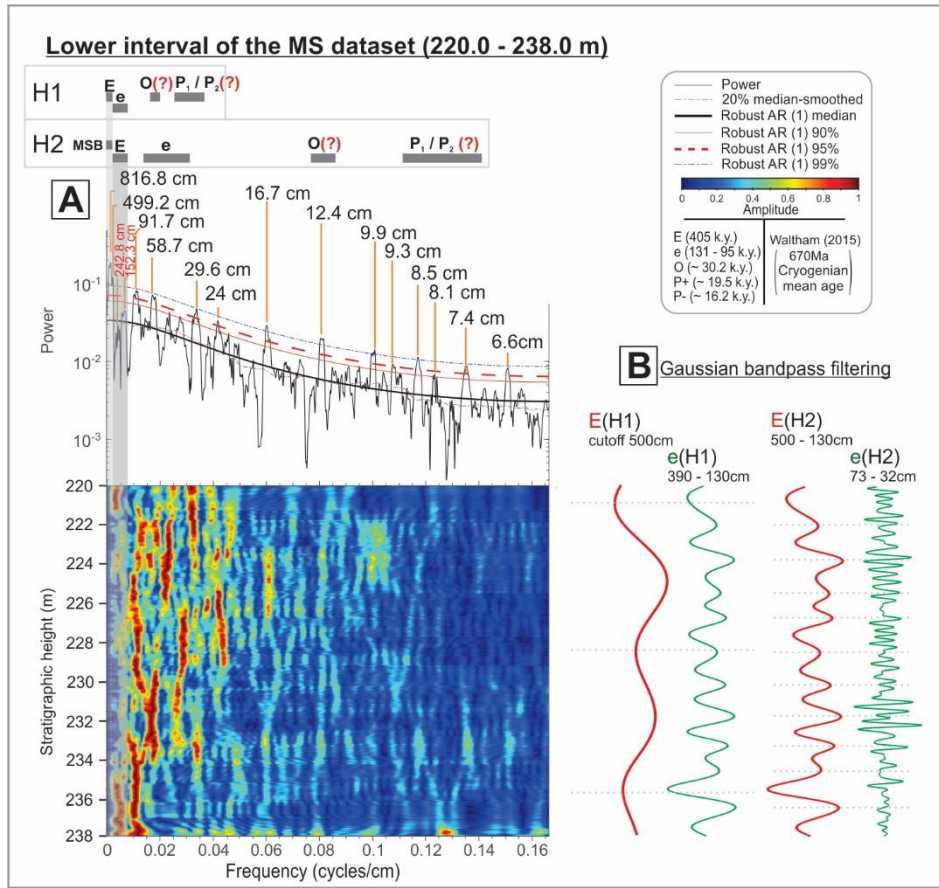


Fig. 4 – A. Spectral analysis of the lower interval of the MS dataset (220 – 238 m), in the stratigraphic domain, with the interpreted orbital band solutions for Hypothesis 1 (H1) and Hypothesis 2 (H2). The 2π MTM power spectra present the AR(1) red noise model removal and mark the 90%, 95%, 99%, and 99.9% confidence levels. The wavelengths of spectral peaks are labelled in cm. For the interpretation of spectral bands, we assigned: “E” for 405-kyr long eccentricity, “e” for short eccentricity, “O” for obliquity and “P1/P2” for precessions components. **B.** The resulting Gaussian bandpass filters for long (E) and short (e) eccentricities, for both hypotheses (H1 and H2).

The wavelength ratios of the spectral peaks for H1 ($816.8:179.7:58.7:29.6 = 27.6:6:1.9:1$; Fig. 4A) resemble the predicted Milankovitch spectral peak ratios for the Cryogenian Period ($405:100:30.2:16.2 = 25:6.2:1.8:1$), as well as the ones for H2 ($179.7:58.7:12.4:8.5:7.4 = 24.2:7.9:1.6:1.2:1$; Fig. 4) in relation to the predicted Milankovitch ratios of ($405:131:30.2:19.5:16.2 = 25:8:1.8:1.2:1$).

Regarding the interpretations of the spectral peak bands, we can suggest the precession parameters P1/P2 (~19.5 and ~16.2 kyr) as 32 – 28 cm for H1 and 8.7 – 7.2 cm for H2. The obliquity (O) parameters would correspond to 78 – 50 cm for H1 and 13.3 – 12.1 cm, for H2. The short eccentricity spectral bands can be interpreted as 390 – 130 cm for H1 and 73 – 32 cm for H2, even though the first (H1) corresponds to spectral peaks below 90% confidence level. To

isolate these two possibilities of long and short eccentricity components, we have performed a Gaussian band-pass filtering (Fig. 4B), respecting the mean 1:4 cycle ratio (Fig. 4B), for both H1 and H2. As a result, the obtained orbital solutions for the lower interval show SAR of ~ 1.8 cm/kyr, for H1, and ~ 0.7 cm/kyr, for H2.

For the upper interval (202.80 – 220 m), MTM and EHA analyses (Fig. 5A) revealed many statistically significant spectral peaks above the 95% confidence level and a main stable record, in lower frequencies, above the 99% confidence level. This main record is assigned to the 405-kyr signal, with a band ranging from $1/505$ to $1/156$ cm^{-1} and a mean signal at $1/238.7$ cm^{-1} . To isolate the long eccentricity component, we have performed a Gaussian band-pass filter (Fig. 5A and 5D), which was applied later on to allow the stratigraphic time domain spectral analysis (Fig. 5B). The wavelength ratios verified for the spectral peaks of the upper interval ($238.7:54.4:23.5:10.8:9.9 = 24.1:5.5:2.4:1.1:1$; Fig. 5C) present great similarities to the predicted Milankovitch spectral peak ratios for the Cryogenian Period ($405:95:30.2:19.5:16.2 = 25:5.9:1.8:1.2:1$).

We can suggest the interpretation of the spectral peak bands for the upper interval (Fig. 5C) of 11 – 9.5 cm as the precession parameters P1/P2 (~ 19.5 and ~ 16.2 kyr) and 22 – 18.5 cm as its corresponding spectral bands for obliquity (O). In view of our orbital analysis, throughout the stratigraphic time domain (Fig. 5B), we indicate the prevalence of the 95-kyr short eccentricity signal (~ 54 cm) and can interpret the spectral band of 86 – 38 cm as the short eccentricity (“e”; Fig. 5C). Additionally, the observed spectral record $\sim 1/780$ cm^{-1} could stand for the MSB (Fig. 5C) [12; 32]. Its period corresponds to approximately 1.2 Myr, as suggested through the spectral analysis (Fig. 5B). Comparing the Gaussian band-pass filters for long and short eccentricities, they respect the mean 1:4 cycle ratio (Fig. 5D). In conclusion, our orbital solution shows a SAR of ~ 0.7 cm/kyr for the upper interval.

To evaluate the obtained SARs, we have performed TimeOpt analyses for the separated intervals (Fig. 6). The lower interval (Fig. 6B) points towards a highly significant result for a SAR of ~ 1.7 cm/kyr, i.e. Hypothesis 1 ($r^2_{\text{opt}} = 0.15$), in accordance with envelope vs. reconstructed model, periodogram vs. astronomical frequencies and with the eTimeOpt results. This interval's null hypothesis tests agree with H0 significant level of $< 10^{-2}$ (Fig. S1). The upper interval (Fig. 6C) provides a significant result for a SAR of ~ 0.7 cm/kyr ($r^2_{\text{opt}} = 0.06$), in accordance with envelope vs. reconstructed model and with periodogram vs. astronomical frequencies. Both the evolutionary TimeOpt results and the null hypothesis testing agree with the outcome results, the latter with an H0 significant level $< 10^{-2}$ (Fig. S2).

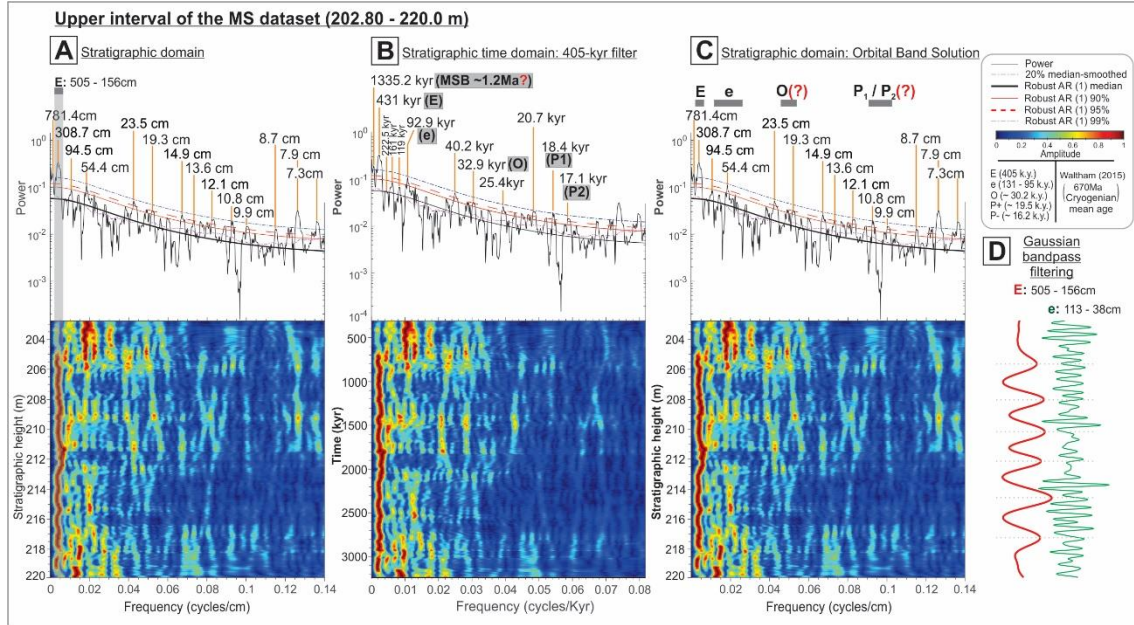


Fig. 5 – **A.** Spectral analysis of the upper interval of the MS dataset (202.8 – 220 m), in the stratigraphic domain, with the interpreted 405-kyr eccentricity spectral band marked as “E”. **B.** Stratigraphic time domain spectral analysis, using 405-kyr. **C.** Spectral analysis of the upper interval of the MS dataset with the interpreted orbital band solutions. **D.** The resulting Gaussian bandpass filters for long (E) and short (e) eccentricities. All three 2π MTM power spectra (A, B and C) present the AR(1) red noise model removal and mark the 90%, 95%, 99%, and 99.9% confidence levels. In A and C, the wavelengths of spectral peaks are labelled in cm and, in B, they are labelled in kyr. For the interpretation of spectral bands, we assigned: “E” for 405-kyr long eccentricity, “e” for short eccentricity, “O” for obliquity and “P1/P2” for precessions components.

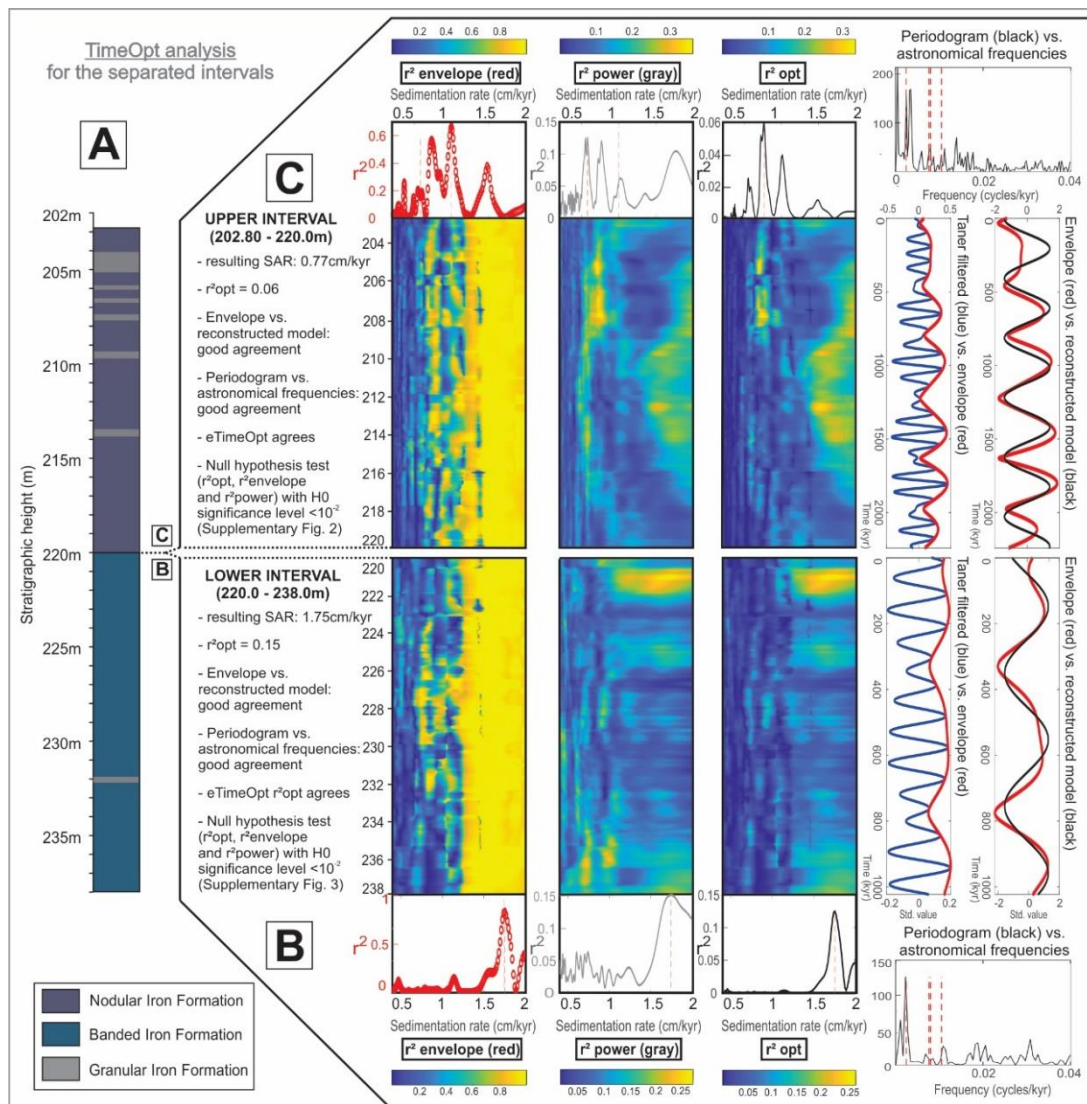


Fig. 6 – TimeOpt analyses of the separated analyzed intervals (upper and lower) of the MS dataset. **A.** Lithological column. **B and C.** TimeOpt analysis for lower and upper intervals, respectively. For both intervals, we present: Summary of the statistical results; Squared Pearson correlation coefficients and its respective eTimeOpt analyses: for the amplitude envelope fit (r^2_{envelope} ; red dots), for the spectral power fit (r^2_{power} ; light gray line) and for the combined envelope and spectral power fit (r^2_{opt}), at each evaluated SAR; Periodogram (black line) given the TimeOpt derived sedimentation rate (0.77 and 1.75 cm/kyr, for upper and lower intervals, respectively) and eccentricity target periods (405, 131, 125 and 95 kyr) in vertical dashed red lines; Comparison of the data amplitude envelope (red line) and the TimeOpt-reconstructed eccentricity model (blue line); Comparison of the band-passed short eccentricity region (black line), and the data amplitude envelope (red line) determined via Hilbert transform.

DISCUSSIONS

Orbital influence on the Banda Alta IF deposition: SARs and correlations

The cyclostratigraphic analysis for the Banda Alta Formation suggests a rhythmic variability and hierarchical ordering of interpreted cycles. The striking observations of cycle proportions for both lower (220 – 238 m) and upper (202.80 – 220 m) intervals, along with the statistical results, advocate in favor of a recorded orbital forcing, meaning a Milankovitch influence in the iron formation deposition [14], rather than an accidental happening of auto-cyclic origin [20].

From a cyclostratigraphic approach, we present two interpretations for the lower interval (220 – 238 m) analysis, differing at the 405-kyr signal (Fig. 4). The statistical TimeOpt analysis favors Hypothesis 1 (SAR of ~ 1.8 cm/kyr), with an exceptional result of $r^2_{\text{opt}} = 0.15$ (Fig. 6), while Hypothesis 2 (SAR of ~ 0.7 cm/kyr) presents $r^2_{\text{opt}} = 0.006$ (Fig. S3). Additionally, the upper interval (202.80 – 220 m) shows convincing and statistically-proven arguments for the obtained orbital solution with a SAR of ~ 0.7 cm/kyr (Fig. 5). However, aligning the orbital solutions for both intervals (considering H1) should have revealed evidence of a major depositional shift that would have significantly impacted the SAR estimation (from 1.8 to 0.7 cm/kyr) along the stratigraphic sequence.

To address this uncertainty, we compared the results obtained for obliquity and precession parameters throughout the stratigraphic time domain (Fig. 5B and Fig. S4) to the Milankovitch calculator parameters for the Cryogenian Period, obtained by Waltham's model [13] (Fig. S5). While we observed good compatibility for all obliquity and P1 precession parameters, including for both hypotheses of the lower interval, there is an offset in the P2 result for H1 (Fig. S5). Consequently, this estimation favors Hypothesis 2, showing near-constant sedimentation for the entire analyzed section (with a SAR of ~ 0.7 cm/kyr), in contrast to the excellent statistical results for H1.

Besides comparing our results to the calculator orbital parameters, we have paralleled our obtained SARs with literature's expected IF accumulation rates. Throughout our research, we have recognized it as a knowledge gap, due to the few studies made and the absence of modern analogues for these rocks [5]. To address this gap, we highly suggest employing time series analysis. However, only four IF cyclostratigraphy references are available: the ~ 2.4 Ga Kuruman BIF with a SAR of 1 cm/kyr [18]; the ~ 2.4 Ga Joffre Member with a SAR of 1 cm/kyr [19]; the ~ 2.5 Ga Dales Gorge Member with two SARs, 1.87 cm/kyr and 0.22 cm/kyr [15]; and the Cryogenian Holowilena Ironstone with a SAR between 3.7 to 4.4 cm/kyr [20]. Other studies presented variable sedimentation rates, mostly between 0.3 to 4 cm/kyr [e.g., 33; 34; 35; 36]. Based on the literature, the SARs found in our study are plausible for both hypotheses of the lower

interval and, interestingly, our results are more similar to the ones found for the Paleoproterozoic than for the Cryogenian one.

The Holowilena Ironstone is the only Neoproterozoic IF cyclostratigraphy reference [20] and it presents a large SAR range (3.7 – 4.4 cm/kyr) when compared to the results for the Banda Alta Formation. There are similarities between both units, such as their Cryogenian age, rift basin depositional environment, glacial geological records, and estimated low paleolatitude. Nevertheless, other than the estimated SAR, another key difference between them is the iron isotope signature, in which the Australian IF presents positive $\delta^{56}\text{Fe}$ values [20] while the Brazilian IF exhibits fractionated $\delta^{56}\text{Fe}$ signatures, suggesting bacterial metabolic activity within the iron cycle [e.g., 37]. Therefore, although we observe resemblances, it is worth considering if the basin's bacterial fauna and/or the basin restriction could have impacted the precipitation rate of iron formations. It is worth noting that these low $\delta^{56}\text{Fe}$, found in Banda Alta IF, also occur in Paleoproterozoic IFs around the time of the Great Oxidation Event [37].

Considering the SARs obtained for the Banda Alta IF, we can also contribute to the ongoing discussions regarding its depositional age. Recent studies have suggested both the Sturtian and the Marinoan glaciations registered within the Jacadigo Group, linking the Banda Alta Formation to the Marinoan glaciation [22]. However, using the extreme SAR ranges we found, the entire ~360 m of the Banda Alta Formation [26; 21] would represent a geological record of either 51 Myr (if the SAR was ~ 0.7 cm/kyr for the entire section) or 20 Myr (if the SAR was ~ 1.8 cm/kyr for the entire section). Thus, based on this projection, the Banda Alta Formation could not have been deposited during the ~15 Myr Marinoan glaciation [38; 39], therefore suggesting a Sturtian depositional age.

Paleoenvironmental and paleoclimatic investigations of the Banda Alta iron formation

The introduced interpretation dilemma, especially for the lower interval, prompted a paleoenvironmental investigation for the orbital hypotheses. As already stated, the Banda Alta Formation is interpreted as a glaciomarine chemical precipitation on a (near-) restricted basin likely covered by ice sheets and influenced by a redox-stratified seawater [40; 21; 41]. According to Angerer *et al.* [27] (Figure 3b therein), the analyzed drill core DD-32-36 displays the lower diamictite of the Banda Alta Formation, at the base (~ 300 m), and its middle diamictite, between ~36 – 52m. Considering that the diamictites are commonly associated with low sea level [42; 43] and that the analyzed section (202.80 – 238 m) is constrained between these diamictite units, the studied stratigraphic sequence probably reflects an increase in the base level, suggesting a glacier retreat [44] or at least, within the “Snowball Earth” context, an ice sheet thinning [9].

Based on the results obtained, we can propose two scenarios for this sequence: (i) a paleoenvironmental shift between both intervals with noticeable implications for the sedimentation accumulation rates (Hypothesis 1, for the lower interval); or (ii) there is a near-

constant precipitation along the entire MS dataset without major disturbances (Hypothesis 2). Unfortunately, the lack of datable rocks hinders absolute dating, preventing us from certifying the interpretation hypothesis for the lower interval. Nevertheless, our results can still be discussed in order to understand the probability of these paleoenvironmental scenarios.

The cyclostratigraphic analyses for both intervals reveal two distinctive spectral patterns, particularly within the EHA. The lower interval shows a wide variety of higher frequency spectral records (Fig. 4 and 6A), whereas the upper interval exhibits a predominant main stable record assigned to the 405-kyr signal (Fig. 5 and 6A). There may be two possible causes for the observed spectral difference: (i) there may be two distinct intervals within the stratigraphic sequence with a hiatus between them, at around 220 m, even though no evidence of a hiatus is observed; or (ii) the sequence could be continuous, displaying an orbital record difference related to the variation of the climatic oscillation influences in the basin due to the changes in the base level and, consequently, in the redoxcline relative position, which is argued to be more likely.

The analyzed stratigraphic sequence suggests a probable sea level increase, in which the sedimentation in the lower interval would have occurred at a lower sea level setting, subjected to climatic oscillations with direct influences to the nearby fluctuating redoxcline, that induces the alternated Fe-Si deposition [e.g., 37] (Fig. 7A). In fact, we observed higher frequency records in the EHA pattern, suggesting the register of these short time-scale paleoclimatic oscillations. This setting could have facilitated the development of banded textures [5], in which the redoxcline fluctuations play a major role in the precipitation of iron oxides and chert, aligned with temperature [45] and chemical triggers [37]. Contrastingly, the upper interval, with a more distal setting and higher sea level, would present its deposition without disturbances provoked by higher frequency environmental oscillations, resulting in fewer records of higher frequencies in the MTM analysis (Fig. 7A). This translates to the observation of a main low-frequency spectral signal rather than a variety of signals in the EHA. Furthermore, the observed texture within the upper interval is nodular instead of banded, and although there are researches [28] correlating these nodules to diagenetic processes, we observe this textural difference (banded to nodular) combined with the paleoenvironmental contrast.

The upper interval, characterized by the predominant 405-kyr eccentricity record, has revealed to be an ideal register for analyzing the induction mechanisms and their paleoenvironment responses linked to the Urucum IF genesis. In this context, we were able to suggest a monsoonal influence in the iron formation deposition, recorded by the 405-kyr signal, with noticeable geochemical and lithological evidences, as follows. Although the eccentricity variability has minimal effect on the total annual insolation, the eccentricity minima could have caused a reduced seasonal contrast [11; 46], leading to a reduced monsoon response within the probably thinner ice sheet environment. This condition would have enabled the construction of a glacial hydraulic system (meltwater streams) [44; 47], allowing for the entrance of terrigenous

elements and debris accumulation, as indicated by the geochemical profile. Furthermore, there is an increase in bacterial productivity, reaffirmed by the pronounced peaks in the P profile (Fig. 7B), which could be a possible paleo-productivity proxy [48]. Additionally, the establishment of this glacial hydraulic system would possibly have resulted in changes in water circulation and an increase in the water energy system recorded by coarser facies (GIF levels; Fig. 7B).

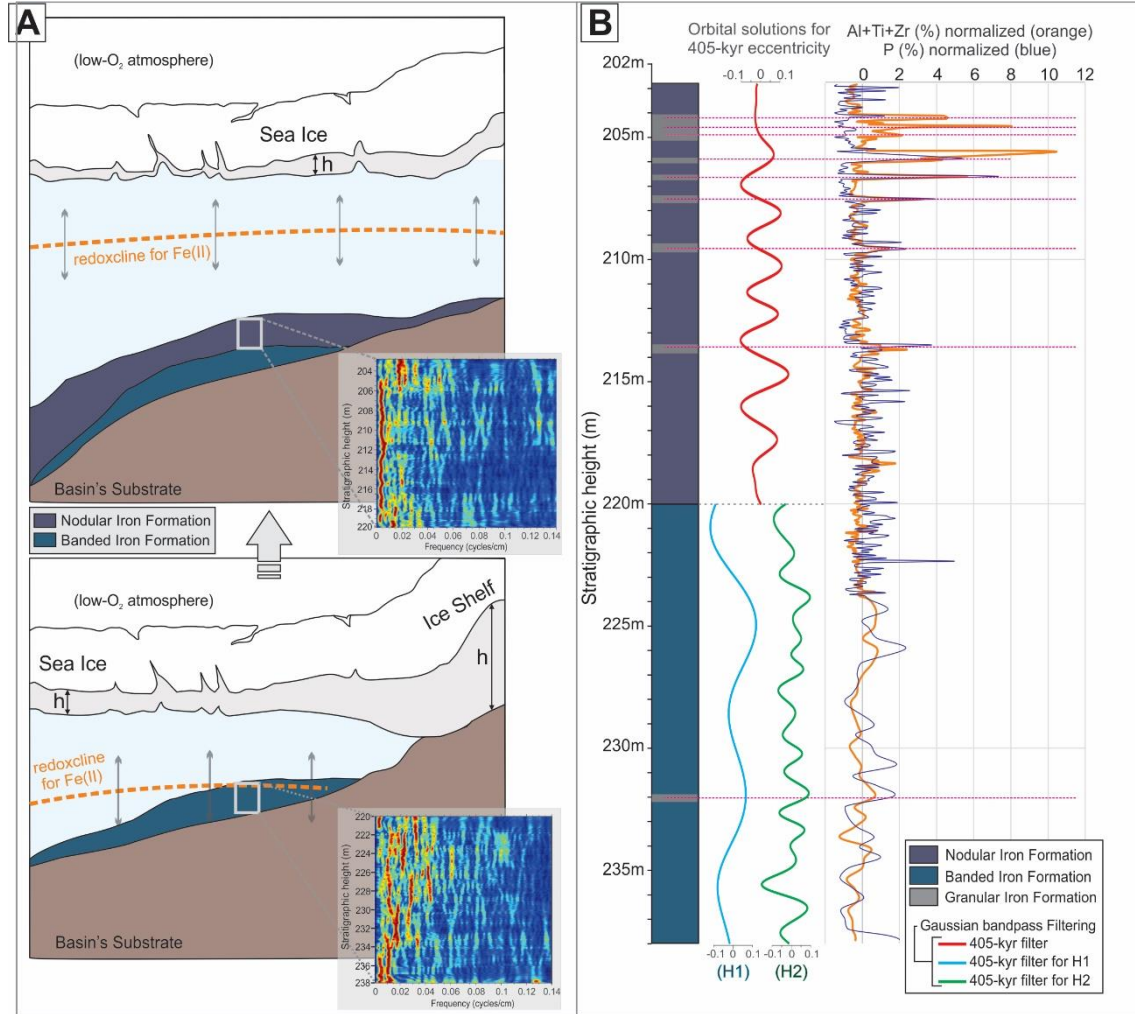


Fig. 7 – A. Illustrative depositional scenario for the analyzed section of the Banda Alta Formation. The lower scenario presents the deposition of the banded iron formation (lower interval; 220 – 238 m) in a low sea level setting, thicker ice sheet (h), influenced by the redoxcline and its effect zone (gray arrows), with the associated EHA results. The upper scenario displays the deposition of the nodular iron formation (upper interval; 202.80 – 220 m) in a higher sea level context, thinner ice sheet (h), under less influence of the redoxcline fluctuations, with the associated EHA results. **B.** Correlation between granular facies, peaks of geochemical profiles (terrestrial input and P content) and eccentricity curves, highlighted by dotted pink lines. From left to right: Lithological column of the analyzed section; Gaussian bandpass filtering of the interpreted 405-kyr long eccentricity for upper and lower intervals (H1 and H2); Raw MS dataset in grey;

Geochemical depth profiles of the P content (in blue) and sum of the terrigenous elements (Al+K+Ti+Zr; in orange).

Recent studies [e.g., 18] have advocated for an orbital forcing imprint on monsoonal variability in the Kuruman BIF (~2.4 Ga), which would cause responses of continental runoff and ocean circulation. However, these authors did not provide evidence of a specific orbital signal within the stratigraphic record. In the Urucum deposits, we observed a correspondence between the occurrence of GIF, the pronounced peaks in the geochemical profiles of terrestrial input ("Al+K+Ti+Zr") and P, as well as the 405-kyr eccentricity minima (Fig. 7B), particularly in the upper interval. Unfortunately, we did not observe this correlation in the lower interval (Fig. 7B), in which the existence of a thicker ice sheet can explain this discrepancy, as it creates difficulty in constructing the glacial hydraulic system that provides the observed geological and geochemical evidence. Although the monsoon influence is likely present throughout the entire stratigraphic sequence, its record and evidence are conditioned by environmental factors and, in the Banda Alta IF, possibly by the glacier thickness and its impact in the hydraulic system as well.

Based on these paleoenvironmental investigations, we can discuss the two scenarios for the studied stratigraphic sequence: a decreasing accumulation rate (SAR from 1.8 cm/kyr to 0.7 cm/kyr) or a constant rate (SAR of ~0.7 cm/kyr). Considering the active impact of the redoxcline within the iron oxide precipitation [21], the decreasing SAR scenario (Hypothesis 1) seems more suitable. The shallower environmental context for the lower interval would indicate faster accumulation (iron oxide precipitation) because of its proximity to the redoxcline, in contrast to a deeper water setting in the upper interval. Although ice sheet thinning and the consequent construction of meltwater streams would furnish surface O₂-enriched waters [44; 47], their deeper portion could still carry anoxic conditions and hence result in lower SAR in the upper interval.

The timing of the Neoproterozoic ocean's oxygenation is an intriguing subject [49; 50; 51; 52] and is speculated to have happened prior to 750 Ma [51; 53]. However, the Corumbá Group basin is suggested to have a redox-stratified water column with deep anoxic Ediacaran waters [54], which is the exception in Ader *et al.*'s [51] compilation. Accordingly, the Banda Alta Formation, the uppermost unit of the Jacadigo Group (stratigraphically below the Corumbá Group) [26], would present deep anoxic waters or, at least, an OMZ (oxygen minimum zone) [51], contributing to the suggestion of a recorded paleoenvironmental shift with consequences for the IF sedimentation rate.

CONCLUSIONS

Our cyclostratigraphic analyses for the MS dataset confirmed a recorded orbital forcing in the IF deposition. The lower interval presents two interpretations, based on statistical analyzes

and cycle proportions, either featuring sedimentation rates of 0.7 or 1.8 cm/kyr, in which the latter was indicated as more plausible after a paleoenvironmental investigation. The results for the upper interval provided a robust dataset, enabling a clear interpretation for a SAR of 0.7 cm/kyr. Based on the association of the SARs and their projections with the thickness of the unit, we suggest a Sturtian age for the Banda Alta Formation. Notably, the obtained SAR, along with the fractionated Fe isotopic values, resemble the literature results for Paleoproterozoic IFs, thus the Urucum District should be a target of further investigation in order to evaluate these similarities.

By performing a paleoenvironmental investigation within the analyzed sequence, we were able to suggest an increase in the base level throughout the stratigraphy, and, consequently, variations in the redoxcline relative position to the seafloor. In this context, the shallower lower interval would display many higher frequency signals representing a record of shorter climatic oscillations with influences on the redoxcline-induced Fe-Si deposition. The upper interval, instead, would correspond to a more distal setting without disturbances of higher frequency climatic oscillations, in which the short-term fluctuations of the redoxcline would not affect the precipitation so directly. From this perspective, we mainly observe the stable 405-kyr record, within the uppermost part, instead of a variety of higher frequency records.

All things considered, we are, then, able to suggest Hypothesis 1 (for the lower interval) as the most suitable interpretation. We argue the observation of a variability in the orbital record sensibility due to paleoenvironmental variations driven by an increase in base level, which in turn is translated as a decrease in the accumulation rate from 1.8 to 0.7 cm/kyr. Furthermore, the clear examination of the long eccentricity signal, particularly for the upper interval, enable a reached correlation between the eccentricity minima to geological and geochemical evidence. On account of that, we suggest a 405-kyr influence on the effects of monsoons with consequences in the meltwater-stream constructions within the glacier dynamics.

METHODS

Drill core DD-32-36

We selected the 320 m drill core DD-32-36 in partnership with Vetría Mining for the cyclostratigraphic study. This drill core was previously analyzed through petrography and geochemical major oxides [21; 27] and it is stratigraphically related to the lowermost content of the lower carbonate IF facies of the Banda Alta Formation [27] (Fig. 1C). The analyzed section comprised the interval between 202.80 to 238.00 m, due to the (near-) continuous exposure of the iron formation, without occurrences of different lithologies [21]. We chose the section below the depth of the weathering and supergene process [21] in order to enable the analysis without cavities formed by post-depositional processes. Then we performed two types of non-destructive in situ acquisition analyses, the magnetic susceptibility and the X-Ray fluorescence.

MS and XRF data acquisition

We opted to employ MS as a paleoclimatic proxy because of its efficiency in recording climate-driven variations, according to its sensibility to changes in total iron concentration in sediments [55; 56]. Regarding these characteristics, stratigraphic MS variations can properly reflect the alternate nature of bands of chert/carbonate and iron oxide, hence its harmonic signature [20]. The MS measurement procedures are fast and low-cost and were performed along the section every 3 cm, avoiding fractures and veins, by using a hand-held portable Multi-Parameter Probe, Model MPP-EM2S+ (GDD Instrumentation, Canada) (Supplementary Table 1).

The observation of geochemical variations is a great resource for paleoenvironmental reconstruction studies [7] and so, in a glacially-covered basin such as the Urucum District, it is fundamental to perform these geochemical investigations [5; 10]. To acquire the geochemical data, we used a handheld portable XRF Spectrometer (X Olympus DELTA - Innov-X Systems, UK). The X-ray beam covers a length of about 2 cm at the port and we performed the analyses every 6 cm within the section between 202.80 to 225.0 m and every 40 cm between 225.0 to 238.0 m. We analyzed each sample 5 times in two beams (15 seconds for each one) and obtained 341 XRF-derived geochemical data points.

We have chosen the MS dataset as our cyclostratigraphic proxy because of its high sampling resolution and continuity throughout the entire studied section (202.80 to 238.0m). We did not observe the same desirable characteristics within the obtained geochemical dataset, which presents two distinct sampling resolutions: every 6 cm in the upper portion and every 40 cm in the lower portion. Furthermore, MS series have been recurrently used for time-series analysis in sedimentary strata [56; 57; 58; 59], particularly in iron formations [20].

Cyclostratigraphic analysis

Prior to the cyclostratigraphic analysis (which was conducted by using the Acycle software, version 2.4.1) [60], the MS dataset was log-transformed (in order to harmonize spectral fluctuation), linearly interpolated, uniformly resampled every 3 cm and then linearly detrended. The pre-whitened MS dataset underwent spectral analysis by means of a prolate multi-taper spectral estimator (MTM) [61] against a robust first-order autoregressive red noise null model, with mean, 90%, 95%, 99%, and 99.9% confidence levels. Aiming to evaluate possible transience and or persistence linked to specific spectral frequencies recorded throughout the MS data, as well as to identify possible fluctuations preliminarily in the sediment accumulation rate (SAR), we analyzed the evolutionary spectrum by using the evolutionary Fast Fourier Transform (eFFT) method [17; 62], with a running window of 700 cm and step rate of 6 cm. As discussed previously, we performed the same procedures for two stratigraphic intervals of the MS dataset: upper (202.80

– 220 m) and lower (220 – 238 m) intervals, considering a running window of 350 cm and step rate of 3 cm for eFFT processing.

Estimates on the mean periods of precession and obliquity periodicities (which diminish through time due to the tidal friction linked to the Earth-Moon system) are quite tricky for time intervals that go as far back as 50 Ma [12]. To verify whether specific frequency domains compatible to the precession/obliquity periodicities would be embedded in the spectral content, we estimated the spectral peak ratios for the Cryogenian Period. For this estimate, we considered the Cryogenian mean age as ~ 670Ma, according to the IUGS Chronostratigraphic Chart, and we calculated it using the Waltham's numerical model [13], which considers an increasing tidal dissipation affecting the lunar recession rate through time.

The highly stable 405-kyr long eccentricity cycle has been considered as the most suitable metronome in astrochronology [12; 17]. To isolate the long-eccentricity component sinusoidal curve from the MS dataset, we have performed a Gaussian bandpass filter based on the long eccentricity spectral band inferred from the MTM and EHA analyses. To access orbital parameters derived from our interpretations, we have built a ~405-kyr tuned age model for the studied MS dataset, based on the acquired long-eccentricity bandpass filter output.

Furthermore, the evaluation of an optimal sedimentation accumulation rate within the cyclostratigraphic analysis was performed through the statistical optimization TimeOpt method for astrochronologic testing [63; 64]. The method evaluates orbital periodicities in the dataset, along with the amplitude envelope of the short eccentricity band, through a range of possible sedimentation rates. Moreover, we conducted eTimeOpt [65] evaluations, an evolutionary adaptation of TimeOpt that allows tracking the SAR variability along the analyzed section. In this study, we present the results and resolutions within the SAR ranges of 0.2 to 2 cm/kyr, while performing a Taner bandpass fit for short eccentricity modulation, using Spearman correlation method, 2000 Monte Carlo simulations and a frequency arrangement for the Cryogenian mean age (~ 670Ma).

REFERENCES

1. Li, Z.-X., Evans, D.A.D., Halverson, G.P. Neoproterozoic glaciations in a revised global palaeogeography from the breakup of Rodinia to the assembly of Gondwanaland. *Sedimentary Geology*, 294, 219–232. (2013) doi:10.1016/j.sedgeo.2013.05.016
2. Kopp, R. E., Kirschvink, J. L., Hilburn, I. A., Nash, C. Z. The Paleoproterozoic snowball Earth: A climate disaster triggered by the evolution of oxygenic photosynthesis. *PNAS*, 102(32), 11131–11136 (2005).
3. Cox, G. M. *et al.* Neoproterozoic iron formation: An evaluation of its temporal, environmental and tectonic significance. *Chemical Geology*, 362, 232–249. (2013) doi:10.1016/j.chemgeo.2013.08.002

4. Swanner, E. D. *et al.* The biogeochemistry of ferruginous lakes and past ferruginous oceans. *Earth Science Reviews*, 211, 103430. (2020) doi: 10.1016/j.earscirev.2020.103430
5. Konhauser K. O. *et al.* Iron formations: A global record of Neoproterozoic to Palaeoproterozoic environmental history. *Earth-Science Reviews*, 172, 140–177 (2017). doi: 10.1016/j.earscirev.2017.06.012
6. Shields-Zhou, G., Och, L. The case for a Neoproterozoic Oxygenation Event: Geochemical evidence and biological consequences. *GSAT*, 21, 4–11 (2011) doi:10.1130/GSATG102A.1
7. Young, G.M. Precambrian supercontinents, glaciations, atmospheric oxygenation, metazoan evolution and an impact that may have changed the second half of Earth history. *Geoscience Frontiers*, 4, 247–261 (2013) doi: 10.1016/j.gsf.2012.07.003
8. Gernon, T. M., Hincks, T. K., Tyrrell, T., Rohling, E. J., Palmer, M. R. Snowball Earth ocean chemistry driven by extensive ridge volcanism during Rodinia breakup. *Nature Geoscience*, 9 (2016) doi: 10.1038/NGEO2632
9. Hoffman P. F. *et al.*, Snowball Earth climate dynamics and Cryogenian geology-geobiology. *Science Advances*, 3, e1600983 (2017) doi: 10.1126/sciadv.1600983
10. Bekker, A., Kovalick, A. 2020. Ironstones, Iron Formations, and Iron Ore. In: Encyclopedia of Geology (Second Edition), 914–921.
11. Laskar, J. *et al.* A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astronomy & Astrophysics*, 428, 261–285 (2004) doi: 10.1051/0004-6361:20041335
12. Laskar, J., Fienga, A., Gastineau, M., Manche, H. La2010: a new orbital solution for the long-term motion of the Earth. *Astronomy & Astrophysics*, 532, A89 (2011) doi: 10.1051/0004-6361/201116836
13. Waltham, D. Milankovitch period uncertainties and their impact on cyclostratigraphy. *J. Sediment. Res.* 85, 990–998 (2015).
14. Hinnov, L.A. Cyclostratigraphy and astrochronology in 2018. In Montenari, M. (eds.), *Stratigraphy and Timescales*, 3, 1–80 (2018) doi:10.1016/bs.sats.2018.08.004.
15. Rodrigues, P. O. C., Hinnov, L. A., Franco, D. R. A new appraisal of depositional cyclicity in the Neoproterozoic-Paleoproterozoic Dales Gorge Member (Brockman Iron Formation, 53 Hamersley Basin, Australia). *Precambrian Research*, 328, 27–47 (2019) doi:10.1016/j.precamres.2019.04.007
16. Zhou, M. *et al.* Empirical Reconstruction of Earth-Moon and Solar System Dynamical Parameters for the Past 2.5 Billion Years From Cyclostratigraphy. *Geophysical Research Letters*, 49, e2022GL098304 (2022) doi:10.1029/2022GL098304
17. Kodama, K.P., Hinnov, L.A. *Rock Magnetic Cyclostratigraphy*. John Wiley and Sons, Chichester, UK (2015) doi:10.1002/9781118561294

18. Lantink, M. L., Davies, J. H. F. L., Mason, P. R. D., Schaltegger, U., Hilgen, F. J. Climate control on banded iron formations linked to orbital eccentricity. *Nature Geoscience*, 12, 369–374 (2019) doi:10.1038/s41561-019-0332-8
19. Lantink, M. L., Davies, J. H. F. L., Ovtcharova, M., Hilgen, F. J. Milankovitch cycles in banded iron formations constrain the Earth–Moon system 2.46 billion years ago. *PNAS*, 119, 40 (2022) doi:10.1073/pnas.2117146119
20. Mitchell, R. N. *et al.* Orbital forcing of ice sheets during snowball Earth. *Nature Communications*, 12:4187 (2021) doi:10.1038/s41467-021-24439-4
21. Angerer, T., Hagemann, S.G., Walde, D.H.G., Halverson, G.P., Boyce, A.J. Multiple metal source in the glaciomarine facies of the Neoproterozoic Jacadigo iron formation in the “Santa Cruz deposits”, Corumbá, Brazil. *Precambrian Research*, 275, 369–393 (2016) doi: 10.1016/j.precamres.2016.01.002
22. Freitas, B. T. *et al.* Cryogenian glaciostatic and eustatic fluctuations and massive Marinoan-related deposition of Fe and Mn in the Urucum District, Brazil. *Geology*, 49 (2021) doi:10.1130/G49134.1
23. Walde, D. H. G., Hagemann, S. G. E. The Neoproterozoic Urucum/Mutún Fe and Mn deposits in W-Brazil/SE-Bolivia: assessment of ore deposit models. *Zentralblatt dt. Geologische Geowissenschaften*, 158, 45–55 (2007). doi:10.1127/1860-1804/2007/0158-0045
24. Walde, D. H. G. *et al.* New aspects of Neoproterozoic-Cambrian transition in the Corumbá region (state of Mato Grosso do Sul, Brazil). *Annales de Paléontologie*, 101, 213–224 (2015) doi:10.1016/j.annpal.2015.07.002
25. Trompette, R., Alvarenga, C.J.S., Walde, D. H. G. Geological evolution of the Neoproterozoic Curumbá graben system (Brazil): Depositional context of the stratified Fe and Mn ores of the Jacadigo Group. *Jour. of South American Earth Sci.*, 11, 587–597 (1998).
26. Dorr II, J.V.N. Manganese and iron deposits of Morro do Urucum, Mato Grosso de Sul, Brazil. *Bulletin U. S. Geological Survey*, 946A (1945).
27. Angerer, T., Hagemann, S. G., Walde, D. H. G. Diagenetic and supergene ore forming processes in the iron formation of the Neoproterozoic Jacadigo Group, Corumbá, Brazil. *J. of South American Earth Sciences*, 105, 102902 (2021). doi: 10.1016/j.jsames.2020.102902
28. Polgári M., Biondi, J. C., Gyollai, I., Fintor, K., Szabó, M. Origin of the Urucum iron formations (Neoproterozoic, Brazil): Textural and mineralogical evidence (Mato Grosso do Sul – Brazil). *Ore Geology Reviews*, 139, 104456 (2021) doi:10.1016/j.oregeorev.2021.104456
29. Hasui, Y., Almeida, F. F. M. Geocronologia do Centro-Oeste brasileiro. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, 19 (1), 5–26 (1970).

30. Piacentini, T., Vasconcelos, P. M. Farley, K. A. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ constraints on the age and thermal history of the Urucum Neoproterozoic banded iron formation, Brazil. *Precambrian Research*, 228, 48-62 (2013) doi:10.1016/j.precamres.2013.01.002
31. Frei, R. *et al.* Extensive oxidative weathering in the aftermath of a late Neoproterozoic glaciation – Evidence from trace element and chromium isotope records in the Urucum district (Jacadigo Group) and Puga iron formations (Mato Grosso do Sul, Brazil). *Gondwana Research*, 49, 1-20 (2017) doi: 10.1016/j.gr.2017.05.003
32. Hinnov, L. Cyclostratigraphy and its revolutionizing applications in the earth and planetary sciences. *GSA Bulletin*, 125, 1703–1734 (2013) doi:10.1130/B30934.1
33. Trendall, A. F., Blockley, J.G. The iron formations of the Precambrian Hamersley Group, western Australia. *Geol. Surv. Western Aust. Bull.* 119, 366 (1970).
34. Pickard, A. L. SHRIMP U-Pb zircon ages of tuffaceous mudrocks in the Brockman Iron Formation of the Hamersley Range, Western Australia. *Aust. J. Earth Sci*, 49, 491–507 (2002) doi:10.1046/j.1440-0952.2002.00933.x
35. Pickard, A. L. SHRIMP U-Pb zircon ages for the Palaeoproterozoic Kuruman Iron Formation, Northern Cape Province, South Africa: evidence for simultaneous BIF deposition on Kaapvaal and Pilbara Cratons. *Precambrian Res.*, 125, 275–315 (2003).
36. Li, Y.-L. Micro- and nanobands in late Archean and Palaeoproterozoic banded-iron formations as possible mineral records of annual and diurnal depositions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 391, 160–170 (2014).
37. Huang, Q., Viehmann, S., Walde, D. H. G. Iron isotope constraints on the metal source and depositional environment of the Neoproterozoic banded iron- and manganese deposits in Urucum, Brazil. *Geochemistry*, 81 (2021) doi:10.1016/j.chemer.2021.125771
38. Benn, D. I. *et al.* Orbitally forced ice sheet fluctuations during the Marinoan Snowball Earth glaciation. *Nature Geoscience*, 8 (2015) doi: 10.1038/NGEO2502
39. Rooney, A. D. *et al.* A Cryogenian chronology: Two long-lasting synchronous Neoproterozoic glaciations. *Geology*, 43, 459–462 (2015) doi:10.1130/G36511.1
40. Urban, H., Stribny, B., Lippolt, H. J. Iron and manganese deposits of the Urucum district, Mato Grosso do Sul, Brazil: *Economic Geology*, 87, 1375–1392 (1992).
41. D’el-Rey Silva, L. J. H., Walde, D. H. G., Saldanha, D. O. The Neoproterozoic–Cambrian Paraguay Belt, central Brazil: Part I — New structural data and a new approach on the regional implications. *Tectonophysics*, 676, 20–41 (2016) doi:10.1016/j.tecto.2016.03.019
42. Etienne J. L., Allen, P. A., Rieu, R., Le Guerroué, E. Neoproterozoic glaciated basins: a critical review of the Snowball Earth hypothesis by comparison with Phanerozoic glaciations. *Glacial Sedimentary Processes and Products*, 343 – 399 (2007)
43. Lechte, M., Wallace, M. Sub-ice shelf ironstone deposition during the Neoproterozoic Sturtian glaciation *Geology*, 2016292 (2016) doi:10.1130/G38495.1

44. Bodzikowski, K., Van Loon, A. J. Glacigenic Sediments. In: *Developments in Sedimentology*, 49 (1991)
45. Posth, N. R., Hegler, F., Konhauser, K. O., Kappler, A. Alternating Si and Fe deposition caused by temperature fluctuations in Precambrian oceans. *Nature Geoscience*, 1, 703 – 708 (2008) doi:10.1038/ngeo306
46. Kocken, I. J., Cramwinckel, M. J., Zeebe, R. E., Middelburg, J. J., Sluijs, A. The 405 kyr and 2.4 Myr eccentricity components in Cenozoic carbon isotope records. *Clim. Past*, 15, 91–104 (2019) doi: 10.5194/cp-15-91-2019
47. Menzies, J. *Modern & Past Glacial Environments*. Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 544 (2002) doi:10.1016/B978-075064226-2/50004-0
48. Schoepfer, S. D. *et al.* Total organic carbon, organic phosphorus, and biogenic barium fluxes as proxies for paleomarine productivity. *Earth-Science Reviews*, 149, 23-52 (2015) doi: 10.1016/j.earscirev.2014.08.017
49. Canfield, D. E. *et al.* Ferruginous Conditions Dominated Later Neoproterozoic Deep-Water *Chemistry Science*, 321, 949 – 952 (2008) doi: 10.1126/science.1154499
50. Baldwin, G. J., Nagler, T. F., Greber, N. D., Turner, E. C., Kamber, B. S. Mo isotopic composition of the mid-Neoproterozoic ocean: An iron formation perspective. *Precambrian Research*, 230, 168 - 178 (2013) doi:10.1016/j.precamres.2013.02.011
51. Ader, M. *et al.* Ocean redox structure across the Late Neoproterozoic Oxygenation Event: A nitrogen isotope perspective. *Earth and Planetary Sci. Letters*, 396, 1 – 13 (2014) doi:10.1016/j.epsl.2014.03.042
52. Sansjofre, P. *et al.* Multiple sulfur isotope evidence for massive oceanic sulfate depletion in the aftermath of Snowball Earth. *Nat. Commun.* 7:12192 (2016) doi:10.1038/ncomms12192
53. Macouin, M. *et al.* Is the Neoproterozoic oxygen burst a supercontinent legacy? *Frontiers in Earth Science*, 3:44 (2015) doi: 10.3389/feart.2015.00044
54. Spangenberg, J. E., Bagnoud-Velásquez, M., Boggiani, P. C., Gaucher, C. Redox variations and bioproductivity in the Ediacaran: Evidence from inorganic and organic geochemistry of the Corumbá Group, Brazil. *Gondwana Research*, 26, 1186–1207 (2014) doi: 10.1016/j.gr.2013.08.014
55. Ellwood, B., Crick, R., El Hassani, A., Benoist, S., Young, R. Magnetosusceptibility event and cyclostratigraphy method applied to marine rocks: Detrital input versus carbonate productivity. *Geology*, 28, 12, 1135–1138 (2000)
56. Leandro, C. G. *et al.* Astronomical tuning of the Aptian stage and its implications for age recalibrations and paleoclimatic events. *Nat. Commun.* 13:2941. doi:10.1038/s41467-022-30075-3
57. Gong, Z., Kodama, K. P., Li, Y-X. Paleomagnetism and rock magnetic cyclostratigraphy of the Ediacaran Doushantuo Formation, South China: Constraints on the remagnetization

- mechanism and the encoding process of Milankovitch cycles. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 528, 232 – 246 (2019) doi:10.1016/j.palaeo.2019.05.002
58. Liu, W. *et al.* Early Cretaceous Terrestrial Milankovitch Cycles in the Luanping Basin, North China and Time Constraints on Early Stage Jehol Biota Evolution. *Frontiers in Earth Science* 8:178 (2020) doi: 10.3389/feart.2020.00178
 59. Bao, X. *et al.* Length of day at c. 1.1 Ga based on cyclostratigraphic analyses of the Nanfen Formation in the North China craton, and its geodynamic implication. *Journal of the Geological Society*. (2022) doi:10.1144/jgs2022-022
 60. Li, M., Hinnov, L. & Kump, L. Acycle: time-series analysis software for paleoclimate research and education. *Comput. Geosci.* 127, 12–22 (2019).
 61. Thomson, D.J. Spectrum estimation and harmonic analysis. *Proc. IEEE* 70, 1055–1096 (1982) doi:10.1109/PROC.1982.12433.
 62. Weedon, G. Time-Series Analysis and Cyclostratigraphy. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 1–259 (2003)
 63. Meyers, S. R. (2015). The evaluation of eccentricity-related amplitude modulation and bundling in paleoclimate data: an inverse approach for astrochronologic testing and time scale optimization. *Paleoceanography*, 30, 1625–1640. doi: 10.1002/2015PA002850
 64. Meyers, S. R., Malinverno, A. Proterozoic Milankovitch cycles and the history of the solar system. *PNAS*, 115, 25, 6363–6368 (2018) doi:10.1073/pnas.1717689115
 65. Meyers, S. R. Cyclostratigraphy and the problem of astrochronologic testing. *Earth-Science Reviews*, 190, 190–223 (2019) doi: 10.1016/j.earscirev.2018.11.015

Acknowledgements

This research was financed by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001, the Institutos Nacionais de Ciência e Tecnologia (INCT) and by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico Brasil (CNPq). We greatly acknowledge Vetria Mining LTDA for giving us access to the drill cores and appreciate the support of Research & Development Manager Rosangela Vieira da Costa and Geol. Dr. Ingrid Moerschberger Nedel. We thank Lucas Orsini for the English review and Dr. Felipe Corrales for general support, productive discussions and proofreading this paper. Support for this research came from CNPq (grants 420071/2021-0 to E.Y., 314462/2020-1 to D. R. F., 300919/2023-9 and 300848/2022-6 to N.B.S., 143939/2022-0 to R.M.R.), CAPES (grant 88882.383637/2019- 01 to G.F.) and from the Foundation Carlos Chagas Filho Research Support of the State of Rio de Janeiro (FAPERJ—grant E-26/200.931/2022 and E-26/203.302/2017 to D.R.F., 204.404/2021 to M. C.).

CAPÍTULO 9

CONSIDERAÇÕES FINAIS

9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As formações ferríferas são unidades sedimentares que despertam um grande fascínio e têm sido tema de instigantes debates de relevância internacional na área das Ciências da Terra. Diante da ausência de consenso em relação aos seus processos de formação, identificou-se uma lacuna científica significativa que se tornou a motivação central deste doutorado. Com isso, foram abordadas as condições paleoambientais e influências na gênese das FFs, considerando-as um pré-requisito fundamental para um melhor entendimento de seus mecanismos de aquisição de magnetização. Nesta tese, são apresentados três capítulos como principais resultados, em formato de artigo, que utilizam distintas metodologias e fornecem informações pertinentes para o estudo genético das formações ferríferas.

O Capítulo 6 aborda o fracionamento isotópico de ferro anômalo encontrado nas FFs neoproterozóicas da Formação Banda Alta. Estes indicam que as bactérias desempenharam um papel importante na gênese de minerais de ferro. Neste contexto, foram investigadas possíveis evidências do processo de bio-precipitação de magnetita, mas sem resultados conclusivos. Por conseguinte, o envolvimento biológico foi sugerido como parte do processo para a disponibilidade de ferro (II) na bacia. Sugere-se, então, um modelo de dupla fonte de ferro para a Formação Banda Alta, envolvendo tanto contribuições hidrotermais quanto vias biológicas, por meio de redução dissimilatória de ferro.

O Capítulo 7 (artigo em elaboração) utiliza uma abordagem reológica em múltiplas escalas para investigar os aspectos temporais da gênese das camadas alternadas de Fe e Si nas FFs. Analisou-se amostras portadoras de seixos pingados provenientes da Formação Banda Alta em que as estruturas de impacto nas camadas de Fe e Si, desde macro até cristalográficamente, são indicativos de que as mesmas eram pré-existentes ao impacto dos clastos. Portanto, essa análise desafia a possibilidade de origem diagenética dessa alternância de camadas, atestando a favor de uma origem deposicional.

No artigo descrito acima, apresentamos também uma avaliação diagenética dessas FFs, por meio de análises de mineralogia de argila e índices de Kübler (Supplementary Material no ANEXO 1), revelando evidências de envolvimento de baixo grau metamórfico, constituindo uma informação crucial para os estudos cristalográficos. A mesma análise está contida no Capítulo 6, e foi replicada neste artigo (Capítulo 7) devido à não publicação do anterior.

O Capítulo 8 (artigo *under review*) aborda as forçantes orbitais e ambientais dos processos sedimentares relacionados à deposição das Formação Banda Alta, principalmente por meio de análises cicloestratigráficas. Como resultado, foram identificados registros de ciclos Milankovitch embutidos nos dados de suscetibilidade magnética e foram estimadas taxas de sedimentação para essa deposição. Através dessas análises, foi possível a observação de variações na sensibilidade do registro orbital cuja interpretação é associada às mudanças na posição relativa

da redoxclina, ao longo da seção analisada. Além disso, mostramos uma correlação sem precedentes entre sinais orbitais e evidências geológico-geoquímicas com implicações para um maior entendimento da dinâmica glacial durante o Criogeniano.

Esses três capítulos fornecem informações valiosas para a compreensão do estudo genético das formações ferríferas, abordando aspectos relacionados aos processos biogeoquímicos, sedimento precursor, mecanismo deposicional, origem da disponibilidade de ferro, além de influência dos ciclos de Milankovitch e da dinâmica de geleira. A integração dessas informações amplia o entendimento da gênese dessas rochas e pode, inclusive, orientar futuros trabalhos de caracterização magnética, a fim de contribuir nas discussões acerca dos processos de aquisição de magnetização.

Apesar da exclusividade pré-cambriana das formações ferríferas (sem análogos modernos), o tema do sedimento precursor e do mecanismo de precipitação tem recebido destaque nos debates científicos recentes (e.g., Konhauser *et al.*, 2017; Bekker & Kovalick, 2020). Isso se deve, em parte, aos inovadores avanços nas experimentações laboratoriais e nas simulações genéticas que exploram as condições ambientais pré-cambrianas e de deposição dessas rochas. A análise reológica realizada neste doutorado (Capítulo 7) contribui substancialmente a esse debate, indicando a ocorrência de uma deposição alternada de sílica e ferro, em detrimento das hipóteses de Fe-Si géis e bandamento pós-deposicionais. A interpretação do mecanismo de precipitação alternada é respaldada também pelo êxito de análises cicloestratigráficas em formações ferríferas, que têm como *proxy* o contraste de cor entre as camadas de Fe e Si, em análise de fotos em escala de cinza (e.g., Rodrigues *et al.*, 2019). Esse estudo aponta o registro de ciclos de Milankovitch nos padrões de ciclicidade desse *proxy* e, portanto, apresentam uma conotação deposicional para o acamamento alternado dessas rochas.

A presença de uma deposição alternada indica a possível existência da precipitação de um mineral precursor de ferro. Considerando todas as hipóteses de minerais precursores levantadas (vide Capítulo 3) e descartando a deposição homogênea de Fe-Si, ressaltam-se três: a greenalita, o *green rust* e a ferridrita. Na análise reológica, discutimos a possibilidade da deposição de lamelas de greenalita com variáveis composições silicosas (Rasmussen *et al.*, 2021) e apontamos o pouco tempo envolvido para o desenvolvimento de uma definição de bandamento diagenético precoce. Por outro lado, considerando o *green rust* como uma fase mineral altamente reativa (Konhauser *et al.*, 2017), não podemos descartar uma primeira nucleação de fase mineral com essa estruturação. Entretanto, já foram apontadas problemáticas físico-químicas de uma precipitação com ferro sob forma reduzida (e.g., Konhauser *et al.*, 2017). Com isso, um Fe(III)-oxihidróxido de estrutura simples, como a ferridrita, emerge como a hipótese mais aceita. Como já indicado no artigo do Capítulo 7, existe uma possível continuidade estrutural desta ferridrita deposicional na transformação para hematita (Cudennec & Lecerf, 2006). Dessa forma, surge a especulação sobre uma possível correspondência cristalográfica também entre a ferridrita e a

magnetita, tendo implicações para a hipótese de formação precoce de magnetitas em formações ferríferas arqueanas, conforme apresentado por Li *et al.* (2017).

Considerando a discussão acima, é importante ressaltar a escolha adequada do Distrito de Urucum como objeto de investigação. Isso se deve à presença de baixos indícios metamórficos atestado pela avaliação diagenética (ANEXO 1), o que respalda a hipótese de um caminho mineralógico menos complexo para a Formação Banda Alta, conforme sugerido por Angerer *et al.* (2021). Em relação ao principal óxido de ferro encontrado na trama dessa unidade, a hematita, que se origina a partir de uma ferridrita precursora, é possível que essa sequência mantenha uma memória cristalográfica. Nesse contexto, é plausível sugerir que essa memória também possa abranger informações magnéticas relacionadas à deposição ou à fase inicial do processo sedimentar. Diante dessa análise, levanta-se a seguinte questão: Será possível considerar a Formação Banda Alta como um alvo paleomagnético viável para a obtenção de polos magnéticos Neoproterozóicos?

Ao longo da nossa revisão bibliográfica, nos deparamos com somente um trabalho de caracterização magnética dessas rochas, a pesquisa de iniciação científica, em 1999, intitulada “Caracterização magnética do minério de ferro e manganês de Urucum (MS)” (autoria de Carlos Joly, sob orientação da Prof. Dra. Marcia Ernesto). Com base nos resultados apresentados nesta tese, surgem indicações para realização de novos estudos de caracterização magnética no Distrito de Urucum, reconhecendo-se, contudo, as complexidades e limitações do conhecimento existente de todos os processos envolvidos.

Ademais, quanto à contribuição desta tese nas discussões paleoambientais do Distrito de Urucum, propõem-se as seguintes sugestões ao modelo deposicional. Aponta-se uma dupla fonte de ferro, com contribuição tanto hidrotermal quanto bacteriana (Capítulo 6), similar às sugestões de Huang *et al.* (2021), e sugere-se uma dinâmica glacial influenciada climaticamente por monções, estas forçadas orbitalmente (artigo em revisão; Capítulo 8). Essa última se baseia na correlação de valores mínimos no padrão de excentricidade com uma redução no contraste climático sazonal (Laskar *et al.*, 2004; Kocken *et al.*, 2019). Isto significaria uma redução nos efeitos de monção da Terra e, com isso, aumentariam-se as possibilidades de construção de sistema hidráulico glacial (*meltwater streams*; Menzies, 2002) nas geleiras em contexto *Snowball Earth*. O artigo aponta correspondências entre excentricidades mínimas e registros geológicos e geoquímicas de aumentos de *input* terrígeno, de produtividade bacteriana e de energia do sistema deposicional, o que se esperaria de registros de estabelecimento de *meltwater streams*. Estas informações atestam o potencial de análises cicloestratigráficas como ferramenta para acessar o registro paleoambiental dessas fascinantes rochas e de seus intrigantes períodos de ocorrência.

Apesar de constatar as inúmeras incertezas científicas relacionadas às formações ferríferas, tanto em sua gênese quanto em sua magnetização, os estudos realizados nesta pesquisa permitiram contribuir para um avanço de conhecimento nesses debates. Ressalta-se tanto a

utilização de análises cicloestratigráficas como uma abordagem inovadora para investigações paleoambientais, como a consideração de estudos de deformação como uma perspectiva promissora para a compreensão dos mecanismos de precipitação química. Desse modo, os resultados obtidos apresentam implicações diretas nas áreas de paleoclimatologia, paleoambiental, geoquímica, além de fornecer subsídios para potenciais pesquisas futuras no campo do paleomagnetismo.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abrajevitch, A., Kondratyeva, L. M., Golubeva, E. M., Kodama, K., Hori, R. S. 2016. Magnetic properties of iron minerals produced by natural iron- and manganese-reducing groundwater bacteria. *Geophysical Journal International*. v. 206 p. 1340–1351. doi: 10.1093/gji/ggw221
- Angerer, T., Hagemann, S. G., Walde, D. H. G. 2021. Diagenetic and supergene ore forming processes in the iron formation of the Neoproterozoic Jacadigo Group, Corumbá, Brazil. *J. of South American Earth Sciences*, 105, 102902. doi: 10.1016/j.jsames.2020.102902
- Austin, J., Geuna, S., Clark, D., Hillan, D. 2014. Remanence, self-demagnetization and their ramifications for magnetic modelling of iron oxide copper-gold deposits: An example from Candelaria, Chile. *Journal of Applied Geophysics*. v. 109 p. 242–255. doi: 10.1016/j.jappgeo.2014.08.002
- Bekker, A., Holland, H. D., Wang, P.-L., Rumble, D., Stein, H. J., Hannah, J. L., Coetzee, L. L., Beukes, N. J. 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature* v. 427 p. 117-120. doi:10.1038/nature02260.
- Bekker, A., Slack, J. F., Planavsky, N., Krapež, B., Hofmann, 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*. v.105 p. 467–508.
- Bekker, A., Kovalick, A. 2020. Ironstones, Iron Formations, and Iron Ore. In: *Encyclopedia of Geology (Second Edition)*. P. 914-921
- Butler, R. F. 1992. *Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes*. Blackwell Scientific Publications.
- Callefo, F., Ricardi-Branco, F., Hartmann, G. A., Galante, D., Rodrigues, F., Maldanis, L., Yokoyama, E., Teixeira, V. C., Noffke, N., Bower, D. M., Bullock, E. S., Braga, A. H., Coaquira, J. A. H., Fernandes, M. A. 2019. Evaluating iron as a biomarker of rhythmites — An example from the last Paleozoic ice age of Gondwana. *Sedimentary Geology*. v. 383, p. 1–15. doi: 10.1016/j.sedgeo.2019.02.002
- Camacho, A., Xavier, W. A., Picazo, A., Zopfi, J. 2017. Photoferrotrophy: Remains of an Ancient Photosynthesis in Modern Environments. *Frontiers in Microbiology*. v. 8. Article 323. doi: 10.3389/fmicb.2017.00323
- Campbell, I. H., Allen, C. M. 2008. Formation of supercontinents linked to increases in atmospheric oxygen. *Nature Geoscience*. v. 1(8) p.554–558.
- Canfield, D. E., Poulton, S. W., Knoll, A. H., Narbonne, G. M., Ross, G., Goldberg, T., Strauss, H. 2008. Ferruginous Conditions Dominated Later Neoproterozoic Deep-Water Chemistry. *Science*. v.321. p. 949-952.

- Canfield, D. E., Ngombi-Pemba, L., Hammarlund, E. U., Bengtson, S., Chaussidon, M., Gauthier-Lafaye, F., Meunier, A., Riboulleau, A., Rollion-Bard, C., Rouxel, O., Asael, D., Pierson-Wickmann, A., El Albani, A. 2013. Oxygen dynamics in the aftermath of the Great Oxidation of Earth's atmosphere. *PNAS* v. 110 (42). 6736–16741. doi: 10.1073/pnas.1315570110
- Chi Fru, E., Ivarsson, M., Kiliyas, S.P., Bengtson, S., Belivanova, V., Marone, F., Fortin, D., Broman, C., Stampanoni, M. 2013. Fossilized iron bacteria reveal a pathway to the biological origin of banded iron formation. *Nature Communications*. 4: 2050. doi: 10.1038/ncomms3050
- Cockell, C. S. 2020. Ultraviolet radiation and the photobiology of Earth's early oceans. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* v. 30 p. 467–499.
- Coey, J. M. D., Ballet, O., Moukarika, A., Soubeyroux, J. L. 1981. Magnetic Properties of Sheet Silicates; 1:1 Layer Minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*. v. 7 p.141 - 148.
- Cudennec, Y., Lecerf, A. The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 716–722 doi:10.1016/j.jssc.2005.11.030
- Czaja, A. D., Johnson, C. M., Beard, B. L., Roden, E. E., Li, W., Moorbath, S. 2013. Biological Fe oxidation controlled deposition of banded iron formation in the ca. 3770Ma Isua Supracrustal Belt (West Greenland). *Earth and Planetary Science Letters*, 363, 192–203.
- Delstanche, S., Opfergelt, S., Cardinal, D., Elsass, F., André, L., Delvaux, B. 2009. Silicon isotopic fractionation during adsorption of aqueous monosilicic acid onto iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 73, p. 923–934. doi: 10.1016/j.gca.2008.11.014
- Donnadieu, Y., Ramstein, G., Fluteau, F., Besse, J., Meert, J. 2002. Is high obliquity a plausible cause for Neoproterozoic glaciations? *Geophysical Research Letters*. v. 29 (23) p.42(1) – 42(4).
- Dunlop, D. J., Özdemir, O. 1997. *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*. Cambridge University Press.
- Dunlop, D. J. 2002. Theory and application of the Day plot (M_{rs}/M_s versus H_{cr}/H_c) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *Journal of Geophysical Research*, v.107 (B3), 205. doi:10.1029/2001JB000486
- Evans, D. A., Beukes, N. J., Kirschvink, J. L. 1997. Low-latitude glaciation in the Palaeoproterozoic era. *Nature*. v. 386 p. 262–266.
- Eyles, N., Januszcak, N. 2004. 'Zipper-rift': a tectonic model for Neoproterozoic glaciations during the breakup of Rodinia after 750 Ma. *Earth-Sciences Reviews* v. 65 p.1–73.
- Fabre, S., Berger, G., Nédélec, A. 2011. Modeling of continental weathering under high-CO₂ atmospheres during Precambrian times. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. v.12. n° 10. Q10001. doi: 10.1029/2010GC003444

- Fairchild, I. J., Kennedy, M. J. 2007. Neoproterozoic glaciation in the Earth System. *Journal of the Geological Society, London*, v. 164. p. 895–921.
- Fan, H., Zhu, X., Wen, H., Yan, B., Li, J., Feng, L. 2014. Oxygenation of Ediacaran Ocean recorded by iron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 140 p. 80–94. doi:10.1016/j.gca.2014.05.029
- Farquhar, J., Bao, H. M., Thiemens, M. 2000. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science*. v.289 p.756–759.
- Farquhar, J., Wing, B. A. 2003. Multiple sulfur isotopes and the evolution of atmospheric oxygen. *Earth Planet. Sci. Lett.* v.213(1) p.1–13.
- Gerya, T. 2014. Precambrian geodynamics: Concepts and models. *Gondwana Research* v.25 p.442–463. doi: 10.1016/j.gr.2012.11.008
- Goldblatt, C., Zahnle, K. J. 2011. Faint young Sun paradox remains. *Nature*. v.474. doi:10.1038/nature09961.
- Gross, G. A. 1980. A classification of iron formations based on depositional environments. *The Canadian Mineralogist*. v.8 (2) p.215-222.
- Gumsley, A. P., Chamberlain, K. R., Bleeker, W., Söderlund, U., deKock, M. O., Larsson, E. R., Bekker, A. 2017. Timing and tempo of the Great Oxidation Event. *PNAS*. v. 114 (8) p.1811–1816.
- Halama, M., Swanner, E. D., Konhauser, K. O., Kappler, A. 2016. Evaluation of siderite and magnetite formation in BIFs by pressure–temperature experiments of Fe(III) minerals and microbial biomass. *Earth and Planetary Science Letters* v.450 p.243–253. doi:10.1016/j.epsl.2016.06.032
- Halevy, I., Alesker, M., Schuster, E.M., Popovitz-Biro, R., Feldman, Y. 2017. A key role for green rust in the Precambrian oceans and the genesis of iron formations. *Nature Geosciences* v.10, p.135-139. doi: 10.1038/NGEO2878
- Halverson, G.P., 2006. A Neoproterozoic Chronology, in: Xiao, S., Kaufman, A.J. (Eds.), *Neoproterozoic geobiology and paleobiology*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 231–271. doi:10.1007/1-4020-5202-2
- Halverson, G. P., Hurtgen, M. T., Porter, S. M., Collins, A. S. 2009. Neoproterozoic-Cambrian Biogeochemical Evolution. In: Gaucher, C., Sial, A. N., Halverson, G. P., Frimmel, H. E. (Eds.): *Neoproterozoic-Cambrian Tectonics, Global Change and Evolution: a focus on southwestern Gondwana*. *Developments in Precambrian Geology*, 16, Elsevier, pp. 351-365.
- Harada, M., Tajika, E., Sekine, Y. 2015. Transition to an oxygen-rich atmosphere with an extensive overshoot triggered by the Paleoproterozoic snowball Earth. *Earth and Planetary Science Letters*. v.419 p.178–186. doi: 10.1016/j.epsl.2015.03.005.

- He, X., Fang, Z., Gao, Y., Yu, X., Shen, Y., Qin, L. 2023. Redox heterogeneity of the Ediacaran ocean constrained by chromium isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 344, P.178-189. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.12.024>
- Heard, A. W., and Dauphas, N. 2020. Constraints on the coevolution of oxic and sulfidic ocean iron sinks from Archean–Paleoproterozoic iron isotope records. *Geology*. v. 48. p. 358–362. doi: 10.1130/G46951.1
- Hedges, S. B. 2002. The origin and evolution of model organisms. *Nature Reviews, Genetics*. v.3. p. 838-849.
- Heslop, D. 2007. Are hydrodynamic shape effects important when modelling the formation of depositional remanent magnetization? *Geophysical Journal International*. v.165, p.775–785.
- Hinnov, L. Cyclostratigraphy and its revolutionizing applications in the earth and planetary sciences. *GSA Bulletin*, 125, 1703–1734 (2013) doi:10.1130/B30934.1
- Hinnov, L.A. Cyclostratigraphy and astrochronology in 2018. In Montenari, M. (eds.), *Stratigraphy and Timescales*, 3, 1–80 (2018) doi:10.1016/bs.sats.2018.08.004.
- Hoffman, P. F., Kaufman, A. J., Halverson, G. P. Schrag, D. P. A. 1998. Neoproterozoic Snowball Earth. *Science*. v. 281. p. 1342-1346.
- Hoffman, P. F., Li, Z-X. 2009. A palaeogeographic context for Neoproterozoic glaciation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. v. 277 p. 158–172. doi:10.1016/j.palaeo.2009.03.013
- Hoffman, P. F., Abbot, D. S., Ashkenazy, Y., Benn, D. I., Brocks, J. J., Cohen, P. A., Cox, G. M., Creveling, J. R., Donnadieu, Y. Erwin, D. H., Fairchild, I. J., Ferreira, D., Goodman, J. C., Halverson, G. P., Jansen, M. F., Le Hir, G., Love, G. D., Macdonald, F. A., Maloof, A. C., Partin, C. A. Ramstein, G., Rose, B. E. J., Rose, C. V., Sadler, P. M., Tziperman, E., Voigt, A., Warren, S. G. 2017. Snowball Earth climate dynamics and Cryogenian geology-geobiology. *Science Advances*. v. 3: e1600983. doi: 10.1126/sciadv.1600983
- Holland, H. D. 2002. Volcanic gases, black smokers, and the great oxidation event. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 66 (21). p. 3811–3826.
- Holland, H. D. 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society*. v.361. p. 903–915.
- Huang, W., Jackson, M. J., Dekkers, M. J., Solheid, P., Zhang, B., Guo, Z., Ding, L. 2019. Nano goethite as a Potential Indicator of Remagnetization in Red Beds. *Geophysical Research Letters*, 46, 12,841–12,850. doi: 10.1029/2019GL084715
- Huang, W., Jackson, M. J., Dekkers, M. J., Solheid, P., Zhang, Y., Li, S. 2020. Remagnetization of red beds on the Tibetan Plateau: Mechanism and diagnosis. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v.125, e2020JB020068. doi:10.1029/2020JB020068

- Huang, Q., Viehmann, S., Walde, D. H. G. Iron isotope constraints on the metal source and depositional environment of the Neoproterozoic banded iron- and manganese deposits in Urucum, Brazil. *Geochemistry*, 81 (2021) doi:10.1016/j.chemer.2021.125771
- Hyde, W. T.; Crowley, T. J.; Baum, S. K.; Peltier, W. R. 2000. Neoproterozoic “Snowball Earth” simulations with a coupled climate/ice-sheet model. *Nature*. v.405 p.425-429.
- James, H.L. 1954. Sedimentary facies of iron-formation. *Economic Geology*. v.49, p.235–293.
- Jiang, Z. Liu, Q., Roberts, A. P., Barrón, V., Torrent, J., Zhang, Q. 2018, A new model for transformation of ferrihydrite to hematite in soils and sediments: *Geology*, v. 46, p. 987–990, doi:10.1130/G45386.1
- Johnson, C.M., Beard, B.L., Klein, C., Beukes, N.J., Roden, E.E., 2008a. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*. v. 72 p. 151–169. doi: 10.1016/j.gca.2007.10.013
- Johnson, C.M., Beard, B.L., Roden, E.E., 2008b. The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in modern and ancient earth. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 36, 457–493. doi: 10.1146/annurev.earth.36.031207.124139
- Kappler, A., Pasquero, C., Konhauser, K. O., Newman, D. K. 2005. Deposition of banded iron formations by anoxygenic phototrophic Fe(II)-oxidizing bacteria. *Geology*. v. 33 (11). p.865–868. doi: 10.1130/G21658.1.
- Kasting, J. F. 2004. When Methane Made Climate. *Scientific American* July. p. 80-85.
- Kasting, J. F. 2013. What caused the rise of atmospheric O₂? *Chemical Geology*. v.362 p. 13-25. doi: 10.1016/j.chemgeo.2013.05.039
- Kent, D. V., Irving, E. 2010. Influence of inclination error in sedimentary rocks on the Triassic and Jurassic apparent pole wander path for North America and implications for Cordilleran tectonics, *Journal of Geophysical Research*. v. 115: B10103, doi:10.1029/2009JB007205
- Kirschvink, J. L., Jones, D. S., MacFadden, B. J. 1985. Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms. *Topics in Geobiology*. Springer Science & Business Media. doi: 10.1007/978-1-4613-0313-8
- Kirschvink, J. L. 1992. Late Proterozoic Low-Latitude Global Glaciation: the Snowball Earth. In: *The Proterozoic biosphere: a multidisciplinary study*. Cambridge University Press, New York, p. 51-52.
- Kirschvink, J.L., Gaidos, E.J., Bertani, L.E., Beukes, N.J., Gutzmer, J., Maepa, L.N., Steinberger, R.E., 2000. Paleoproterozoic snowball earth: extreme climatic and geochemical global change and its biological consequences. *PNAS*. v. 97, p. 1400–1405. doi:10.1073/pnas.97.4.1400

- Klein, C. 2005. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin. *Am Mineral.* v.90 p.1473–1499
- Knauth, L. P. 2005. Temperature and salinity history of the Precambrian ocean: Implications for the course of microbial evolution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 219, p. 53–69, doi: 10.1016/j.palaeo.2004.10.014
- Knoll, A. H. 2003. The geological consequences of evolution. *Geobiology*. v. 1 p. 3–14.
- Kocken, I. J., Cramwinckel, M. J., Zeebe, R. E., Middelburg, J. J., Sluijs, A. 2019. The 405 kyr and 2.4 Myr eccentricity components in Cenozoic carbon isotope records. *Clim. Past*, 15, 91–104 (2019) doi: 10.5194/cp-15-91-2019
- Kodama, K. P., Dekkers, M. J. 2004. Magnetic anisotropy as an aid to identifying CRM and DRM in red sedimentary rocks. *Stud. Geophys. Geod.* v.48 P.747–766
- Konhauser, K. O., Pecoits, E., Lalonde, S. V., Papineau, D., Nisbet, E. G., Barley, M. E., Arndt, N. T., Zahnle, K., Kamber, B. S. 2009. Oceanic nickel depletion and a methanogen famine before the Great Oxidation Event. *Nature Letters*. v.458 p. 750 – 754. doi:10.1038/nature07858
- Konhauser, K. O., Lalonde, S., Planavsky, N., Pecoits, E., Lyons, T. W., Mojzsis, S. J., Rouxel, O. J., Barley, M. E., Rosière, C., 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 (2011). <https://doi.org/10.1038/nature10511>
- Konhauser, K. O., Planavsky, N. J., Hardisty, D. S., Robbins, L. J., Warchola, T. J., Haugaard, R., Lalonde, S. V., Partin, C. A., Oonk, P. B. H., Tsikos, H., Lyons, T. W., Bekker, A., Johnson, C. M. 2017. Iron formations: A global record of Neoproterozoic to Palaeoproterozoic environmental history. *Earth-Science Reviews*. v.172 p. 140–177.
- Kopp, R. E., Kirschvink, J. L., Hilburn, I. A., Nash, C. Z. 2005. The Paleoproterozoic snowball Earth: A climate disaster triggered by the evolution of oxygenic photosynthesis. *PNAS*. v.102(32) p.11131–11136.
- Krasa, D., Shcherbakov, V. P., Kunzmann, T., Petersen, N. 2005. Self-reversal of remanent magnetization in basalts due to partially oxidized titanomagnetites. *Geophysical Journal International*. v.162. p.115–136. doi: 10.1111/j.1365-246X.2005.02656.x
- Kübler, B. 1964. Les argiles, indicateurs de métamorphisme. *Rev. Inst. Franc. Petrol.* v.19. p.1093–1112.
- Kump, L. R., Fallick, A. E., Melezhik, V. A., Strauss, H., Lepland, A. 2013. Reading the archive of Earth's Oxygenation. Chapter 8. p. 1517-1533. Melezhik, V. A. Prave, A. R., Hanski, E. J., Fallick, A. E., Kump, L. R., Lepland, A., Strauss, H. (Editors) Volume 3: Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia - Drilling Early Earth Project. *Frontiers in Earth Sciences book series (FRONTIERS)*.

- Kunzmann, M., Gibson, T.M., Halverson, G.P., Hodgskiss, M.S.W., Bui, T.H., Carozza, D.A., Sperling, E.A., Poirier, A., Cox, G.M., Wing, B.A., 2017. Iron isotope biogeochemistry of Neoproterozoic marine shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 209 p. 85–105. doi: 10.1016/j.gca.2017.04.003
- Laakso, T.A., Schrag, D.P. 2017. A theory of atmospheric oxygen. *Geobiology*. v. 15 p. 366–384. doi:10.1111/gbi.12230
- LaBerge, G. L. 1964. Development of magnetite in iron-formations of the Lake Superior region. *Economic Geology*. v. 59. p.1313-1342.
- Laskar, J., Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A. C. M., Levrard, B. 2004. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astronomy & Astrophysics*, 428, 261–285 (2004) doi: 10.1051/0004-6361:20041335
- Levashova, N. M., Golovanova, I. V., Rudko, D. V., Danukalov, K. N., Rudko, S. V., Yu, S. R., Meert, J. G. 2021. Late Ediacaran magnetic field hyperactivity: Quantifying the reversal frequency in the Zigan Formation, Southern Urals, Russia. *Gondwana Research*. V. 94. p. 133–142 <https://doi.org/10.1016/j.gr.2021.02.018>
- Levrard, B., Laskar, J. 2003. Climate friction and the Earth's obliquity. *Geophysical Journal International*. v.154 p. 970-990. doi:10.1046/j.1365-246X.2003.02021.x
- Li, W., Huberty, J.M., Beard, B., Kita, N.T., Valley, J.W., Johnson, C.M., 2013a. Contrasting behaviour of oxygen and iron isotopes in banded iron formations revealed by in situ isotopic analysis. *Earth and Planetary Science Letters* v.384 p.132–143. doi:10.1016/j.epsl.2013.10.014
- Li, Z., Evans, D. A. D., Halverson, G. P. 2013b. Neoproterozoic glaciations in a revised global palaeogeography from the breakup of Rodinia to the assembly of Gondwanaland. *Sedimentary Geology*. v. 294. p. 219-323.
- Li, Y-X., Wang, S., Fu, S., Jiao, W. 2014. Recognizing the threshold magnetic anisotropy for inclination shallowing: implications for correcting inclination errors of sedimentary rocks. *Frontiers in Earth Science*. v.8, article 8. doi: 10.3389/feart.2014.00008
- Li, W., Beard, B. L., Johnson, C. M. 2015. Biologically recycled continental iron is a major component in banded iron formations. *PNAS*. v. 112 (27) p. 8193–8198. doi:10.1073/pnas.1505515112
- Li, Y-X., Kodama, K. P. 2016. Detecting and Correcting for Paleomagnetic Inclination Shallowing of Sedimentary Rocks: A Review. *Frontiers in Earth Sciences* v. 4 article.7. doi: 10.3389/feart.2016.00007
- Li, Y.-L., Konhauser, K. O., Zhai, M. 2017. The formation of magnetite in the early Archean oceans. *Earth and Planetary Science Letters*. v.466 p.103–114. doi:10.1016/j.epsl.2017.03.013

- Li, M., Hinnov, L. & Kump, L. 2019. Acycle: time-series analysis software for paleoclimate research and education. *Comput. Geosci.* 127, 12–22.
- Liu, Q., Roberts, A. P., Larrasoña, J. C., Banerjee, S. K., Guyodo, Y. Tauxe, L., Oldfield, F. 2012. Environmental Magnetism: Principles and applications. *Reviews of Geophysics*. v.50: RG4002 doi:10.1029/2012RG000393
- Lu, K., Mitchell, R. N., Yang, C., Zhou, J-L., Wu, L-G., Wang, X-C., Li, X-H. 2022. Widespread magmatic provinces at the onset of the Sturtian snowball Earth. *Earth and Planetary Science Letters*. V. 594. 117736. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2022.117736>.
- Macouin, M., Roques, D., Rousse, S., Ganne, J., Denèle, Y., Trindade, R. I. F. 2015. Is the Neoproterozoic oxygen burst a supercontinent legacy? *Frontiers in Earth Sciences* v.3:44. doi: 10.3389/feart.2015.00044
- Maliva, R. G., Knoll, A. H., Simonson, B. M. 2005. Secular change in the Precambrian silica cycle: insights from chert petrology. *Geological Society of America Bulletin*. v.117 p.835–845. doi:10.1130/B25555.1
- Menzies, J. 2002. *Modern & Past Glacial Environments*. Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 544 doi:10.1016/B978-075064226-2/50004-0
- Merdith, A. S., Collins, A. S., Williams, S. E., Pisarevsky, S., Fodenc, J. D., Archibald, D. B., Blades, M. L., Alessio, B. L., Armistead, S., Plavsa, D., Clark, C., Müller, D. 2017. A full-plate global reconstruction of the Neoproterozoic. *Gondwana Research*. v.50 p.84–134. doi: 10.1016/j.gr.2017.04.001
- Merrill, R. T., McFadden, P. L. 2005. The use of magnetic field excursions in stratigraphy. *Quaternary Research*. v.63 p.232 – 237 doi:10.1016/j.yqres.2005.02.007
- Merriman, R. J. 2005. Clay minerals and sedimentary basin history. *European Journal of Mineralogy*. v.17 p.7-20. doi: 10.1127/0935-1221/2005/0017-0007.
- Miller SL. 1953. A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science* 117: 528–529.
- Mints M. V., Eriksson P. G. 2016. Secular changes in relationships between plate-tectonic and mantle-plume engendered processes during Precambrian time. *Geodynamics & Tectonophysics*. v.7(2) p.173–232. doi:10.5800/GT-2016-7-2-0203.
- Nie, N.X., Dauphas, N., Greenwood, R.C., 2017. Iron and oxygen isotope fractionation during iron UV photo-oxidation: Implications for early Earth and Mars. *Earth and Planetary Science Letters*. v. 58 p. 179–191. doi: 10.1016/j.epsl.2016.10.035
- Nutman, A. P., Bennett, V. C., Friend, C. R. L., Van Kranendonk, M. J., Chivas, A. R. 2016. Rapid emergence of life shown by discovery of 3,700-million-year-old microbial structures. *Nature* v.537. p. 535-538.
- Och, L. M., Shields-Zhou, G. A. 2012. The Neoproterozoic oxygenation event: Environmental perturbations and biogeochemical cycling. *Earth-Science Reviews*. v.110. p.26-57.

- Olivia-Urcia, B., Kontny, A. 2011. Remanent magnetization of maghemitized basalts from Krafla drill cores, NE-Iceland. *Studia Geophysica et Geodaetica*. v.56. p. 641–657. doi: 10.1007/s11200-011-9013-9
- Olson, K.R., Straub, K.D., 2016. The role of hydrogen sulfide in evolution and the evolution of hydrogen sulfide in metabolism and signalling. *Physiology (Bethesda)*. v. 31 p. 60–72. doi:10.1152/physiol.00024.2015
- Pais, M. A., Le Moue, J. L., Lambeck, K., Poirier, J. P. 1999. Late Precambrian paradoxical glaciation and obliquity of the Earth – a discussion of dynamical constraints. *Earth and Planetary Science Letters*. v.174 p.155 – 171.
- Pannalal, S. J., Crowe, S. A., Cioppa, M. T., Symons, D. T. A., Sturm, A., Fowle, D. A. 2005. Room-temperature magnetic properties of ferrihydrite: A potential magnetic remanence carrier? *Earth and Planetary Science Letters* v.236 p.856– 870. doi: 10.1016/j.epsl.2005.05.019
- Percak-Dennett, L., Roden, E. E., Beard, B. L., Johnson, C. M. 2011. Iron isotope fractionation during dissimilatory iron reduction under simulated Archean conditions. *Geobiology*. v.9 p.205–220. doi:10.1111/j.1472-4669.2011.00277.x
- Pérez-Cruz, L., Urrutia-Fucugauchi, J. 2017. Magnetic mineral diagenesis in anoxic laminated sediments from the Southern Gulf of California. *Stud. Geophys. Geod.*, v.62, p.115-138, doi: 10.1007/s11200-016-0443-2
- Planavsky, N., Rouxel, O., Bekker, A., Shapiro, R., Fralick, P., Knudsen, A. 2009. Iron-oxidizing microbial ecosystems thrived in late Paleoproterozoic redox-stratified oceans. *Earth and Planetary Science Letters*. v.286. p.230–242. doi:10.1016/j.epsl.2009.06.033.
- Planavsky, N., Rouxel, O. J., Bekker, A., Hofmann, A., Little, C. T. S., Lyons, T. W. 2012. Iron isotope composition of some Archean and Proterozoic iron formations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 80 p. 158-169. doi:10.1016/j.gca.2011.12.001
- Posth, N. R., Hegler, F., Konhauser, K. O., Kappler, A. 2008. Alternating Si and Fe deposition caused by temperature fluctuations in Precambrian oceans. *Nature Geoscience*. v.1. p.703–708. doi:10.1038/ngeo306
- Posth, N. R., Huelin, S., Konhauser, K. O., Kappler, A. 2010. Size, density and composition of cell-mineral aggregates formed during anoxygenic phototrophic Fe(II) oxidation: impact on modern and ancient environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v.74 p.3476–3493. doi:10.1016/j.gca.2010.02.036
- Raiswell, R., Canfield, D.E., 2012. The iron biogeochemical cycle past and present. *Geochem. Persp.* v.1 p. 1–220. doi:10.7185/geochempersp.1.1
- Rasmussen, B., Muhling, J. R., Suvorova, A., Krapež, B. 2017. Greenalite precipitation linked to the deposition of banded iron formations downslope from a late Archaean carbonate platform. *Precambrian Research* v.290 p.49-62.

- Rasmussen, B., Muhling, J. R. 2018. Making magnetite late again: Evidence for widespread magnetite growth by thermal decomposition of siderite in Hamersley banded iron formations. *Precambrian Research*. v.306, p.64-93.
- Rasmussen, B., Muhling, J. R., Krapež, B. 2021. Greenalite and its role in the genesis of early Precambrian iron formations – A review. *Earth-Science Reviews*. v.217, 103613 doi:10.1016/j.earscirev.2021.103613
- Reddy, T. R., Zheng, X-Y., Roden, E. E., Beard, B. L., Johnson, C. M. 2016. Silicon isotope fractionation during microbial reduction of Fe(III)-Si gels under Archean seawater conditions and implications for iron formation genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v.190, p.85-99 doi: 10.1016/j.gca.2016.06.035
- Robbins, L. J., Funk, S. P., Flynn, S. L., Warchola, T. J., Li, Z., Lalonde, S. V., Rostron, B. J., Smith, A. J. B., Beukes, N. J., de Kock, M. O., Heaman, L. M., Alessi, D. S., Konhauser, K. O. 2019. Hydrogeological constraints on the formation of Palaeoproterozoic banded iron formations. *Nature Geoscience*. v. 558 p. 558–563 doi: 10.1038/s41561-019-0372-0
- Roberts, A. P. & Winklhofer, M. 2004. Why are geomagnetic excursions not always recorded in sediments? Constraints from post-depositional remanent magnetization lock-in modelling. *Earth Planetary Science Letters* 227, 345–359.
- Roberts, N. M. W. 2013. The boring billion? – Lid tectonics, continental growth and environmental change associated with the Columbia supercontinent. *Geoscience Frontiers*. v.4 p.681-691.
- Roberts, A. P., Tauxe, L., Heslop, D. 2013. Magnetic paleointensity stratigraphy and high-resolution Quaternary geochronology: successes and future challenges. *Quaternary Science Reviews* v.61 p. 1-16 doi: 10.1016/j.quascirev.2012.10.036
- Roberts, A. P. 2015. Magnetic mineral diagenesis. *Earth-Science Reviews*. v. 151 p.1–47. doi:10.1016/j.earscirev.2015.09.010
- Rodrigues, P. O. C., Hinnov, L. A., Franco, D. R. 2019. A new appraisal of depositional cyclicity in the Neoproterozoic-Paleoproterozoic Dales Gorge Member (Brockman Iron Formation, Hamersley Basin, Australia). *Precambrian Research* v.328 p.27–47 doi:10.1016/j.precamres.2019.04.007
- Roperch, P., Chauvin, A., Valdez, F. 2012. Partial self-reversal of TRM in baked soils and ceramics from Ecuador. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 210–211 p. 8–20. doi:10.1016/j.pepi.2012.08.004
- Ruddiman, W. F. 2008. *Earth's Climate: Past and Future*. W. H. Freeman. 388p.
- Russell, M. J. 2018. Green Rust: The Simple Organizing ‘Seed’ of All Life? *Life*. v.8, 35 doi:10.3390/life8030035
- Rye, R., Kuo, P. H., Holland, H. D. 1995. Atmospheric carbon dioxide concentrations 2.2 billions years ago. *Nature*. v. 378. p. 603–605. doi:10.1038/378603a0

- Sagnotti, L. 2018. New insights on sediment magnetic remanence acquisition point out complexity of magnetic mineral diagenesis. *Geology*. v. 46 (4). p. 383–384.
- Schad, M., Halama, M., Bishop, B., Konhauser, K. O., Kappler, A. 2019. Temperature fluctuation in the Archean ocean as trigger the varve-like deposition of iron and silica minerals in banded iron formations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v.265. p.386–412. doi:10.1016/j.gca.2019.08.031
- Schmidt, P. W., Williams, G. E. 2013. Anisotropy of thermoremanent magnetisation of Cryogenian glaciogenic and Ediacaran red beds, South Australia: Neoproterozoic apparent or true polar wander? *Global and Planetary Change*. v.110. p.289–301. doi: 10.1016/j.gloplacha.2012.11.008
- Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. Wiley–VCH, New York.
- Shaw, G. 2016. The Faint Young Sun Problem. In: *Earth's Early Atmosphere and Oceans, and The Origin of Life*. Springer Briefs. Earth Sciences. Springer.
- Shields-Zhou, G., Och, L., 2011. The case for a Neoproterozoic Oxygenation Event: Geochemical evidence and biological consequences. *GSAT*. v. 21 p. 4–11. doi:10.1130/GSATG102A.1
- Simonson, B. M., Goode, A. D. T. 1989. First discovery of ferruginous chert arenites in the early Precambrian Hamersley Group of Western Australia. *Geology*. v.17 (3) p.269-272.
- Slotznick, S. P., Johnson, J. E., Rasmussen, B., Raub, T. D., Webb, S. M., Zi, J-W., Kirschvink, J. L., Fischer, W. W. 2022. Reexamination of 2.5-Ga “whiff” of oxygen interval points to anoxic ocean before GOE. *Science Advances*. V.8. doi: 10.1126/sciadv.abj7190
- Slotznick, S.P., Eiler, J.M., Fischer, W.W., 2018. The Effects of Metamorphism on Iron Mineralogy and the Iron Speciation Redox Proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 224 p. 96-115. doi:10.1130/2016.2522(09)
- Smirnov, A. V., Tarduno, J. A. 2005. Thermochemical remanent magnetization in Precambrian rocks: Are we sure the geomagnetic field was weak? *Journal of Geophysical Research*. v. 110. B06103. doi:10.1029/2004JB003445, 2005
- Sun, S., Konhauser, K. O., Kappler, A., Li, Y-L., 2015. Primary hematite in Neoarchean to Paleoproterozoic oceans. *Geological Society of America Bulletin*. v.127. p.850-861. doi:10.1130/B31122.1
- Surgy, O. N., Laskar, J. 1997. On the long-term evolution of the spin of the Earth, *Astron. Astrophys*. v. 318 p. 975-989.
- Swanner, E. D., Lambrecht, N., Wittkop, C., Harding, C., Katsev, S., Torgeson, J., Poulton, S. W. 2020. The biogeochemistry of ferruginous lakes and past ferruginous oceans. *Earth-Science Reviews*. v. 211. 103430. doi: 10.1016/j.earscirev.2020.103430

- Swanson-Hysell, N. L., Fairchild, L. M., Slotznick, S. P. 2019. Primary and secondary red bed magnetization constrained by fluvial intraclasts. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124. doi:10.1029/2018JB017067
- Taitel-Goldman, N., Singer, A. 2002. Metastable Si-Fe phases in hydrothermal sediments of Atlantis II Deep, Red Sea. *Clay Mineralogy*. v.37 p.235–248.
- Tang, H., Chen, Y. 2013. Focus paper Global glaciations and atmospheric change at ca. 2.3 Ga. *Geoscience Frontiers*. v.4 p.583-596.
- Tang, Q., Cui, H., Zhang, F. 2022. Neoproterozoic Earth-life system. *Precambrian Research*. V. 368. 106486. <http://doi.org/10.1016/j.precamres.2021.106486>
- Tauxe, L. 1993. Sedimentary records of relative paleointensity of the geomagnetic field: Theory and practice. *Reviews of Geophysics*. v. 31(3) p. 319-354
- Tauxe, L., Steindorf, J. L., Harris, A. 2006. Depositional remanent magnetization: Toward an improved theoretical and experimental foundation: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 244, p. 515–529, doi: 10.1016 /j.epsl.2006.02.003
- Tauxe, L., Yamazaki, T. 2007. Paleointensities. In: *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences: Treatise on Geophysics*. p.461-509. doi:10.1016/B978-0-444-53802-4.00107-X
- Tauxe, L. 2018. *Essentials of Paleomagnetism: Fifth Web Edition*
- Taylor, K.G., Konhauser, K.O., 2011. Iron in earth surface systems: A major player in chemical and biological processes. *Elements*. v. 7 p. 83–88. doi:10.2113/gselements.7.2.83
- Till, J. L., Nowaczyk, N. 2018. Authigenic magnetite formation from goethite and hematite and chemical remanent magnetization acquisition. *Geophysical Journal International*. v.213, p. 1818–1831 doi: 10.1093/gji/ggy083
- Thomson, D.J. 1982. Spectrum estimation and harmonic analysis. *Proc. IEEE* 70, 1055–1096 doi:10.1109/PROC.1982.12433.
- 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. *Geological Society of America Bulletin*. v. 128 p.511–530. doi:10.1130/B31339.1
- Tosca, N. J., Ahmed, I. A. M., Tutolo, B. M., Ashpitel, A. Hurowitz, J. A. 2018, Magnetite authigenesis and the warming of early Mars. *Nature Geoscience*. v.11 p. 635-639. doi:10.1038/s41561-018-0203-8
- Tosca, N. J., Jiang, C. Z., Rasmussen, B., Muhling, J. R. 2019. Products of the iron cycle on the early Earth. *Free Radical Biology and Medicine*. v.140. p. 138–153. doi: 10.1016/j.freeradbiomed.2019.05.005
- Trendall, A., Blockley, J. 1970. The iron formations of the Precambrian Hamersley Group, Western Australia with special reference to the associated crocidolite. In: *Western Australia Geological Survey Bulletin*. v.119. p. 1–366.

- Trindade, R. I. F., Font, E., D'Agrella-Filho, M. S., Nogueira, A. C. R., Riccomini, C. 2003. Low-latitude and multiple geomagnetic reversals in the Neoproterozoic Puga cap carbonate, Amazon craton. *Terra Nova*. v. 15 p. 441–446. doi:10.1046/j.1365-3121.2003.00510.x
- Wang, C., Robbins, L. J., Planavsky, N. J., Beukes, N. J., Patry, L. A., Lalonde, S. V., Lechte, M. A., Asael, D., Reinhard, C. T., Zhang, L., Konhauser, K. O. 2023. Archean to early Paleoproterozoic iron formations document a transition in iron oxidation mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 343. P. 286–303. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.12.002>
- Warke, M. R., Rocco, T. D., Zerkle, A. L., Lepland, A., Prave, A. R., Martin, A. P., Ueno, Y., Condon, D. J., Claire, M. W. 2020. The Great Oxidation Event preceded a Paleoproterozoic “snowball Earth”. *PNAS*. v.117 (24). p. 13314–13320 doi: 10.1073/pnas.2003090117
- Weedon, G. *Time-Series Analysis and Cyclostratigraphy*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 1–259 (2003)
- Williams, D.M., Kasting, J.F., Frakes, L.A., 1998. Low-latitude glaciation and rapid changes in the Earth's obliquity explained by obliquity-oblateness feedback. *Nature*. v. 396 p. 453–455. doi:10.1038/24845
- Williams, G.E., 2008. Proterozoic (pre-Ediacaran) glaciation and the high obliquity, low-latitude ice, strong seasonality (HOLIST) hypothesis: Principles and tests. *Earth-Science Reviews*. v. 87 p. 61–93. doi:10.1016/j.earscirev.2007.11.002
- Wu, L., Percak-Dennett, E.M., Beard, B.L., Roden, E.E., Johnson, C.M., 2012. Stable iron isotope fractionation between aqueous Fe(II) and model Archean ocean Fe–Si coprecipitates and implications for iron isotope variations in the ancient rock record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 84, p.14–28. doi:10.1016/j.gca.2012.01.007
- Xiao, S., Narbonne, G. M., Zhou, C., Laflamme, M. Grazhdankin, D. V., Moczydlowska-Vidal, M., Cui, H. 2016. Towards an Ediacaran Time Scale: Problems, Protocols, and Prospects. *Episodes*. v. 39(4) p. 540–555.
- Young, G.M. 2013. Precambrian supercontinents, glaciations, atmospheric oxygenation, metazoan evolution and an impact that may have changed the second half of Earth history. *Geoscience Frontiers*. v. 4 p. 247–261. doi: 10.1016/j.gsf.2012.07.003
- Young, G. M. 2019. Aspects of the Archean-Proterozoic transition: How the great Huronian Glacial Event was initiated by rift-related uplift and terminated at the rift drift transition during break-up of Lauroscandia. *Earth-Science Reviews*. v.190 p.171–189. doi: 10.1016/j.earscirev.2018.12.013
- Zegeye, A., Bonneville, S., Benning, L. G., Sturm, A., Fowle, D. A., Jones, C., Canfield, D. E., 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*. v.40 p.599–602. doi:10.1130/G32959.1
- Zhao, X., Egli, R., Gilder, S. A., Müller, S. 2016. Microbially assisted recording of the Earth's magnetic field in sediment. *Nature Communications*. v.7: 10673 doi:10.1038/ncomms10673
- Zheng, X.-Y., Beard, B. L., Reddy, T. R., Roden, E. E., Johnson, C. M. 2016. Abiologic silicon isotope fractionation between aqueous Si and Fe(III)-Si gel in simulated Archean seawater: implications for Si isotope records in Precambrian sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v.187 p.102–122. doi: 10.1016/j.gca.2016.05.012
- Zhu, X., Tang, H., Sun, X. 2014. Genesis of banded iron formations: A series of experimental simulations. *Ore Geology Reviews*. v. 63. p. 465–469.

ANEXO 1

INFORMAÇÃO SUPLEMENTAR (CAP. 7)

Layer by layer: Unravelling the depositional mechanism of iron formations

G. Fazio*, E. Yokoyama, P. F. Barbosa, S. W. Da Silva, F. Corrales,
L. E. Lagoeiro, E. M. Guimarães, I. M. Nedel

This PDF includes:

Supplementary Information 1: Geological setting	1
Supplementary Information 2: Analytical methods	6
Supplementary Information 3: XRD results: analyzed thin section	7
Supplementary Information 4: Diagenetic evaluation of the Banda Alta Formation	8
Supplementary Information 5: EBSD results: pole figure maps and indexed hematite pole figures	15

Geological Setting

The Urucum District is situated in the Corumbá region (western Brazil; at Brazil–Bolivia border) and it is part of the Paraguay Belt, a late Pan African Brasiliano age fold belt (Walde *et al.*, 2015; Angerer *et al.*, 2016; Supp. Fig.1A). The Corumbá region comprises a NE-SW graben environment on the eastern edge of the Amazon craton within a major compressive setting (Trompette *et al.* 1998; D’el Rey *et al.*, 2016; Supp. Fig.1A). It is widely recognized that this region is placed above a triple junction of three basins: S and N Paraguay and Chiquitos-Tucavaca aulacogen (Jones, 1985; Walde & Hagemann, 2007; Freitas *et al.*, 2011; D’el Rey *et al.*, 2016; Supp. Fig.1A and B). The formation of the Corumbá graben can be attributed to an extensional event, delineated by high-angle normal faults with a predominant NW-SE direction (Jones, 1985). Initially, the graben was filled by the Jacadigo Group, followed by the deposition of the Corumbá Group (Almeida, 1945; Dorr II, 1945; Walde *et al.*, 2015; Supp. Fig.1C). The district features a distinct landscape characterized by tabular mountains rich in Fe and Mn ores, holding reserves of approximately 36 Gt within the Banda Alta Formation (upper unit of the Jacadigo Group), and surrounded by the Brazilian "Pantanal," a tropical wetland (Walde & Hagemann, 2007).

The Jacadigo Group is divided into three formations, according to Dorr II (1945). The Urucum Formation is the basal siliciclastic unit (Almeida, 1945; Dorr II, 1945; Trompette *et al.*, 1998; Freitas *et al.*, 2011), which overlies unconformably the crystalline basement of the Amazon craton – Rio Apa block (e.g., Viehmann *et al.*, 2016; Supp. Fig.1C). Overlying it, Dorr II (1945) presents two distinct formations: the Córrego das Pedras and the Banda Alta. The Córrego das Pedras Formation consists of variable siliciclastic rocks and Mn-rich layers, as a massive oxide layer or as a cement (Piacentini *et al.*, 2013), interpreted as a lithological transition of siliciclastic facies and allochemical ones (Freitas *et al.*, 2011; Angerer *et al.*, 2016).

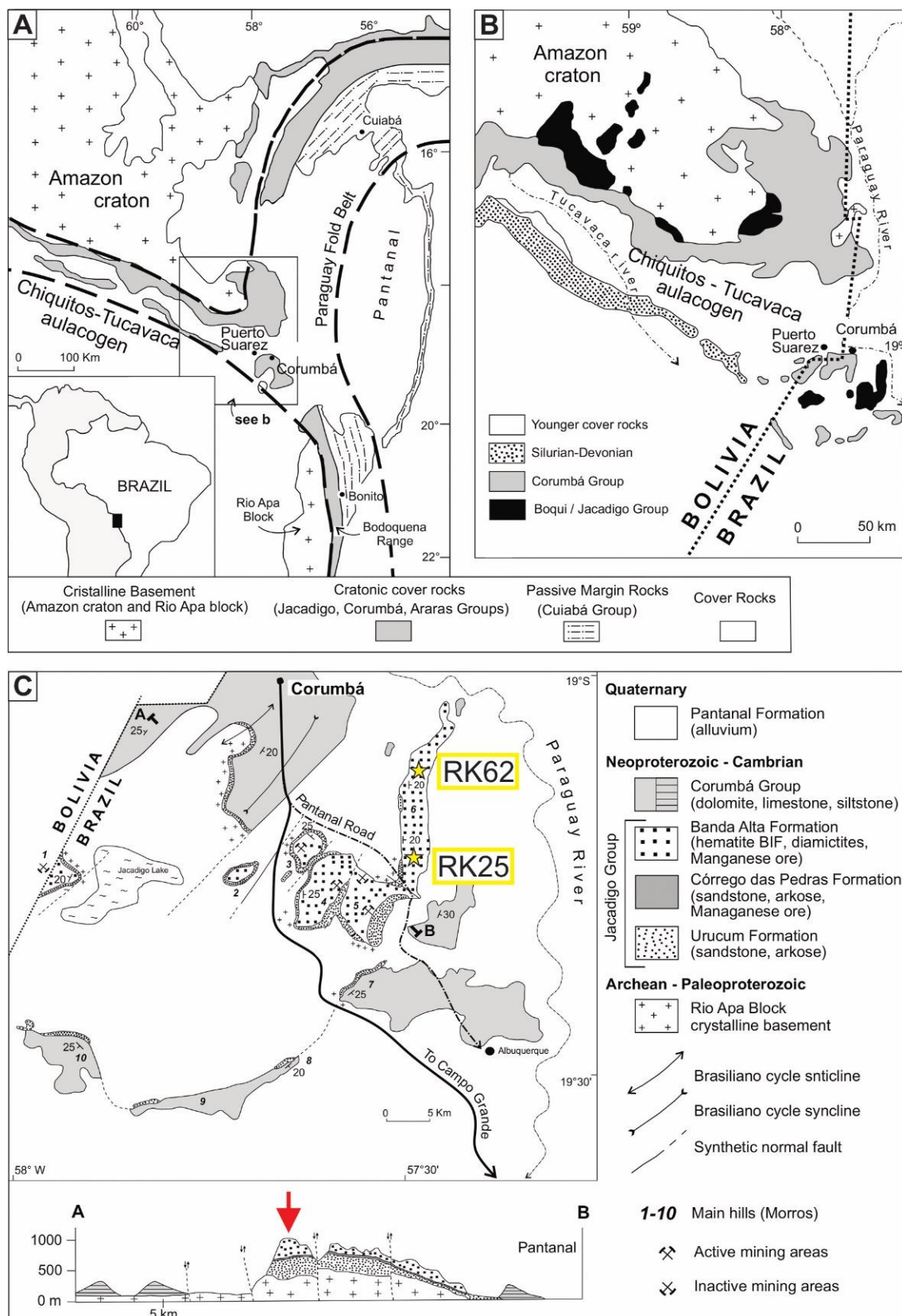
The Banda Alta Formation (Dorr II, 1945) represents a significant Fe-Mn ore deposit of glacial origin within the Neoproterozoic era (Walde & Hagemann, 2007; Freitas *et al.*, 2021). The unit is mainly composed of hematite-rich iron formation with intercalated sandstones, arkoses, diamictites, and manganese ore. Within its stratigraphic sequence, there are three distinct zones: lower carbonaceous, intermediate siliceous, and upper carbonaceous (Almeida, 1945; Dorr II, 1945). The lower and upper zones are dominated by dolomite-chert-hematite IF, whereas the intermediate zone presents mostly

jaspilitic chert-hematite IF. Clastic units and diamictites are dispersed and discontinuously intercalated in the column (Angerer *et al.*, 2016). It is important to emphasize that these IFs are reported as not recording significant alteration processes and present only very weak metamorphism impressions (Angerer *et al.*, 2020; Biondi *et al.*, 2020).

Regarding the depositional ages of the Jacadigo Group, it lacks direct geochronological data. The basement granites have an igneous K/Ar age of $ca\ 889 \pm 44$ Ma (Hasui & Almeida, 1970), whereas the Banda Alta Formation presents a maximum depositional age of 695 ± 17 Ma according to U/Pb zircon dating (Frei *et al.*, 2017). The Jacadigo Group has a minimum age of 587 ± 7 Ma based on $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ dating of diagenetic cryptomelane in the Córrego das Pedras Formation (Piacentini *et al.*, 2013). Moreover, the upper unit of the Corumbá Group, the Tamengo Formation, contains Ediacara-type macrofossils (Gaucher *et al.*, 2003; Boggiani *et al.*, 2010; Walde *et al.*, 2015; Xiao *et al.*, 2016; Adorno *et al.*, 2017), indicating the end of the Neoproterozoic Era.

Given the limited age constraints on the Jacadigo Group, the ages determination of the Banda Alta Formation remains uncertain. Within an indirect approach, recent studies suggest the possibility of both Neoproterozoic glaciations recorded within the Jacadigo Group, the Sturtian one in the Urucum Formation and the Marinoan glaciation in the Banda Alta Formation (Freitas *et al.*, 2021). Nevertheless, a consensus regarding the specific Cryogenian glaciation events associated with the Banda Alta Formation has not yet been reached. The presence of glacial associations within the Banda Alta Formation provides valuable indications that the depositional ages of the Jacadigo Group can be narrowed down to the Cryogenian Period, even in the absence of absolute dating.

Supp. Fig. 1 (next page). A. Simplified map of the Brazil – Bolívia border, the eastern edge of the Amazon craton, emphasizing the main lithostratigraphy units across the Paraguay belt and Chiquitos-Tucavaca aulacogen. B. Simplified geological map of the region comprising the Chiquitos-Tucavaca aulacogen and the Brasiliano Paraguay belt. C. Regional geological map pointing Corumbá and Ladário cities, bordering Bolívia, as well as the Urucum District. Figure from Angerer *et al.* (2020). We highlight (yellow stars) the drill cores “RK62” and “RK25”, in which were performed the diagenetic evaluation (Supplementary information 4). Also, we point (red arrow; number 3, within the main hills) the location of the investigated ice-rafted debris-bearing iron formations, outcrops and hand-specimen.



REFERENCES

- Adorno, R.R., do Carmo, D.A., Germs, G., Walde, D.H.G., Denezine, M., Boggiani, P.C., Silva, S.C.S., Vasconcelos, J.R., Tobias, T.C., Guimarães, E.M., Vieira, L.C., Figueiredo, M.F., Moraes, R., Caminha, S.A., Suarez, P.A.Z., Rodrigues, C.V., Caixeta, G.M., Pinho, D., Schneider, G., Muyamba, R., 2017. *Cloudina lucianoi* (Beurlen & Sommer, 1957), Tamengo Formation, ediacaran, Brazil: taxonomy, analysis of stratigraphic distribution and biostratigraphy. *Precambrian Research*. v. 301 p. 19–35. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2017.08.023>
- Almeida, F.F.M. 1945. Geologia do sudoeste mato grossense. Bol. Dep. Nac. Prod. Mineral (DNPM), Rio de Janeiro, Brasil. v. 116, 118 pp.
- Angerer, T., Hagemann, S.G., Walde, D.H.G., Halverson, G.P., Boyce, A.J., 2016. Multiple metal source in the glaciomarine facies of the Neoproterozoic Jacadigo iron formation in the “Santa Cruz deposits”, Corumbá, Brazil. *Precambrian Research*. v. 275 p. 369–393.
- Angerer, T., Hagemann, S. G., Walde, D. H. G. 2020. Diagenetic and supergene ore forming processes in the iron formation of the Neoproterozoic Jacadigo Group, Corumbá, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*). doi: 10.1016/j.jsames.2020.102902
- Biondi, J. C., Polgári, M., Gyollai, I., Fintor, K., Kovács, I., Fekete, J., Mojzsis, S. J. 2020. Biogenesis of the Neoproterozoic kremydilite manganese ores from Urucum (Brazil) – A new manganese ore type. *Precambrian Research*. v. 340: 105624. doi: 10.1016/j.precamres.2020.105624
- Boggiani, P.C., 1998. Análise estratigráfica da Bacia Corumbá (Neoproterozóico) – Mato Grosso do Sul. 181p. Dissertação (Doutorado). Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Boggiani, P. C., Gaucher, C., Sial, A. N., Babinski, M., Simon, C. M., Riccomini, C., Ferreira, V. P., Fairchild, T. R., 2010. Chemostratigraphy of the Tamengo Formation (Corumba group, Brasil): a contribution to the calibration of the Ediacaran carbon-isotope curve. *Precambrian Research*. v. 182, p. 382–401. doi: 10.1016/j.precamres.2010.06.003.
- D’el-Rey Silva, L.J.H.D.R., Walde, D.H.G., Saldanha, D.O., 2016. The Neoproterozoic–Cambrian Paraguay Belt, central Brazil: Part I — new structural data and a new approach on the regional implications. *Tectonophysics*. v. 676 p. 20–41. doi: 10.1016/j.tecto.2016.03.019.
- Dorr II, J.V.N. 1945. Manganese and iron deposits of Morro do Urucum, Mato Grosso de Sul, Brazil. *Bulletin U. S. Geological Survey*. v.946A, 47 pp.
- Frei, R., Døssing, L.N., Gaucher, C., Boggiani, P.C., Frei, K.M., Bech Ártung, T., Crowe, S.A., Freitas, B.T. 2017. Extensive oxidative weathering in the aftermath of a late Neoproterozoic glaciation – Evidence from trace element and chromium isotope records in the Urucum district (Jacadigo Group) and Puga iron formations (Mato Grosso do Sul, Brazil). *Gondwana Research*. v. 49 p. 1-20. doi: 10.1016/j.gr.2017.05.003
- Freitas, B. T., Warren, L. V., Boggiani, P. C., Almeida R. P. e Piacentini T. 2011. Tectono-sedimentary evolution of the Neoproterozoic BIF-bearing Jacadigo Group, SW-Brazil. *Sedimentary Geology*. v. 238 p. 48–70. doi:10.1016/j.sedgeo.2011.04.001
- Freitas, B. T., Rudnitzki, I. D., Morais, L., Campos, M. D. R., Almeida, R. P., Warren, L.V., Boggiani, P. C., Caetano-Filho, S., Bedoya-Rueda, C., Babinski, M., Fairchild, T. R., Trindade, R. I. F. 2021. Cryogenian glaciostatic and eustatic fluctuations and massive Marinoan-related deposition of Fe and Mn in the Urucum District, Brazil. *Geology*, v. 49, <https://doi.org/10.1130/G49134.1>

- Gaucher, C., Boggiani, P. C., Sprechmann, P., Sial, A. N., Fairchild, T. 2003. Integrated correlation of the Vendian to Cambrian Arroyo del Soldado and Corumbá Groups (Uruguay and Brazil): palaeogeographic, palaeoclimatic and palaeobiologic implications. *Precambrian Research*. v. 120 p. 241-278.
- Hasui, Y., Almeida, F. F. M. 1970. Geocronologia do Centro-Oeste brasileiro. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, São Paulo v. 19 (1) p. 5–26.
- Jones, J.P. 1985. The southern border of the Guaporé shield in western Brazil and Bolivia: an interpretation of its geologic evolution. *Precambrian Research*. v. 28 p. 111-135
- Piacentini, T., Vasconcelos, P.M. e Farley, K.A. 2013. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ constraints on the age and thermal history of the Urucum Neoproterozoic banded iron formation, Brazil. *Precambrian Research*. v. 228. p. 48-62.
- Trompette, R., Alvarenga, C.J.S., Walde, D. H. G. 1998. Geological evolution of the Neoproterozoic Curumbá graben system (Brazil): Depositional context of the stratified Fe and Mn ores of the Jacadigo Group. *Journal of South American Earth Science*. v. 11, p. 587–597.
- Viehmann, S., Bau, M., Bühn, B., Dantas, E. L., Andrade, F. R. D., Walde, D. H. G. 2016. Geochemical characterisation of Neoproterozoic marine habitats: Evidence from trace elements and Nd isotopes in the Urucum iron and manganese formations, Brazil. *Precambrian Research*. v. 282 p. 74–96. doi: 10.1016/j.precamres.2016.07.006.
- Walde, D. H. G., Hagemann, S. G. E. 2007. The Neoproterozoic Urucum/Mutún Fe and Mn deposits in W-Brazil/SE-Bolivia: assessment of ore deposit models. *Zentralblatt dt. Geologische Geowissenschaften*. v. 158 (1) p. 45–55. doi:10.1127/1860-1804/2007/0158-0045.
- Walde, D.H.G., do Carmo, D.A., Guimarães, E.M., Vieira, L.C., Erdtmann, B.-D., Sanchez, E.A.M., Adorno, R.R., Tobias, T.C., 2015. New aspects of Neoproterozoic-Cambrian transition in the Corumbá region (state of Mato Grosso do Sul, Brazil). *Annales de Paléontologie*. v. 101 p. 213–224. doi:10.1016/j.annpal.2015.07.002
- Xiao, S., Narbonne, G. M., Zhou, C., Laflamme, M., Grazhdankin, D. V., Moczydlowska-Vidal, M., Cui, H. 2016. Towards an ediacaran time scale: problems, protocols, and prospects. *Episodes*. v. 39, 540. doi:10.18814/epiiugs/2016/v39i4/103886

Supplementary Information 2

Analytical Methods

We conducted field investigations at the VETRIA Mining mine front and gathered samples for hand-specimen observations. The thin section presented in this study was prepared at the Geoscience Institute of the Universidade de Brasília (IG/UNB). We performed mineralogical and textural examinations, utilizing both transmitted and reflected light microscopy, using a ZEISS petrographic microscope housed in the X-Ray Diffraction Laboratory (LARIX) at the Universidade de Brasília, Brazil.

For the X-Ray diffraction analyses (SI3) and the diagenetic evaluation (SI4), we detail the applied methodology in the respective supplementary information sections.

The crystallographic characterization, both textural and orientation, was approached using the technique of Electron Backscatter Diffraction (EBSD). This was performed on a thin section after ultrafine polishing, obtained at the facilities of the Geosciences Institute of UNB. The analysis was carried out at the LACTED Institute, at the Universidade Federal do Paraná (UFPR). The scanning electron microscope used was the TESCAN MIRA3 FEG, and the measurement of diffraction patterns was conducted using the NordlysNano EBSD detector, with data collection and indexing performed through Oxford Instruments' AZtec software.

The anisotropy of hematite phase was explored by orientation-dependent Raman spectroscopy using a confocal microscopy spectrometer (Horiba Labram HR Evolution) with a 50 x objective lens and a 532 nm laser line, operating at 2 mW. To ensure that the position investigated in the sample was always at the same point, the sample was fixed, and the polarization of the incident light was rotated within the plane every 10° by means of a half-wave plate. The scattered light was analyzed by a linear polarization analyzer was inserted before the detection system. The coordinate system used when collecting polarized Raman spectra on thin section sketch is defined relative to the axes of the thin section being analyzed (see insert in Figure 3A). The analyses were conducted at the Optical Spectroscopy Laboratory of the Physics Institute of UNB.

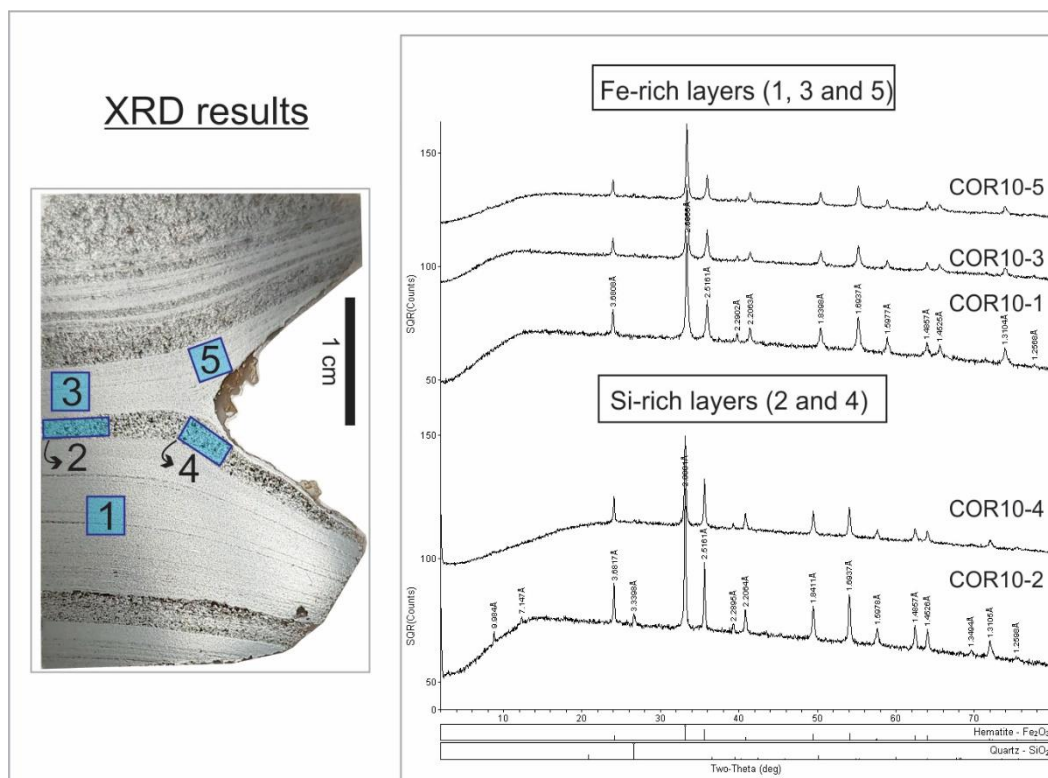
Supplementary Information 3

XRD: analyzed thin section

To investigate the mineral constituents of the analyzed thin section, we have performed a mineralogical characterization through X-Ray Diffraction (XRD). These analyzes were carried out on whole rock samples (WR), according to the preparation routine of the X-Ray Diffraction Laboratory (LDRX/IG/UNB). We collected samples from 5 distinct sites of the thin section, from both iron-rich and silica-rich layers, using a centimeter-scale drill (Supp. Fig. 2). Subsequently, we powdered the samples and compacted it into glass sample holders.

All the analyses were performed in a RIGAKU Ultima IV diffractometer equipped with CuK α radiation, Ni filter, under 35 kV and 15 mA, with scanning velocity at 5°/min at the LDRX. Mineral phases were identified using Jade XRD 9.0 (Materials Data) with PC-PDF (Powder Diffraction File – PDF for PC – ICDD).

Fe-rich layers present a predominance of hematite within its mineral constituents, whereas Si- rich layers also show hematite as major constituent while quartz is barely apparent, only as a trace component (Supp. Fig. 2). The lack of major quartz composition within these layers may be attributed to the amorphous nature of the chert.



Supp. Fig. 2 – XRD diffractograms of the five distinct sites within the sample under examination.

Supplementary Information 4

Diagenetic evaluation of the Banda Alta Formation

To examine the diagenetic imprint and the potential thermal effect in the Banda Alta Formation, we have performed a clay mineralogical characterization through X-Ray diffraction (XRD) analyses and the determination of the Kübler Indexes (e.g., Do Campo et al., 2022) of siliciclastic facies interbedded with the iron formation from two drill cores.

MATERIALS AND METHODS

The analyzed drill cores “RK25” and the “RK62” were selected in partnership with Vale Company (current management of VETRIA Mining), marked in the Supp. Fig.1C. Both drill cores were previously analyzed by Viehmann *et al.* (2016) for geochemical discussions. The drill core RK62 exhibits a more diversity of facies, such as diamictites, jaspilites, siltstones and Mn-Fe-rich facies along its 110 meters, whereas the RK25 presents mostly diamictites and arkoses, along its 250 meters (Supp. Fig. 3).

We have conducted mineralogical investigations in the matrixes of diamictites (5 from the drill core RK25 and 4 from the RK62), in 2 arkoses from the RK25 and in 1 siltstone from the RK62. The analyzed sample names correspond to the depth of the drill core’s sampling and the abbreviations of minerals within the results of this study is by Whitney & Evans (2010).

For the diagenetic analysis through XRD, the sample preparation initially included material disaggregation with a hammer and powdering in the Planetary Mill pulverisette by Fritsch, for 5 minutes with 400 rpm. X-ray powder diffraction was performed on whole rock samples, as well as on clay fractions.

XRD analyzes were carried out on whole rock samples (WR) and clay fractions ($<2\ \mu\text{m}$), according to the preparation routine of the LDRX (IG/UNB). For WR analyses, the sample was pulverized and dry compacted on a glass slide. The clay fraction was obtained from the supernatant resulting from the dispersion of the powder sample in distilled water followed by centrifugation at 750 rpm for 7 minutes. This supernatant was, then, centrifuged for 30 minutes at 3000 rpm to decant the fraction smaller than $2\ \mu\text{m}$. The clay fractions were decanted, and slides were prepared using the smear technique, ensuring a unidirectional application, followed by air-drying, producing oriented clay fractions in air-dried conditions (AD). Besides these analyses (WR and AD), we have also investigated the orientated clay fractions after ethylene-glycol solvation (EG).

All of these analyses were performed in a RIGAKU Ultima IV diffractometer equipped with CuK α radiation, Ni filter, under 35 kV and 15 mA, with scanning velocity at 5°/min. Mineral phases were identified using Jade XRD 9.0 (Materials Data) with PC-PDF (Powder Diffraction File – PDF for PC – ICDD). All of these in the LDRX.

The Kübler Index (KI) is a measurement of the full weight at high medium (FWHM), presented in $\Delta^2\Theta$ CuK α of d(00l) around 10Å of illite (e.g., Kübler, 1964). Through this index, it is possible to indicate the diagenetic stage to which the rocks were submitted to. To do so, clay fractions were analyzed at a reduced velocity of 0.5°/min ranging from 7 to 12 °2 Θ . Afterward, we performed a decomposition of the ~10Å peak using the software DecompXR, selecting the broader diagenetic contribution to measure the KI.

RESULTS

Diamictite matrixes, from both drill cores, are composed essentially by quartz and hematite (Supp. Fig. 4 and 5). Locally, there are minor contributions of carbonates, such as calcite and/or dolomite and/or ankerite, of feldspars, such as albite and microcline, and of clay minerals, such as illite and kaolinite. Notably, the XRD analyses feature the limited clay content and the great amount of iron oxides in the diamictite matrixes.

The arkoses from the drill core RK25 (RK25-208.30 and RK25-234.65; Supp. Fig. 6) display, in whole rock, quartz and feldspar as major components. Minor components are hematite and carbonates, calcite, dolomite and/or ankerite. Clay minerals such as illite and chlorite are considered trace components within the whole rock analyses. In clay fraction, chlorite, kaolinite and illite are major to minor components. Particularly in RK25-208.30, spilpnomelane is present as a minor component (d~12Å).

The siltstone from the drill core RK62 (RK62-109.20, Supp. Fig. 7), in whole rock, is composed by quartz as the major component, feldspar, smectite, illite and chlorite as minor components and hematite and calcite as trace ones. The clay fraction present quartz and illite as major components, whereas smectite, chlorite are minor ones and feldspars are trace ones.

The Kübler Indexes was determined through the decomposition of the ~10Å illite peak and the measurement of the full weight at high medium (FWHM) of each separate peak (Kübler, 1964; Supp. Fig. 8). This procedure was successfully performed in two siliciclastic samples, the arkose (RK25-234.65) and the siltstone (RK62-109.20). Both samples present two peaks after decomposition, one with smaller FWHM (0.101 and

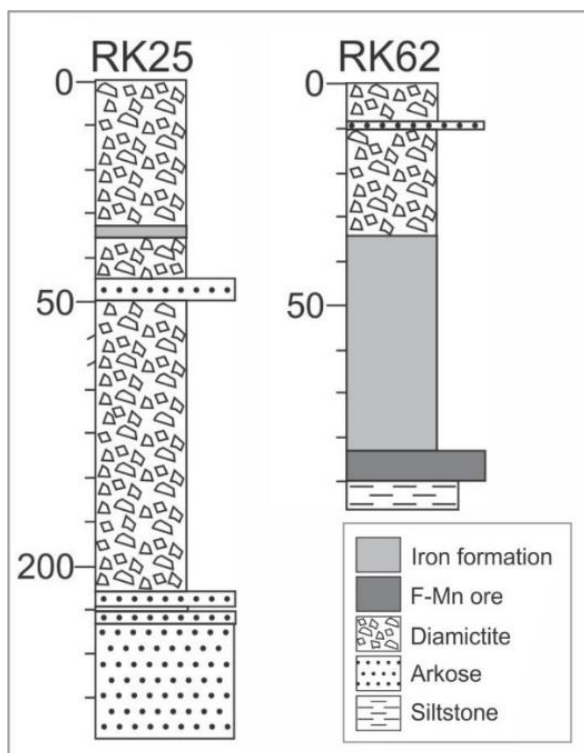
0.117), interpreted as detrital mica, and the other one with greater FWHM (0.287 and 0.265), interpreted as diagenetic illite.

DISCUSSION AND CONCLUSION

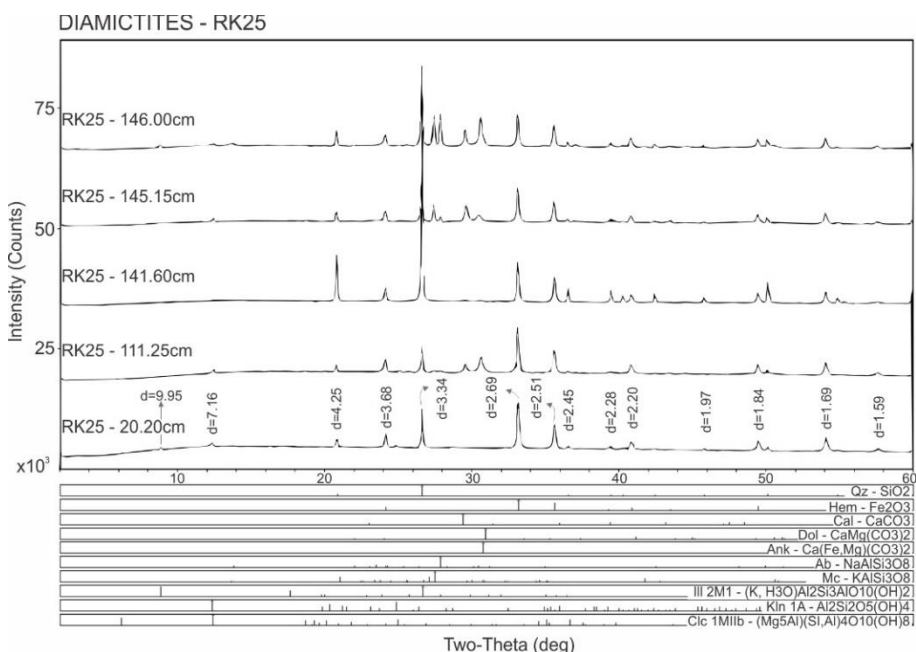
The arkoses and siltstones analyzed in this study exhibit a clay mineral assemblage consisting of illite + chlorite $\pm$ kaolinite. Notably, the presence of smectite, an expandable clay mineral, in the siltstone RK62-109.20 indicates a diagenetic stage (McKinley *et al.*, 2003; Supp. Fig. 7), suggesting temperatures below 200°C (Johnson *et al.*, 2019). Additionally, the presence of spilpnomelane as a minor component in the arkose RK25-208.30 ($d \sim 12\text{\AA}$; Supp. Fig. 6) indicates a very low metamorphism grade, in accordance with Klein (2005).

The determination of the Kübler Index resulted in FWHM values of 0.287 and 0.265°2 θ for the illites, indicative of the anchizone grade of metamorphism, which corresponds to temperatures below 300°C (Kübler, 1964; Kisch, 1987; Merriman & Frey, 1999; Johnson *et al.*, 2019). However, according to the revised boundary limits proposed by Warr & Ferreiro Mahlmann (2015), the analyzed samples can be classified within the epizone (FWHM < 0.32 °2 θ). It represents the transition between the prehnite-pumpellyite and pumpellyite-actinolite facies, with estimated temperatures around or slightly above 300°C (Warr & Cox, 2016; Johnson *et al.*, 2019).

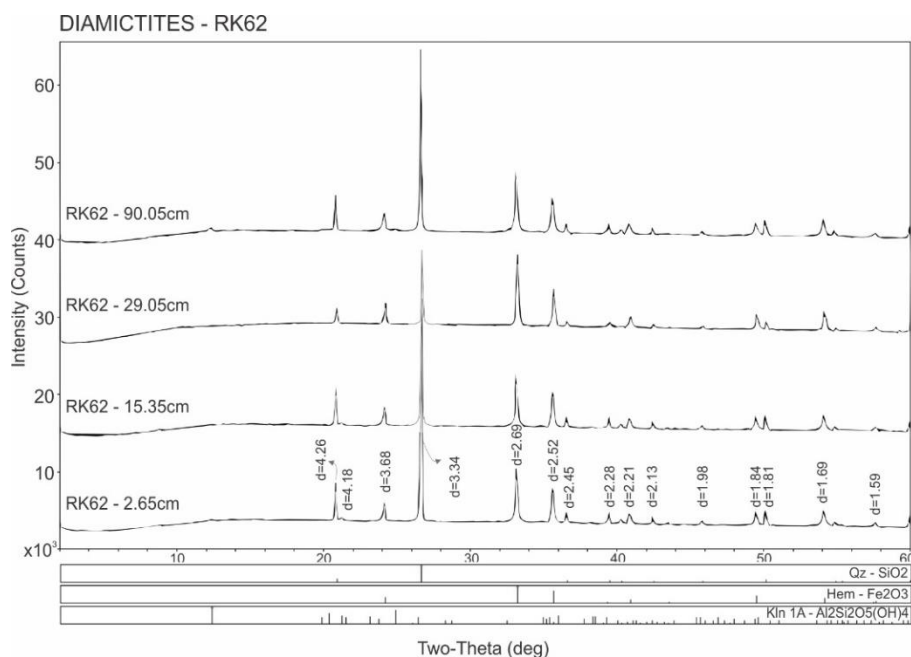
In conclusion, the results of this study support a range from diagenetic stage, as indicated by the presence of smectite, to a light metamorphic grade, potentially reaching the pumpellyite-actinolite facies. Considering that the analyzed siliciclastic rocks are interbedded with the iron formations, our findings suggest that the iron formations have undergone a similar (very-) low metamorphic stage. Recent studies also indicate minimal post-depositional alterations, with Angerer *et al.* (2020) suggesting temperatures of 71 to 173 °C based on oxygen isotope values, and Biondi *et al.* (2020) observing kremydilite structures within manganese layers, indicating temperatures around 90 °C. Although our estimated temperature range falls within a higher range (200 to ~300°C), it is still lower than the greenschist facies (Warr & Cox, 2016; Johnson *et al.*, 2019), supporting the consensus that the Banda Alta Formation did not undergo significant metamorphism.



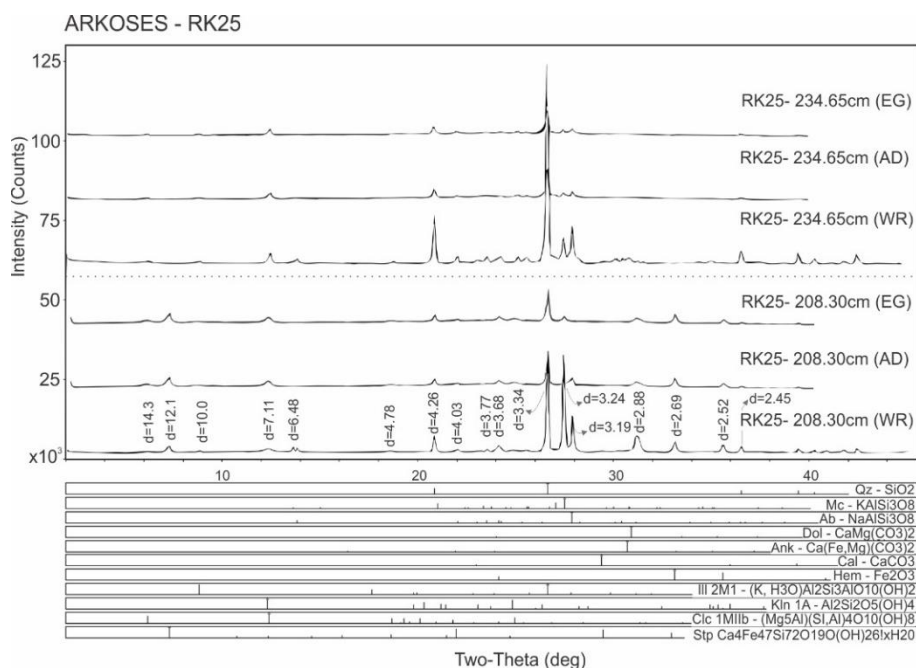
Supp. Fig. 3 - A simplified representation of the sampled drill cores (adapted from Viehmann *et al.*, 2016), depicting depth in meters.



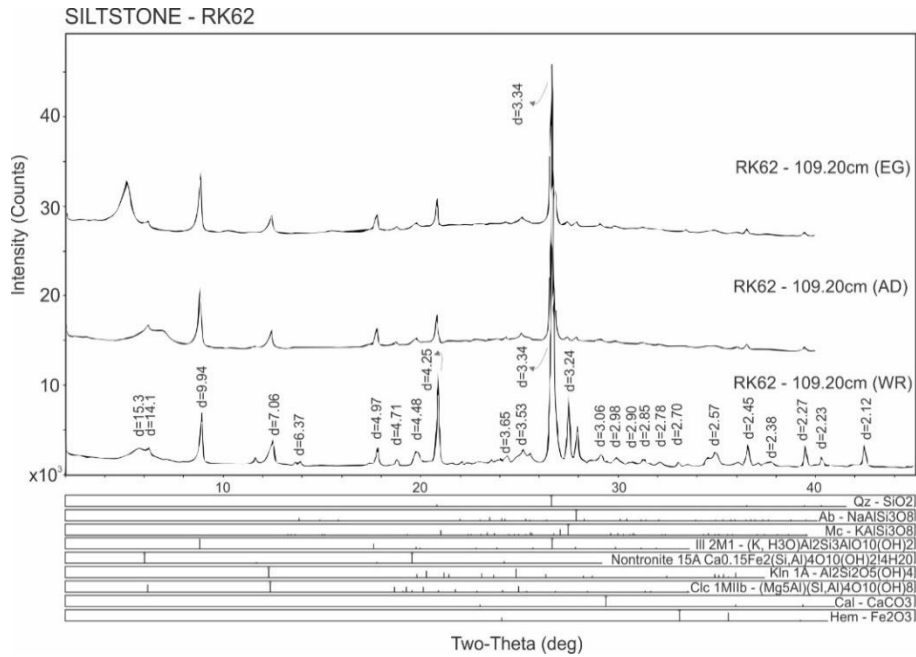
Supp. Fig. 4 – XRD diffractograms from five diamictite samples of the drill core RK25. In the whole rock analyses (WR), all these samples exhibit quartz and hematite as major components, whereas carbonates (calcite, dolomite and/or ankerite) is identified as minor component, in variable proportions. Feldspars (albite and microcline) is observable mainly in RK25-145.15 m and RK25-146.0 m and clay minerals (illite, kaolinite and chlorite) is present as trace components.



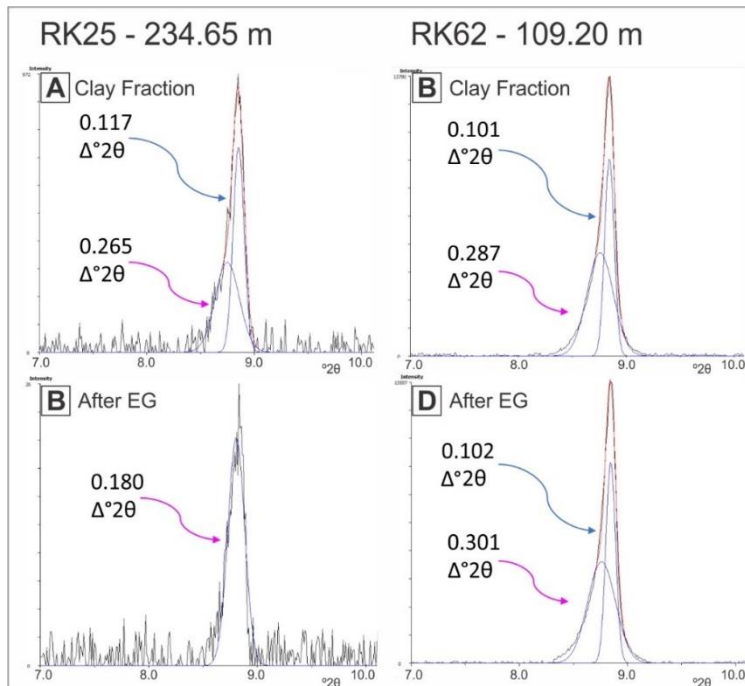
Supp. Fig. 5 – XRD diffractograms from four diamictite samples of the drill core RK62. In the whole rock analyses (WR), all these samples exhibit quartz as the main component and hematite as minor component. Kaolinite is observable as trace component in RK61-90.05 m.



Supp. Fig. 6 – XRD diffractograms from two arkose samples of the drill core RK25 (RK25-208.30m and RK25-234.65). In the whole rock analyses (WR), both arkoses exhibit quartz and feldspars (albite and/or microcline) as major components. Hematite and carbonates (calcite, dolomite and/or ankerite) are minor components. Clay minerals (illite, kaolinite and chlorite) are minor to trace components, which is supported by the clay fraction analyses (AD, oriented clay fractions in air-dried conditions, and EG, after ethylene-glycol saturation). Notably, in RK25-208.30m, we observe spilpnomelane as another mineral component ($d \sim 12\text{\AA}$).



Supp. Fig. 7 – XRD diffractograms from the siltstone of the drill core RK62 (RK62-109,20). In the whole rock analysis (WR), quartz is the main component, whereas feldspars (albite and microcline) are minor ones. Clay minerals (illite, kaolinite, chlorite and smectite) are also minor components. Hematite and carbonates, such as calcite, are minor to trace components. In clay fraction analyses (AD=oriented clay fractions in air-dried conditions; EG=after ethylene-glycol saturation) we observe a clear indication of an expandable clay mineral (EG), in which we identify smectite (nontronite).



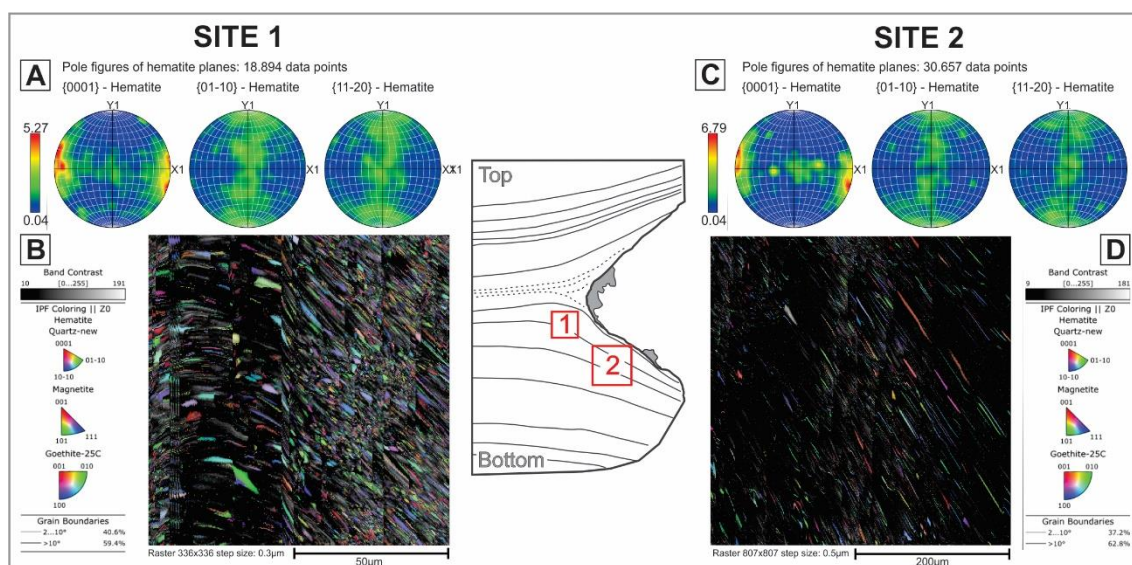
Supp. Fig. 8 – Illite's $\sim 10\text{\AA}$ peak decomposition and separated contributions with its respective FWHM measures. Analyses performed in clay fractions of both AD and EG treatments.

REFERENCES

- Angerer, T., Hagemann, S. G., Walde, D. H. G. 2020. Diagenetic and supergene ore forming processes in the iron formation of the Neoproterozoic Jacadigo Group, Corumbá, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*). doi: 10.1016/j.jsames.2020.102902
- Biondi, J. C., Polgári, M., Gyollai, I., Fintor, K., Kovács, I., Fekete, J., Mojzsis, S. J. 2020. Biogenesis of the Neoproterozoic kretydilite manganese ores from Urucum (Brazil) – A new manganese ore type. *Precambrian Research*. v. 340: 105624. doi: 10.1016/j.precamres.2020.105624
- Do Campo, M., Bauluz, B., Nieto, F. 2022. Widespread hydrothermal alteration overprinting epizonal Ordovician rocks in the Puna region of Argentina (Salta and Jujuy provinces), *Applied Clay Science*, 216, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106302>
- Johnson, H. E., Wiltschko, D. V., Harris, J. P. 2019. Diagenetic to incipient metamorphic zones of the Benton Uplift, Ouachita Orogen, Arkansas, USA. *GSA Bulletin*. doi: 10.1130/B35174.1
- Kisch H. J. 1987. Correlation between indicators of very low-grade metamorphism. in: “Low Temperature Metamorphism”, M. Frey (Ed.), Blackie, Glasgow and London, p.227-300.
- Klein, C., Ladeira, E. A. 2004. Geochemistry and mineralogy of Neoproterozoic banded iron formations and some selected, siliceous manganese formations from the Urucum district, Mato Grosso do Sul, Brazil. *Economic Geology*. v. 99, p. 1233–1244.
- Kübler, B. 1964. Les argiles, indicateurs de métamorphisme. *Rev. Inst. Franc. Petrol.* v.19. p.1093–1112.
- McKinley, J. M., Worden, R. H., Ruffell, A. H. 2003 Smectite in sandstones: a review of the controls on occurrence and behaviour during diagenesis. *International Association of Sedimentologists. Special Publication*. v. 34 p. 109–128
- Merriman, R. J., Frey, M. 1999. Patterns of very low-grade metamorphism in metapelitic rocks. In: *Low-Grade Metamorphism*, M. Frey & D. Robinson (Eds.), Blackwell Science, Oxford, p.61-107.
- Viehmann, S., Bau, M., Bühn, B., Dantas, E. L., Andrade, F. R. D., Walde, D. H. G. 2016. Geochemical characterisation of Neoproterozoic marine habitats: Evidence from trace elements and Nd isotopes in the Urucum iron and manganese formations, Brazil. *Precambrian Research*. v. 282 p. 74–96. doi: 10.1016/j.precamres.2016.07.006.
- Warr, L. N., Ferreiro Mahlmann, R. 2015. Recommendations for Kübler index standardization. *Clay Minerals*. v. 50. p. 282–285.
- Warr, L. N., Cox, S. C. 2016. Correlating illite (Kübler) and chlorite (Árkai) “crystallinity” indices with metamorphic mineral zones of the South Island, New Zealand: *Applied Clay Science*. v. 134. p. 164–174. doi: 10.1016/j.clay.2016.06.024
- Whitney, D. L., Evans, B. W. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*. v. 95. p. 185-187. doi: 10.2138/am.2010.3371

Supplementary Information 5

EBSD results: pole figure maps and indexed hematite pole figures



Supp. Fig. 9 – EBSD results from Site 1 and 2, positioned within the thin section sketch, in the middle. A and C) Indexed hematite pole figures from Site 1 and 2, respectively. B) Inverse pole figure maps from Site 1 and 2, respectively.

ANEXO 2
INFORMAÇÃO SUPLEMENTAR:
(CAP. 8)

Supplementary Information For

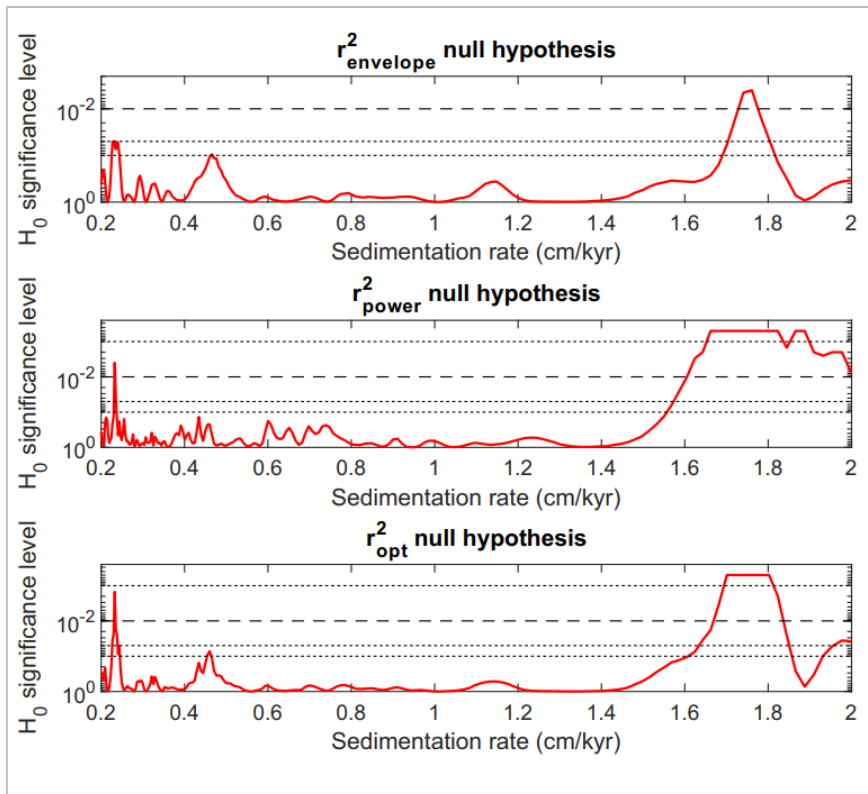
MILANKOVITCH IMPRINT AND PALEOENVIRONMENTAL CONSTRAINTS ON IRON FORMATION DEPOSITION OVER CRYOGENIAN GLACIATIONS

G. Fazio*; E. Yokoyama; D. R. Franco; N. B. Santos; M. Candido; R. M. Rocha; D. H.
G. Walde

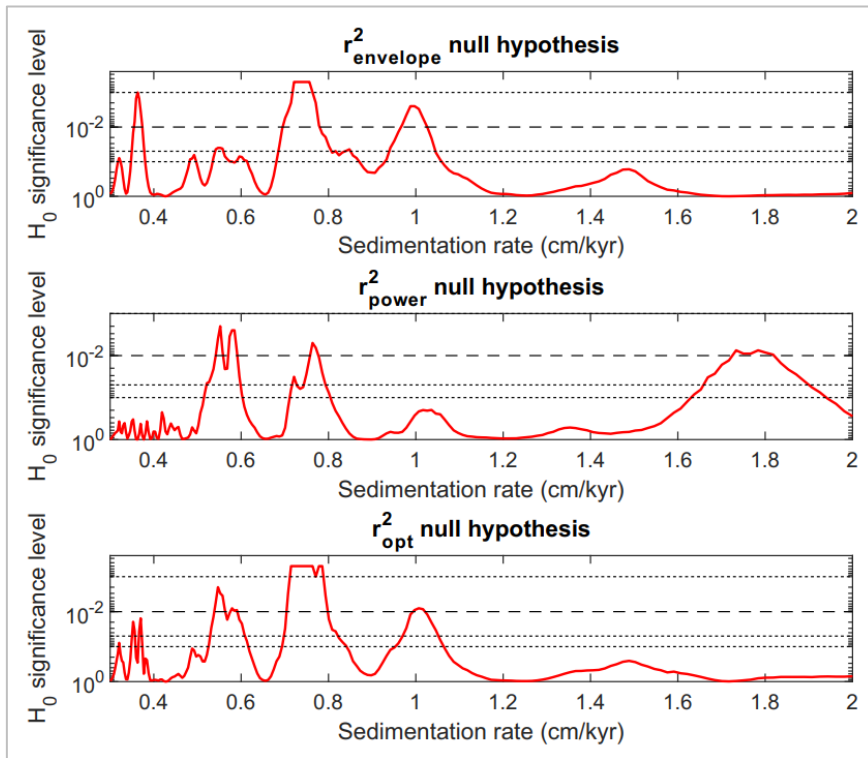
This PDF includes:

Supplementary Figs. 1 to 5

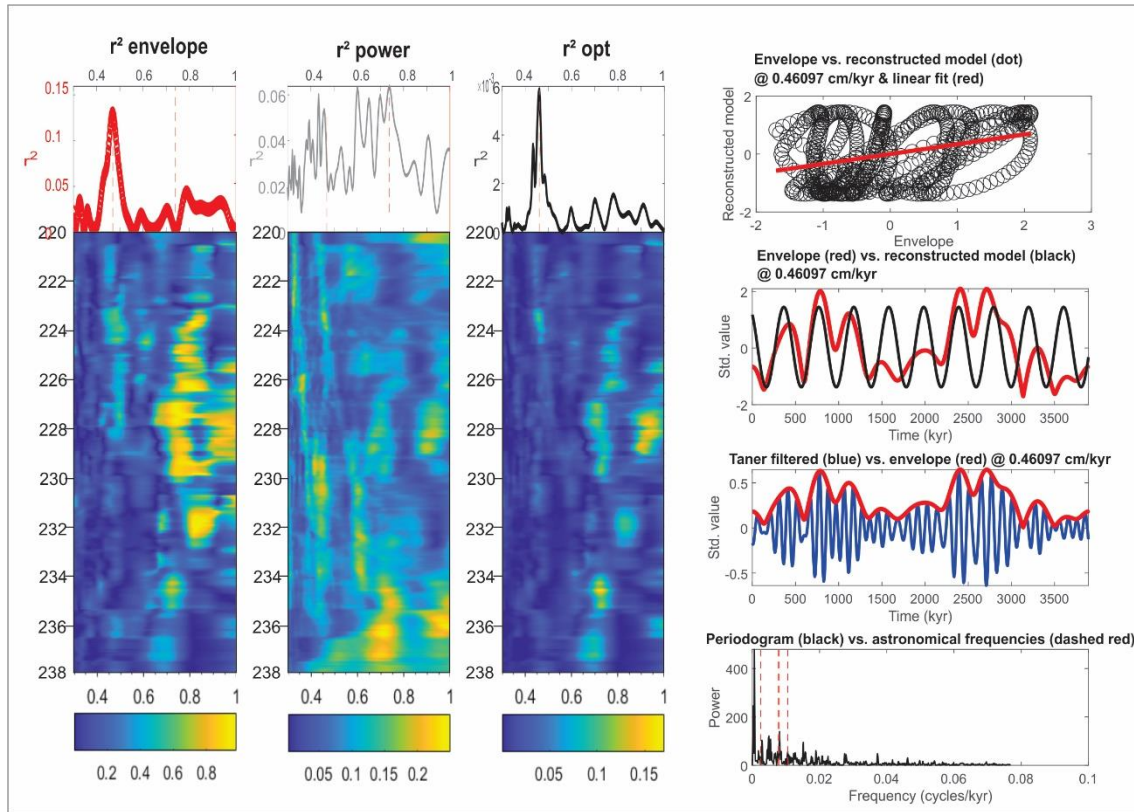
Supplementary Table (MS dataset)



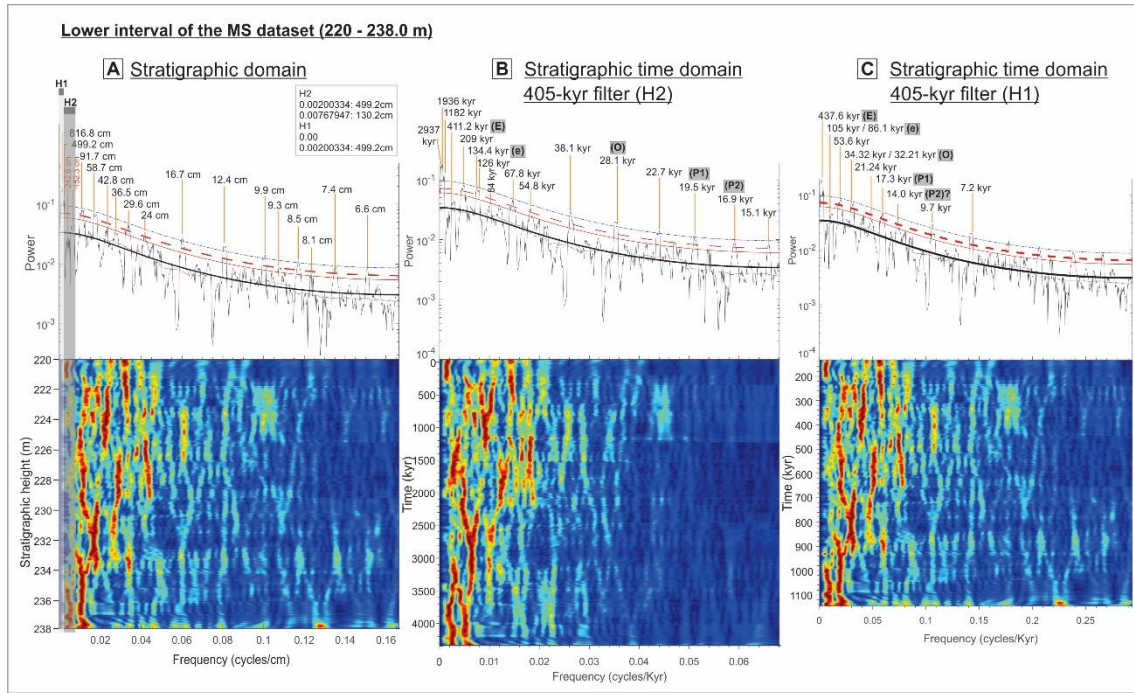
Supplementary Fig. 1 – TimeOpt null hypothesis testing for the lower portion. The outcome results agree with H_0 significant level $< 10^{-2}$ for a SAR around 1.8 cm/kyr.



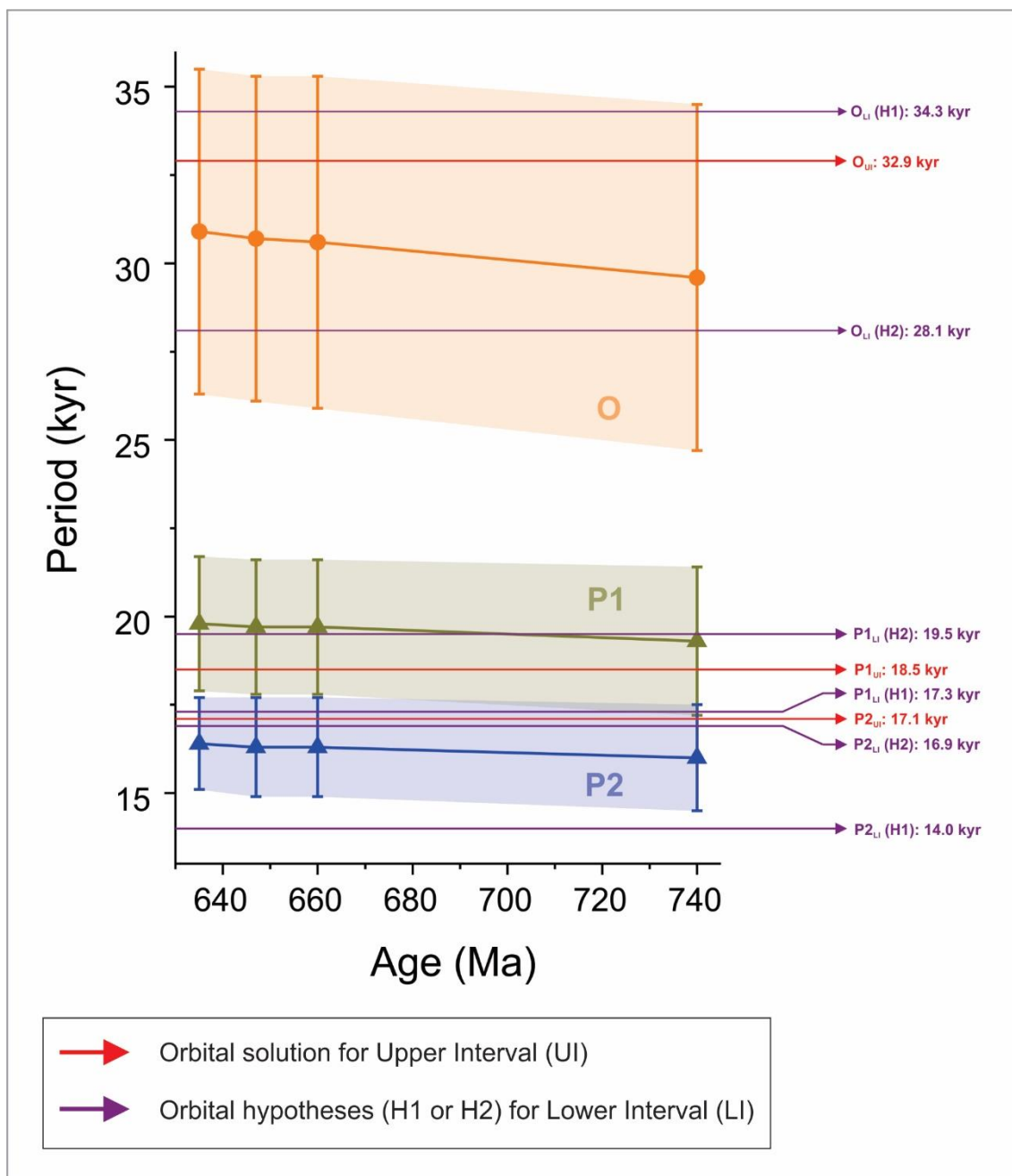
Supplementary Fig. 2 – TimeOpt null hypothesis testing for the upper portion. The outcome results agree with H_0 significant level $< 10^{-2}$ for a SAR around 0.7 – 0.8 cm/kyr



Supplementary Fig. 3 –TimeOpt analysis of the lower interval, performed with SAR ranges of 0.2 to 1 cm/kyr. We present the squared Pearson correlation coefficients and its respective eTimeOpt analyses, in the left graphs and images: for the amplitude envelope fit (r^2_{envelope} ; red dots), for the spectral power fit (r^2_{spectral} ; light gray line) and for the combined envelope and spectral power fit (r^2_{opt}), at each evaluated SAR. Moreover, in the right side of the image, we present 4 graphs, from top to bottom: Linear fit of the envelope vs. reconstructed model; Comparison of the band-passed short eccentricity region (black line); and the data amplitude envelope (red line) determined via Hilbert transform; Comparison of the data amplitude envelope (red line) and the TimeOpt-reconstructed eccentricity model (blue line) and; Periodogram (black line) given the TimeOpt derived sedimentation rate (0.46 cm/kyr) and eccentricity target periods (405, 131, 125 and 95 kyr) in vertical dashed red lines



Supplementary Fig. 4 – A. Spectral analysis of the lower interval of the MS dataset (220 – 238 m), in the stratigraphic domain, with both hypotheses for 405-kyr eccentricity spectral band marked as “E”. **B.** Stratigraphic time domain spectral analysis, using 405-kyr filter considering Hypothesis 1. **C.** Stratigraphic time domain spectral analysis, using 405-kyr filter considering Hypothesis 2. All three 2π MTM power spectra (A, B and C) present the AR(1) red noise model removal and mark the 90%, 95%, 99%, and 99.9% confidence levels. In A the wavelengths of spectral peaks are labelled in cm and, in B and C, they are labelled in kyr. For the interpretation of spectral bands, we assigned: “E” for 405-kyr long eccentricity, “e” for short eccentricity, “O” for obliquity and “P1/P2” for precessions components.



Supplementary Fig. 5 – Orbital obliquity (“O”, in orange) and precession estimated periods (“P1” in green and “P2” in blue) with error bars (translucent error bar cloud) for the Cryogenian Period, using the Waltham’s numerical model (Waltham, 2015), in comparison to the obliquity and precession periods obtained through the stratigraphic time domain results. We assigned the red lines to the obtained orbital parameters for the upper interval (“UI”) and purple lines for the ones of the lower interval (“LI”), in which “H1” and “H2” stand for Hypotheses 1 and 2, respectively.

Supplementary Table 1 MS dataset	
Stratigraphic height (m)	Magnetic Susceptibility ($\times 10^{-3}$ SI)
202.8	0.33
202.83	0.39
202.86	0.42
202.89	0.36
202.92	0.5
202.95	0.49
202.98	0.3
203.01	0.4
203.04	0.76
203.07	0.46
203.1	0.8
203.13	0.65
203.16	0.45
203.19	0.72
203.22	0.8
203.25	0.87
203.28	0.99
203.31	0.91
203.34	0.66
203.37	0.51
203.4	0.3
203.43	0.49
203.46	0.62
203.49	0.64
203.52	0.5
203.55	0.48
203.58	0.32
203.61	0.76
203.64	0.96
203.67	1.07
203.7	0.97
203.73	0.79
203.76	0.68
203.79	0.53
203.82	0.43
203.85	0.29
203.88	0.31
203.91	0.34
203.94	0.4
203.97	0.34
204	0.41

204.03	0.51
204.06	0.4
204.09	0.8
204.12	0.59
204.15	0.56
204.18	0.78
204.21	0.81
204.24	0.75
204.27	0.73
204.3	0.77
204.33	0.96
204.36	0.9
204.39	0.63
204.42	0.52
204.45	0.42
204.48	0.23
204.51	0.7
204.54	0.73
204.57	0.62
204.6	0.62
204.63	0.71
204.66	0.91
204.69	0.68
204.72	0.59
204.75	0.83
204.78	0.32
204.81	0.31
204.84	0.9
204.87	0.84
204.9	0.84
204.93	0.66
204.96	0.92
204.99	0.94
205.02	0.69
205.05	0.77
205.08	0.96
205.11	0.35
205.14	0.77
205.17	0.26
205.2	0.62
205.23	0.33
205.26	0.66
205.29	0.59
205.32	0.9
205.35	1.06
205.38	1.02

205.41	0.86
205.44	0.39
205.47	0.78
205.5	0.82
205.53	0.84
205.56	1.17
205.59	0.55
205.62	0.94
205.65	0.77
205.68	0.82
205.71	0.84
205.74	0.8
205.77	0.88
205.8	0.83
205.83	0.73
205.86	1.22
205.89	1.12
205.92	1.29
205.95	0.91
205.98	0.69
206.01	0.66
206.04	0.68
206.07	0.61
206.1	0.92
206.13	0.9
206.16	0.97
206.19	0.37
206.22	0.28
206.25	0.42
206.28	0.36
206.31	0.74
206.34	0.78
206.37	0.86
206.4	0.91
206.43	0.55
206.46	0.38
206.49	0.65
206.52	0.67
206.55	0.67
206.58	0.61
206.61	0.46
206.64	0.43
206.67	0.74
206.7	0.35
206.73	0.34
206.76	0.56

206.79	0.72
206.82	0.61
206.85	0.58
206.88	0.82
206.91	0.86
206.94	0.63
206.97	0.66
207	0.62
207.03	0.85
207.06	0.58
207.09	0.86
207.12	0.7
207.15	0.29
207.18	0.4
207.21	0.86
207.24	0.56
207.27	0.43
207.3	0.38
207.33	0.44
207.36	0.57
207.39	0.37
207.42	0.44
207.45	0.78
207.48	0.77
207.51	0.66
207.54	0.84
207.57	0.84
207.6	0.92
207.63	0.83
207.66	0.89
207.69	1.29
207.72	1.09
207.75	0.8
207.78	0.57
207.81	0.79
207.84	0.76
207.87	1.09
207.9	1.16
207.93	1.02
207.96	0.93
207.99	1.49
208.02	1.19
208.05	1.05
208.08	1.02
208.11	0.75
208.14	0.75

208.17	0.96
208.2	1.02
208.23	1
208.26	1
208.29	0.85
208.32	0.9
208.35	0.63
208.38	0.87
208.41	1.24
208.44	0.84
208.47	1.14
208.5	1.01
208.53	0.92
208.56	1.15
208.59	0.75
208.62	0.96
208.65	1.16
208.68	0.86
208.71	0.95
208.74	0.7
208.77	0.7
208.8	1.06
208.83	0.61
208.86	0.76
208.89	0.88
208.92	0.83
208.95	0.54
208.98	0.72
209.01	0.9
209.04	0.98
209.07	0.26
209.1	0.36
209.13	0.7
209.16	0.74
209.19	1.02
209.22	0.87
209.25	0.87
209.28	1.01
209.31	0.82
209.34	0.67
209.37	1.16
209.4	0.85
209.43	0.68
209.46	0.42
209.49	0.73
209.52	0.74

209.55	0.75
209.58	0.88
209.61	0.8
209.64	0.81
209.67	1.11
209.7	1.01
209.73	1.45
209.76	1.72
209.79	1.65
209.82	1.69
209.85	0.41
209.88	1.15
209.91	0.89
209.94	0.97
209.97	1.19
210	0.89
210.03	1.15
210.06	1.09
210.09	0.84
210.12	0.92
210.15	0.92
210.18	0.75
210.21	0.84
210.24	0.97
210.27	1.03
210.3	1.08
210.33	0.96
210.36	1.04
210.39	1.26
210.42	0.99
210.45	0.88
210.48	1.43
210.51	1.27
210.54	1.18
210.57	0.86
210.6	0.98
210.63	1.17
210.66	1.19
210.69	1.39
210.72	1.32
210.75	1.05
210.78	1.33
210.81	0.81
210.84	1.35
210.87	0.93
210.9	0.51

210.93	1.1
210.96	0.99
210.99	1.11
211.02	0.78
211.05	0.7
211.08	0.66
211.11	0.62
211.14	0.47
211.17	1.04
211.2	1.01
211.23	0.66
211.26	0.47
211.29	0.59
211.32	0.5
211.35	0.59
211.38	0.7
211.41	0.99
211.44	1.11
211.47	0.75
211.5	0.72
211.53	0.5
211.56	0.96
211.59	0.93
211.62	0.77
211.65	0.62
211.68	1.09
211.71	1.28
211.74	0.73
211.77	0.5
211.8	0.78
211.83	0.54
211.86	1.36
211.89	0.94
211.92	0.99
211.95	0.78
211.98	1.13
212.01	1.3
212.04	1.23
212.07	1.26
212.1	1.08
212.13	1.13
212.16	1.09
212.19	1.01
212.22	0.76
212.25	1.2
212.28	1.15

212.31	1.06
212.34	0.83
212.37	1.17
212.4	0.81
212.43	0.96
212.46	1.02
212.49	0.94
212.52	0.81
212.55	0.93
212.58	0.95
212.61	0.85
212.64	0.9
212.67	0.84
212.7	0.58
212.73	0.69
212.76	0.93
212.79	0.85
212.82	0.82
212.85	0.73
212.88	0.76
212.91	0.51
212.94	0.59
212.97	0.58
213	0.8
213.03	0.66
213.06	0.72
213.09	0.74
213.12	0.79
213.15	0.55
213.18	0.8
213.21	0.56
213.24	0.59
213.27	0.74
213.3	0.75
213.33	0.83
213.36	1.1
213.39	0.61
213.42	0.41
213.45	0.29
213.48	0.55
213.51	0.62
213.54	0.8
213.57	0.67
213.6	0.69
213.63	0.86
213.66	0.79

213.69	0.77
213.72	1.11
213.75	1.5
213.78	1.46
213.81	1.52
213.84	1.11
213.87	0.94
213.9	0.75
213.93	0.59
213.96	0.88
213.99	0.85
214.02	0.44
214.05	0.4
214.08	0.57
214.11	0.7
214.14	1.19
214.17	1.11
214.2	1.27
214.23	1.14
214.26	0.87
214.29	0.65
214.32	0.93
214.35	1.07
214.38	1.06
214.41	1.15
214.44	1.06
214.47	1.25
214.5	1.14
214.53	1.28
214.56	0.99
214.59	1.27
214.62	1.23
214.65	1.36
214.68	1.32
214.71	1.46
214.74	1.47
214.77	1.43
214.8	1.21
214.83	1.27
214.86	1.08
214.89	1.17
214.92	1.2
214.95	1.08
214.98	1.02
215.01	0.96
215.04	0.8

215.07	0.82
215.1	0.75
215.13	0.98
215.16	0.95
215.19	1
215.22	1.23
215.25	1.09
215.28	0.79
215.31	1.12
215.34	1.23
215.37	0.85
215.4	0.91
215.43	0.3
215.46	0.93
215.49	0.59
215.52	0.37
215.55	0.58
215.58	0.68
215.61	1.11
215.64	0.47
215.67	0.78
215.7	0.71
215.73	0.77
215.76	1.05
215.79	0.83
215.82	1
215.85	1.08
215.88	0.92
215.91	0.65
215.94	0.87
215.97	0.65
216	0.66
216.03	0.67
216.06	0.27
216.09	0.39
216.12	0.6
216.15	0.88
216.18	0.61
216.21	0.77
216.24	0.74
216.27	0.71
216.3	0.58
216.33	0.93
216.36	0.67
216.39	0.48
216.42	0.68

216.45	0.9
216.48	0.58
216.51	0.47
216.54	0.8
216.57	0.37
216.6	1.35
216.63	1.23
216.66	1.32
216.69	1.01
216.72	0.99
216.75	1.17
216.78	0.81
216.81	0.83
216.84	0.92
216.87	0.82
216.9	0.66
216.93	0.79
216.96	0.88
216.99	0.75
217.02	0.78
217.05	0.6
217.08	0.85
217.11	1
217.14	0.84
217.17	0.98
217.2	1.04
217.23	0.97
217.26	0.92
217.29	0.81
217.32	1.21
217.35	1.05
217.38	1.27
217.41	1.38
217.44	1.16
217.47	1.19
217.5	1.31
217.53	0.81
217.56	0.68
217.59	0.98
217.62	0.94
217.65	1.26
217.68	0.91
217.71	0.8
217.74	0.84
217.77	1.09
217.8	0.84

217.83	0.94
217.86	0.95
217.89	0.64
217.92	0.9
217.95	0.9
217.98	0.82
218.01	0.57
218.04	1.11
218.07	1.3
218.1	0.94
218.13	0.54
218.16	0.69
218.2	0.66
218.23	0.52
218.26	0.36
218.29	0.45
218.32	0.73
218.35	0.8
218.38	0.82
218.41	0.77
218.44	0.84
218.47	1.18
218.5	0.85
218.53	0.8
218.56	0.69
218.59	1.03
218.62	0.9
218.65	0.76
218.68	0.9
218.71	0.82
218.74	0.56
218.77	1.03
218.8	0.71
218.83	0.85
218.86	0.8
218.89	0.62
218.92	0.82
218.95	0.81
218.98	0.81
219.01	0.79
219.04	0.72
219.07	0.59
219.1	0.17
219.13	0.8
219.16	0.61
219.19	0.93

219.22	0.88
219.25	1.03
219.28	0.98
219.31	0.81
219.34	0.87
219.37	0.81
219.4	0.92
219.43	0.73
219.46	0.83
219.49	0.89
219.52	1.02
219.55	0.9
219.58	0.71
219.61	0.74
219.64	0.76
219.67	0.73
219.7	0.74
219.73	0.43
219.76	0.67
219.79	0.59
219.82	0.68
219.85	1.06
219.88	0.75
219.91	0.99
219.94	0.88
219.97	0.84
220	0.78
220.03	0.79
220.06	0.67
220.1	0.52
220.13	0.67
220.16	0.65
220.19	0.97
220.22	1.02
220.25	0.96
220.28	0.91
220.31	1.12
220.34	0.61
220.37	0.8
220.4	0.6
220.43	0.87
220.46	0.55
220.49	0.7
220.52	1.06
220.55	0.93
220.58	1

220.61	0.78
220.64	0.75
220.67	0.66
220.7	0.84
220.73	1.05
220.76	0.56
220.79	0.62
220.82	0.75
220.85	0.59
220.88	1.19
220.91	0.55
220.94	0.87
220.97	1
221.1	0.53
221.13	0.87
221.16	0.67
221.19	1
221.22	0.54
221.25	1.1
221.28	0.8
221.31	0.66
221.34	0.74
221.37	0.79
221.4	0.96
221.43	1.08
221.46	0.91
221.5	1.14
221.53	1.07
221.56	0.75
221.59	1.05
221.62	0.72
221.65	0.46
221.68	0.48
221.71	0.66
221.74	0.89
221.77	0.91
221.8	1.03
221.83	1.16
221.86	1.09
221.89	0.7
221.92	0.66
221.95	0.88
221.98	0.93
222	1.05
222.03	0.98
222.06	0.99

222.09	0.87
222.12	0.68
222.15	0.76
222.18	1.06
222.21	0.99
222.24	1.07
222.27	0.92
222.3	1.05
222.33	1.02
222.36	0.71
222.39	0.88
222.42	1.26
222.45	1.04
222.48	0.99
222.51	0.84
222.54	0.75
222.57	0.77
222.6	0.58
222.63	0.61
222.66	0.82
222.69	0.85
222.72	0.88
222.75	0.89
222.78	0.81
222.81	0.91
222.84	0.82
222.87	0.91
222.9	1.05
222.93	0.8
222.96	1.09
223	1.03
223.03	0.82
223.06	1.27
223.09	1.24
223.12	1.02
223.15	0.82
223.18	0.99
223.21	0.73
223.24	0.66
223.27	0.98
223.3	0.93
223.33	0.69
223.36	0.69
223.39	0.87
223.42	0.9
223.45	0.9

223.48	1
223.51	0.91
223.54	0.92
223.57	1.52
223.6	1.47
223.63	1.21
223.66	1.21
223.69	1.58
223.72	0.92
223.75	1.16
223.78	1.05
223.81	0.87
223.84	0.77
223.87	1.01
223.9	1.14
223.93	1.12
223.96	1.41
224	1.13
224.03	1.09
224.06	1.13
224.09	1.04
224.12	1.08
224.15	0.93
224.18	1.07
224.21	0.88
224.24	0.9
224.27	0.88
224.3	0.73
224.33	1
224.36	1
224.39	0.95
224.42	1.27
224.45	1.37
224.48	0.96
224.51	0.95
224.54	0.99
224.57	1.06
224.6	1.04
224.63	1.15
224.66	0.86
224.69	1.16
224.72	0.93
224.75	0.87
224.78	1.21
224.81	0.86
224.84	0.94

224.87	1.12
224.9	1.83
225	0.42
225.03	0.86
225.06	1.12
225.09	0.89
225.12	1.02
225.15	0.96
225.18	1.02
225.21	0.93
225.24	0.77
225.27	1.02
225.3	0.98
225.33	0.89
225.36	1.12
225.39	1.45
225.42	1.04
225.45	1.21
225.48	1.18
225.51	1.17
225.54	0.86
225.57	0.96
225.6	1.01
225.63	0.85
225.66	0.85
225.69	1.16
225.72	1.17
225.75	1.14
225.78	1.16
225.81	1.06
225.84	1.06
225.87	0.93
225.9	1.55
225.93	1.04
225.95	0.62
225.98	0.92
226.01	1
226.04	1.07
226.07	0.95
226.1	0.89
226.13	0.79
226.16	1.12
226.19	0.74
226.22	0.73
226.25	0.96
226.28	0.83

226.31	0.69
226.34	0.96
226.37	0.94
226.4	0.99
226.43	1.06
226.46	0.76
226.49	0.84
226.52	0.93
226.55	1.31
226.58	1.29
226.61	0.98
226.64	0.92
226.8	1.41
226.83	1.22
226.86	0.85
226.89	1
226.92	0.58
226.95	0.88
226.98	0.87
227.01	0.88
227.04	0.88
227.07	0.84
227.1	0.81
227.13	0.77
227.16	0.86
227.19	0.9
227.22	0.85
227.25	0.97
227.28	1.08
227.31	0.88
227.34	0.64
227.37	0.77
227.4	0.72
227.43	0.63
227.46	0.79
227.49	0.95
227.52	1.17
227.55	1.21
227.58	1.24
227.61	0.59
227.64	0.56
227.67	0.75
227.7	0.72
227.73	0.75
227.76	0.95
227.79	0.8

227.82	0.82
227.85	0.96
227.88	0.83
227.91	1
227.94	0.79
227.97	0.62
228	0.82
228.03	0.69
228.06	0.64
228.09	0.58
228.12	0.78
228.15	0.88
228.18	1.31
228.21	0.99
228.24	1.04
228.27	1.1
228.3	0.64
228.33	0.85
228.36	0.86
228.39	0.98
228.42	0.92
228.45	0.96
228.48	1
228.51	0.89
228.54	0.71
228.57	0.9
228.6	0.85
228.63	1.01
228.66	0.64
228.69	0.73
228.72	0.85
228.75	0.92
228.78	0.9
228.81	0.88
228.84	0.85
228.87	1.05
228.9	0.89
228.93	0.76
228.96	0.75
228.99	0.99
229.02	0.78
229.05	0.59
229.08	0.59
229.11	1
229.14	0.86
229.17	0.81

229.2	0.71
229.23	0.85
229.26	1.03
229.29	1.17
229.32	1.14
229.35	1.03
229.38	0.89
229.41	0.7
229.44	0.79
229.47	0.77
229.6	0.88
229.63	0.68
229.66	0.61
229.69	0.71
229.72	0.59
229.75	0.71
229.78	0.87
229.81	0.73
229.84	0.67
229.87	0.99
229.9	0.79
229.93	0.95
229.96	1.08
229.99	1.01
230.02	0.97
230.05	1.27
230.08	1.1
230.11	0.66
230.14	0.93
230.17	0.91
230.2	0.9
230.23	1.18
230.26	1.25
230.29	0.91
230.32	0.98
230.35	1.07
230.38	1.08
230.41	0.87
230.44	0.78
230.47	0.84
230.5	1.1
230.53	0.73
230.56	0.67
230.59	0.79
230.62	0.73
230.65	0.72

230.68	0.74
230.71	0.78
230.74	0.82
230.77	0.75
230.8	0.8
230.83	0.85
230.86	0.67
230.89	0.77
230.92	0.74
230.95	0.92
230.98	1.46
231.01	0.93
231.04	1.25
231.07	1.09
231.1	1.16
231.13	0.94
231.16	0.83
231.19	0.8
231.22	0.69
231.25	0.58
231.28	0.54
231.31	0.7
231.34	0.93
231.37	0.6
231.4	0.69
231.43	0.82
231.46	1.22
231.64	1.03
231.67	0.99
231.7	0.86
231.73	0.84
231.76	0.81
231.79	1.03
231.82	0.94
231.85	0.91
231.88	1
231.91	0.92
231.94	0.94
231.97	0.88
232	1.12
232.03	0.51
232.06	0.52
232.09	0.73
232.12	1.14
232.15	1.13
232.18	1.4

232.21	1.26
232.24	1.49
232.27	1.21
232.3	0.97
232.33	0.77
232.36	0.69
232.39	0.54
232.42	0.33
232.45	0.96
232.48	0.59
232.51	0.69
232.54	0.59
232.57	0.59
232.6	0.77
232.63	0.63
232.66	0.81
232.69	1.02
232.72	0.72
232.75	0.67
232.78	0.93
232.81	0.87
232.84	1.15
232.87	0.97
232.9	0.86
232.93	0.63
232.96	1.02
232.99	0.65
233.02	0.73
233.05	0.73
233.08	0.84
233.11	1.24
233.14	0.82
233.17	0.8
233.2	0.87
233.23	0.7
233.26	0.87
233.29	1.15
233.32	1.23
233.35	1.3
233.38	1.26
233.41	0.99
233.44	1.08
233.47	0.97
233.5	0.9
233.53	0.55
233.56	0.78

233.59	0.74
233.62	0.55
233.65	0.88
233.68	0.74
233.71	0.96
233.74	0.51
233.77	0.85
233.8	0.71
233.83	0.41
233.86	0.74
233.89	0.75
233.92	0.76
233.95	0.87
233.98	1.07
234.01	0.66
234.04	0.53
234.07	0.94
234.1	0.71
234.13	0.82
234.16	0.87
234.19	0.93
234.22	1.25
234.25	0.68
234.28	0.63
234.31	1.25
234.34	1.15
234.37	1.06
234.4	0.61
234.43	0.6
234.46	0.64
234.49	0.93
234.52	0.88
234.55	0.58
234.58	0.59
234.61	0.66
234.64	0.62
234.67	0.69
234.7	0.64
234.73	0.62
234.76	0.56
234.79	0.66
234.82	0.6
234.85	0.66
234.88	0.73
234.91	0.79
234.94	0.92

234.97	0.98
235	0.62
235.03	0.59
235.06	0.81
235.09	0.93
235.12	1.06
235.15	1.16
235.18	0.81
235.21	0.71
235.24	0.53
235.27	0.49
235.3	0.46
235.33	0.41
235.36	0.49
235.39	0.4
235.42	0.42
235.45	0.55
235.48	0.47
235.51	0.59
235.54	0.5
235.57	0.4
235.6	0.53
235.63	0.5
235.66	0.39
235.69	0.7
235.72	0.38
235.75	0.65
235.78	0.75
235.81	0.55
235.84	0.61
235.87	0.65
235.9	0.65
235.93	0.58
235.96	0.92
235.99	0.7
236.02	1.01
236.05	0.81
236.08	0.69
236.11	0.78
236.14	0.85
236.17	0.81
236.2	0.82
236.23	0.74
236.26	0.82
236.29	0.9
236.32	0.85

236.35	0.86
236.38	0.77
236.41	0.62
236.44	0.9
236.47	0.65
236.5	0.85
236.53	0.67
236.56	0.71
236.59	0.63
236.62	0.62
236.65	0.85
236.68	0.81
236.71	0.58
236.74	0.86
236.77	0.82
236.8	0.79
236.83	0.93
236.86	0.9
236.89	0.95
236.92	0.7
236.95	0.74
236.98	0.84
237.01	0.82
237.04	0.82
237.07	0.89
237.1	0.68
237.13	0.83
237.15	0.7
237.18	0.83
237.21	0.65
237.24	0.51
237.27	0.7
237.3	0.69
237.33	0.53
237.36	0.72
237.39	0.52
237.42	0.59
237.45	0.77
237.48	0.63
237.51	0.73
237.54	0.89
237.57	0.59
237.6	0.57
237.63	0.53
237.66	0.74
237.69	0.66

237.72	0.68
237.75	0.87
237.78	0.93
237.81	0.75
237.84	0.63
237.87	0.57
237.9	0.73
237.93	0.87
237.96	0.78