



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

Variações faciológicas e isotópicas dos carbonatos da Formação Caboclo na gruta Cristal, Chapada Diamantina-BA: implicações para a migração de fluidos hidrotermais em reservatórios carbonáticos silicificados

VICTOR HUGO PROENÇA SOUZA

ORIENTADOR: Prof. Dra Lucieth Cruz Vieira

COORIENTADOR: PROF. Dr. Hilário Francisco Rego Bezerra

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM GEOLOGIA REGIONAL

PUBLICAÇÃO N° 466

BRASÍLIA 04 DE DEZEMBRO DE 2020

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

Variações faciológicas e isotópicas dos carbonatos da Formação Caboclo na gruta Cristal, Chapada Diamantina-BA: implicações para a migração de fluidos hidrotermais em reservatórios carbonáticos silicificados

VICTOR HUGO PROENÇA SOUZA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

APROVADA POR:

PROF. Dra. Lucieth Cruz Vieira (UnB) (ORIENTADOR)

PROF. Dr. Hilário Francisco Rego Bezerra (UFRN) (CO-ORIENTADOR)

PROF. Dr. Roberto Ventura Santos (UnB) (EXAMINADOR INTERNO)

PROF. Dr. Isaac Daniel Rudnitzki (UFOP) (EXAMINADOR EXTERNO)

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Sv Souza, Victor Hugo Proença
Variações faciológicas e isotópicas dos carbonatos da
Formação Caboclo na gruta Cristal, Chapada Diamantina-BA:
implicações para a migração de fluidos hidrotermais em
reservatórios carbonáticos silicificados / Victor Hugo
Proença Souza; orientador Lucieth Cruz Vieira; co-orientador
Francisco Hilário Rego Bezerra. -- Brasília, 2020.
87 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Geologia) --
Universidade de Brasília, 2020.

1. silicificação hidrotermal. 2. reservatórios
carbonáticos. 3. carste. 4. estratigrafia. 5. isótopos. I.
Vieira, Lucieth Cruz, orient. II. Bezerra, Francisco
Hilário Rego, co-orient. III. Título.

Agradecimentos

Muitas pessoas me ajudaram a construir essa dissertação de mestrado me fornecendo inspiração e apoio durante esse tempo. Mas teria sido impossível não fosse a colaboração da minha esposa Sauly Maia de Oliveira, que me encorajou a passar por essa etapa e se disponibilizou a ficar sozinha com nosso filho recém-nascido para que eu pudesse ir a Brasília nos momentos necessários. Meu Muito Obrigado!

Na família, agradeço aos meus pais Irinea Maria e Carlos Alberto e a minha irmã, Ana Beatriz, pelo imenso valor que dão a educação, pelo apoio incondicional que sempre me deram e por serem minha fonte de inspiração.

Na universidade, agradeço a professora Lucieth, por todas as discussões científicas, pelo apoio moral, sugestões com o texto ou simplesmente pela boa conversa. Ao professor Hilário, pelo entusiasmo, revisões de texto e cobranças quase diárias, sem as quais não sei se conseguiria terminar. Ao professor Afonso Brodd, pelas análises de MEV e pelas pacientes discussões acerca dos resultados. A Carol Cazarin, minha colega de trabalho na Petrobras, por ter contribuído desde a construção do projeto de mestrado até as últimas discussões e pelas assíduas palavras de incentivo. Além das pessoas, agradeço a própria instituição UnB, pela excelência acadêmica e conhecimento oferecido e ao laboratório de Geoquímica e Geocronologia pela realização das análises isotópicas.

Quero lembrar também da Petrobras, pelo apoio financeiro, pelas análises de QEMSCAN realizadas no CENPES, pela liberação do trabalho nos momentos em que precisei comparecer a pós-graduação e pelo constante incentivo ao aprimoramento técnico.

Agradeço ao privilégio de passar por esta etapa com o apoio de pessoas que depositaram confiança e me estimularam, em especial ao longo dos últimos meses.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Fluidos ricos em sílica hidrotermal são capazes de modificar as rochas carbonáticas e exercer importante papel durante a carstificação. A gruta Cristal, hospedada em carbonatos da Formação Caboclo, do cráton São Francisco, permite identificar os controles estabelecidos pelas diferentes fácies sedimentares sobre a migração destes fluidos e sua influência para o desenvolvimento do carste. O levantamento estratigráfico apontou que esses carbonatos são constituídos por (1) grainstones oolíticos, (2) grainstones e rudstones oncolíticos, (3) heterolitos, (4) margas, (5) estromatólitos, (6) grainstones e rudstones oncolítico-intraclásticos e (7) brechas hidráulicas. Essas unidades são silicificadas em variadas intensidades e análises de QEMSCAN e EDS apontam uma paragênese hidrotermal constituída por quartzo, calcedônia, K-feldspato, barita, hialofana (feldspato de bário), talco e clorita. As margas da Unidade 4 representam uma superfície de inundação máxima (SIM) e permitem dividir a sucessão sedimentar em um intervalo basal e outro superior. Elas atuaram como um selo, confinando a silicificação e a carstificação no intervalo inferior. Dentro do intervalo basal, as rochas das unidades 1, 2 e 3 apresentam variados graus de silicificação, onde os grainstones oolíticos (Unidade 1) canalizaram os fluidos hidrotermais e apresentam elevados valores de silicificação. Dados isotópicos nos veios carbonáticos não mostraram fracionamento isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em relação as rochas encaixantes, que exibem valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando de -3.3 a -0.5‰ e $\delta^{18}\text{O}$ entre -10 a -7.5‰. Conclui-se que o arcabouço estratigráfico pode controlar a distribuição vertical de fluidos hidrotermais e a formação de condutos horizontais. A gruta Cristal é um análogo para reservatórios carbonáticos silicificados, contribuindo para o entendimento dos controles estratigráficos e faciográficos sobre a silicificação hidrotermal.

Palavras-chave: silicificação hidrotermal, fácies sedimentares, estratigrafia, isótopos, reservatórios carstificados, fluxo de fluidos

Abstract

Si-rich hydrothermal fluids are able to modify carbonate rocks and play an important role during karstification. The Cristal cave, hosted in carbonates of the Caboclo Formation, of the São Francisco craton, allows to identify the role of different sedimentary facies and stratigraphy for fluid migration and its influence on karst development. The stratigraphic description pointed out that these carbonates are made up of (1) oolitic grainstones, (2) oncolitic grainstones and rudstones, (3) heteroliths, (4) marl, (5) stromatolites, (6) oncolitic-intraclastic grainstones and rudstones and (7) hydraulic breccias. These units are silicified at variable intensities and QEMSCAN and EDS analyzes indicate a hydrothermal paragenesis composed by quartz, chalcedony, K-feldspar, barite, hyalophane (barium feldspar), talc and chlorite. The marls from Unit 4 represent a maximum flood surface (MFS) and allow to divide the sedimentary succession into a basal interval and an upper one. They acted as a seal, confining silicification and karstification in the lower interval. Within the basal interval, the rocks of units 1, 2 and 3 present variable degrees of silicification, where oolitic grainstones (Unit 1) channelized hydrothermal fluids and thus, show high levels of silicification. Isotopic data in the carbonate veins do not show any isotopic fractionation of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in relation to host rocks, that exhibit $\delta^{13}\text{C}$ values ranging from -3.3 to -0.5 ‰ and $\delta^{18}\text{O}$ between -10 to -7.5 ‰. It is concluded that the stratigraphic framework can control the vertical distribution of hydrothermal fluids and the formation of horizontal conduits. The Cristal cave is an analog for silicified carbonates reservoirs, contributing for the understanding of stratigraphic and faciological controls on hydrothermal silicification.

Keywords: Hydrothermal silicification, sedimentary facies, stratigraphy, isotopes, karstified reservoirs, fluid flow

Sumário

Índice de Figuras	VII
Índice de Apêndices.....	VIII
Estruturação da dissertação	IX
1.Introdução.....	1
1.1. Apresentação	1
1.2. Objetivos.....	4
1.3. Localização.....	5
2. Materiais e métodos.....	6
2.1. Análise faciológica e relações estratigráficas	6
2.2. Perfis de gamma-ray	7
2.3. Petrografia	8
2.4. MEV-EDS e QEMSCAN	9
2.5. Análises isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$	10
3. Contexto geológico.....	11
3.1. Evolução Geológica e Unidades Estratigráficas.....	11
3.2. Depósitos hidrotermais e carstificação hipogênica no cráton São Francisco.....	13
4. Resultados e Discussões	16
4.1. Artigo.....	17
4.2. Geoquímica isotópica	57
4.2.1. Assinatura isotópica de carbono e oxigênio	57
4.3.2. Variações isotópicas no Mesoproterozóico e correlação estratigráfica.....	62
4.3.3. Implicação ambientais dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$	63
4.3.4. Registros isotópicos em unidades Mesoproterozóicas do Brasil e implicações para correlação estratigráfica.....	66
5. Conclusões.....	68
6. Referências Bibliográficas.....	70
Apêndices	81

Índice de Figuras

Figura 1- Localização da Gruta Cristal.....	5
Figura 2- Planta baixa da gruta Cristal baseado no mapa produzido pela Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais (CPRM) (modificado de Berbert-Born and Horta, 1995). Os números 1,2,3 e 4 marcados no mapa correspondem as entradas da gruta Cristal. A linha vermelha corresponde a localização onde o perfil estratigráfico foi levantado.	7
Figura 3- Classificação de Dunham (1962) para as rochas carbonáticas (retirado de Terra et al., 2010).....	9
Figura 4- Carta estratigráfica modificada de Guadagnin et al. (2015) e de Souza et al. (2019) mostrando as idades de deposição, a divisão em Eras, Supergrupos, Grupos, Megassequências e formações. As linhas onduladas marcam as principais discordâncias registradas na Bacia.....	13
Figura 5– (A) Mapa geológico simplificado das bacias de Irecê e Chapada Diamantina extraídos do mapa geológico da Bahia (Souza et al., 2003), com as principais unidades geológicas, descontinuidades estruturais e localizações da gruta Cristal e das cavernas TBV-TBR; (B) mapa geológico detalhado (Sampaio et al., 2001) associado aos principais depósitos minerais hidrotermais (Misi et al., 2012). A localização da gruta Cristal está marcada no mapa e se situa próximo a zona de falha que separa as unidades Mesoproterozóicas das unidades Neoproterozóicas da Bacia de Irecê.	15
Figura 6- Gráfico dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ coloridos pelas rochas carbonáticas, brechas hidráulicas e veios e preenchimentos carbonáticos.....	58
Figura 7 – Perfil quimioestratigráfico dos carbonatos da Formação Caboclo na gruta Cristal. Profundidade, perfis isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ e perfil de fácies. Linha verde marca a superfície de inundação máxima (SIM), que permite dividir esta sucessão sedimentar em intervalo superior e inferior.....	61

Figura 8- Curva quimioestratigráfica do Mesoproterozóico e Neoproterozóico. A linha preta fina representa valores bem definidos dos isótopos de carbono para o final do Neoproterozóico (modificado de (Kaufman and Knoll, 1995). A linha cinza grossa representa a compilação dos valores isotópicos de carbono do Mesoproterozóico até o início do Neoproterozóico. As caixas de texto representam o período aproximado de deposição de cada uma destas sucessões que as curvas isotópicas e idades estão disponíveis. A barra em vermelho representa os valores isotópicos de carbono para as rochas da Fm. Caboclo aflorantes na gruta Cristal dentro de um possível espectro de idade para esta sucessão. AL, Allamore Formation; BT, Belt Supergroup; BY-Bylot Supergroup; CL, Callana Group; GV, Grenville Supergroup; MS, Mescal Formation; SH, Shaler Supergroup; TK, Turukhansk Group. Retirado de Kah et al. (1999). 63

Índice de Apêndices

Apêndice 1- Tabela com as amostras, profundidades, proporções de sílica hidrotermal, valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ (‰PDB), $\delta^{18}\text{O}$ (‰PDB) e $\delta^{18}\text{O}$ (‰SMOW) e classificação das fácies.	81
Apêndice 2- Unidades Sedimentares (grupos de fácies), fácies, descrição e interpretação deposicional.	85
Apêndice 3 - Perfis de gamma-ray, gamma-ray espectral, associações de fácies, estruturas sedimentares e fácies. Linha em verde marca a superfície de inundação máxima (<i>Maximum Flooding Surface</i>) que permite dividir a sucessão em intervalo superior e inferior.	87

Estruturação da dissertação

Esta dissertação está estruturada em seis capítulos.

O Capítulo 1 apresenta e contextualiza a problemática, os objetivos e localização da área estudada. O Capítulo 2 apresenta os métodos e técnicas analíticas empregadas na dissertação. O Capítulo 3 traz o contexto geológico regional.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões divididos em dois subcapítulos: O subcapítulo 4.1 apresenta o artigo científico “Hydrothermal silicification confined to stratigraphic layers: implications for carbonate reservoirs” e; O subcapítulo 4.2 apresenta os resultados e discussões relacionadas as assinaturas isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho, contextualizando e relacionando os dados obtidos no desenvolvimento da pesquisa. Por fim, o capítulo 6 contém as referências bibliográficas, tanto do Artigo quanto dos demais capítulos desta dissertação.

São apresentados ainda Apêndices contendo os dados isotópicos e descritivos das amostras, além de uma tabela e um perfil estratigráfico com as fácies e associações de fácies detalhadas.

1.Introdução

1.1. Apresentação

Rochas carbonáticas são comumente influenciadas por processos de silicificação hidrotermal e carstificação gerando porosidade secundária e influenciando na dinâmica do fluxo de fluidos dentro dos reservatórios (Burchette, 2012; Cazarin et al., 2019; Davies and Smith, 2006a; Fu et al., 2017; Girard and San Miguel, 2017; Lima et al., 2020; Packard et al., 2001; You et al., 2018). Apesar da melhora na compreensão sobre como o carste influencia reservatórios carbonáticos e da proposição de modelos evolutivos para o carste hipogênico, importantes questões ainda permanecem em aberto e, como consequência, o carste tem sido pouco incorporado em estudos de reservatório (Burchette, 2012).

A silicificação é um processo comum em sistemas sedimentares, com fluidos ricos em sílica modificando as propriedades texturas, mineralógicas e petrofísicas das rochas (Hesse, 1989). Boa parte desta silicificação está relacionada a diagênese precoce (Bustillo, 2010) e alguns poucos estudos abordam a origem mesogênica deste processo e sua interface com o desenvolvimento do carste hipogênico (p.e., Davies and Smith, 2006; De Luca et al., 2017; Lima et al., 2020; Packard et al., 2001; You et al., 2018). Além disso, a maior parte dos estudos abordava a silicificação como um processo subordinado a dolomitização como, por exemplo, os do reservatório de Parkland no Canadá (Packard et al., 2001). Este cenário começou a mudar com as descobertas de hidrocarbonetos nos carbonatos da Bacia de Tarim na China (Dong et al., 2018; Wu et al., 2007; You et al., 2018), e no pré-sal, tanto da Bacia de Kwanza no Oeste da África (Girard and San Miguel, 2017; Poros et al., 2017) quanto no Brasil (De Luca et al., 2017; Lima et al., 2020), as quais têm motivado intensos esforços exploratórios (Zhang et al., 2019; Zhu et al., 2017). Estes reservatórios são fortemente heterogêneos, incluindo camadas silicificadas de alta permeabilidade que canalizam o fluxo de fluidos, em contraste com rochas cimentadas por sílica que exibem baixa contribuição para a produção (Poros et al., 2017; You et al., 2018). Dessa forma, a identificação de análogos de campo permite melhor compreender a migração dos fluidos hidrotermais e aumentar a preditibilidade quanto a qualidade de reservatório destas rochas.

Os controles sobre a ascensão e migração dos fluidos hidrotermais tem sido tradicionalmente atribuídos a presença de descontinuidades estruturais (Ford and Williams, 2007; Klimchouk and Ford, 2000; Palmer, 2007). Porém, além do controle das falhas e fraturas, as variações estratigráficas também têm sido apontadas como determinantes para a migração de fluidos hidrotermais. A ascensão destes fluidos pode ser dificultada devido a existência de camadas impermeáveis (Cazarin et al., 2019; Packard et al., 2001), ou então facilitada em função da ocorrência de camadas de maior permeabilidade que podem canalizar o fluxo de fluidos (Klimchouk, 2012; You et al., 2018; Zhou et al., 2014).

O estudo de alguns reservatórios carbonáticos aponta a silicificação hidrotermal afetando as camadas de uma sucessão sedimentar de maneira variável. Silicificação hidrotermal associada a dolomitização foi identificada nos reservatórios de gás-condensado estruturalmente controlados (“HTD reservoirs”) do campo de Parkland do Grupo Wabamum, depositado no final do Devoniano, no Canadá. Neste reservatório, a migração de fluidos ricos em sílica, associados ou não a dolomitização, foram afetados pela presença de folhelhos e aquitardos. Além disso, camadas permeáveis de arenitos favoreceram a migração lateral dos fluidos hidrotermais, permitindo aumentar a extensão afetada pelo sistema hidrotermal (Davies and Smith, 2006a; Packard et al., 2001). Camadas de *chert* na Bacia de Tarim na China também se formaram a partir de fluidos ascendentes ricos em sílica (Dong et al., 2018; Fu et al., 2017; You et al., 2018; Zhou et al., 2014), que promoveram a formação de poros de dissolução e de fraturas alargadas (Fu et al., 2017). Nestes reservatórios, carbonatos peloidais são menos silicificados que os demais, sugerindo um controle estratigráfico e da diagênese precoce sobre a migração lateral de fluidos (You et al., 2018). Silicificação hidrotermal pervasiva associada ao desenvolvimento de porosidade também tem sido reportada nos reservatórios carbonáticos do pré-sal, tanto na Bacia de Kwanza, no oeste da África (Girard and San Miguel, 2017; Poros et al., 2017), quanto na Bacia de Campos, no sudeste do Brasil (De Luca et al., 2017; Herlinger et al., 2017; Lima et al., 2020; Lima and De Ros, 2019). Embora a associação entre estratigrafia, fácies e silicificação hidrotermal não seja o foco destes estudos, Lima and De Ros (2019) reporta que laminitos e arenitos estevensíticos são raramente silicificados, enquanto Herlinger et al., 2017 aponta maior dolomitização e silicificação hidrotermal próximo a transição entre as fases *sag* e *rift* de reservatórios da Bacia de Campos.

Sistemas hidrotermais também modificam as características químicas dos reservatórios carbonáticos e a utilização de traçadores como, os isótopos estáveis de carbono, oxigênio, podem auxiliar a identificar e mapear essas modificações. A comparação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ entre carbonatos hospedeiros, veios e brechas hidráulicas podem apontar a existência de fracionamento isotópico entre estes devido a interação fluido-rocha e revelar diferentes parâmetros físico-químicos relacionados a origem dos fluidos hidrotermais (Dublyansky et al., 2014; Spötl et al., 2009). Além disso, os dados isotópicos ao longo de um pacote sedimentar permitem compreender as condições ambientais de deposição e correlacionar estratigraficamente com outras sequências síncronas, constituindo uma importante ferramenta quimioestratigráfica em sequências Proterozóicas, onde o registro fóssil é escasso (Halverson et al., 2010, 2005).

O presente estudo analisa os carbonatos da Formação Caboclo aflorantes na região da gruta Cristal, a partir de um arcabouço estratigráfico descrito detalhadamente, além de análises petrográficas, mineralógicas e geoquímicas a fim de investigar as relações de interação fluido-rocha. Isso permitiu estabelecer as relações entre a sucessão sedimentar, os processos de silicificação e carstificação, o impacto das variações faciológicas na distribuição de fluidos e assinatura isotópica. Além do mais, a curva isotópica de alta resolução, associada a descrição faciológica, permite discutir a correlação estratigráfica com outras sequências Mesoproterozóicas e sugerir condições ambientais de deposição.

1.2. Objetivos

O objetivo central do presente estudo foi compreender a relação entre a sucessão estratigráfica carbonática da Formação Caboclo aflorante na gruta Cristal com os processos de silicificação e carstificação superimpostos, permitindo a utilização deste caso como um análogo para reservatórios carbonáticos silicificados.

Os objetivos específicos incluíram:

- i) Descrever a sucessão sedimentar e as fácies sedimentares, permitindo definir um arcabouço estratigráfico;
- ii) Analisar a relação entre as diferentes fácies sedimentares com os fluidos ricos em sílica, buscando compreender os fatores que controlaram a percolação e concentração do fluido e da carstificação em um determinado intervalo estratigráfico;
- iii) Determinar a composição isotópica de carbono e oxigênio destas rochas, comparar os carbonatos encaixantes com os preenchimentos posteriores, além de discutir o posicionamento estratigráfico e as condições ambientais de deposição desta sucessão sedimentar a luz destas informações.

1.3. Localização

A área de estudo se situa cerca de 40 km a sul do município de Morro do Chapéu e 12 km a norte da cidade de Bonito, na região da Chapada Diamantina Oriental, porção central do estado da Bahia, sendo atualmente denominada gruta Cristal, localizada na fazenda homônima (Figura 1). Suas coordenadas geográficas são $-11^{\circ}81'84''$ W e $-41^{\circ}31'16''$ S (datum: SIRGAS2000).

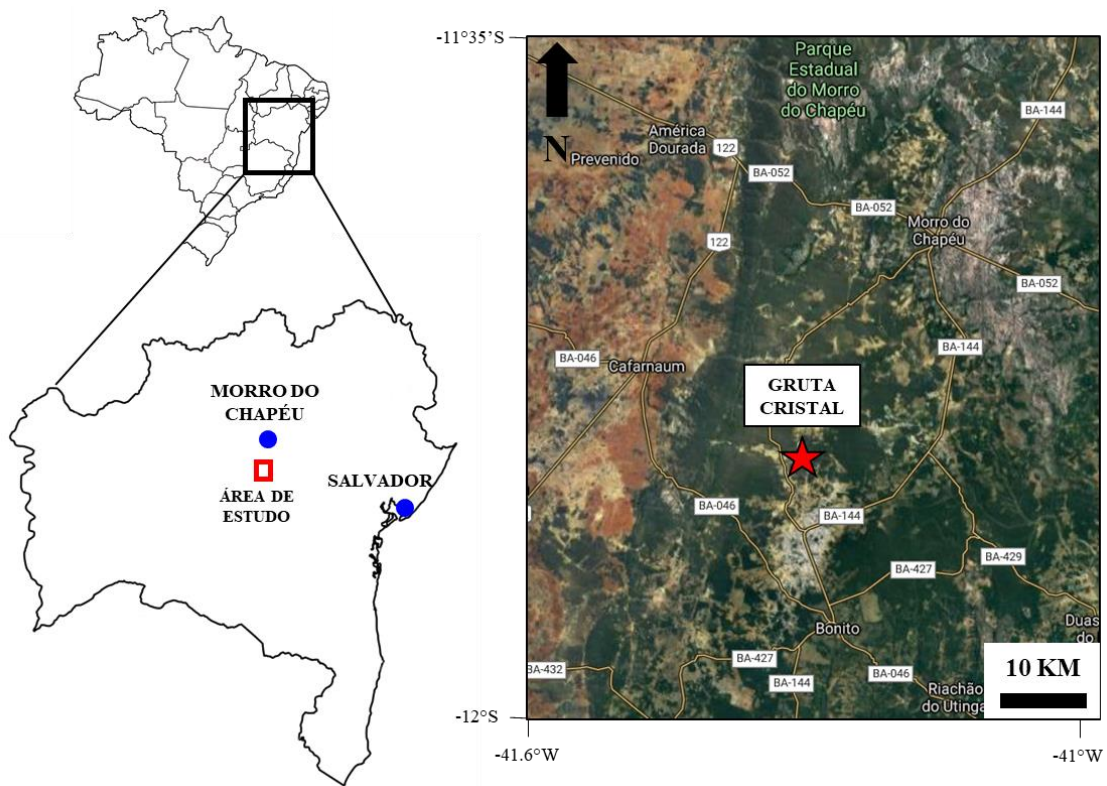


Figura 1- Localização da Gruta Cristal.

2. Materiais e métodos

2.1. Análise faciológica e relações estratigráficas

Os carbonatos da Formação Caboclo que hospedam a gruta Cristal foram descritos próximos a entrada 1 (Figura 2), onde a sucessão sedimentar apresenta maior continuidade e melhor acesso para descrição. A sucessão apresenta exposição contínua ao longo de 54 metros de espessura estratigráfica, sendo os 18 metros basais dentro da gruta e o restante acima na escarpa adjacente.

As fácies foram individualizadas segundo critérios texturais, composicionais e estruturas sedimentares, conforme proposto por Miall (1996). Fácies cogenéticas com correlação lateral e/ou vertical foram posteriormente agrupadas em associações de fácies (Collinson, 1969).

A coleta de amostras respeitou um espaçamento médio de 40 cm, com ajustes pontuais para coletar diferentes fácies. Os principais níveis estratigráficos podem ser facilmente reconhecidos em outros lugares da gruta dada a boa continuidade lateral destas rochas. Os caminhamentos e levantamentos para verificação das correlações estratigráficas foram realizados com auxílio dos mapas da gruta produzidos pela Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais (CPRM) desde 1998 (Figura 2).

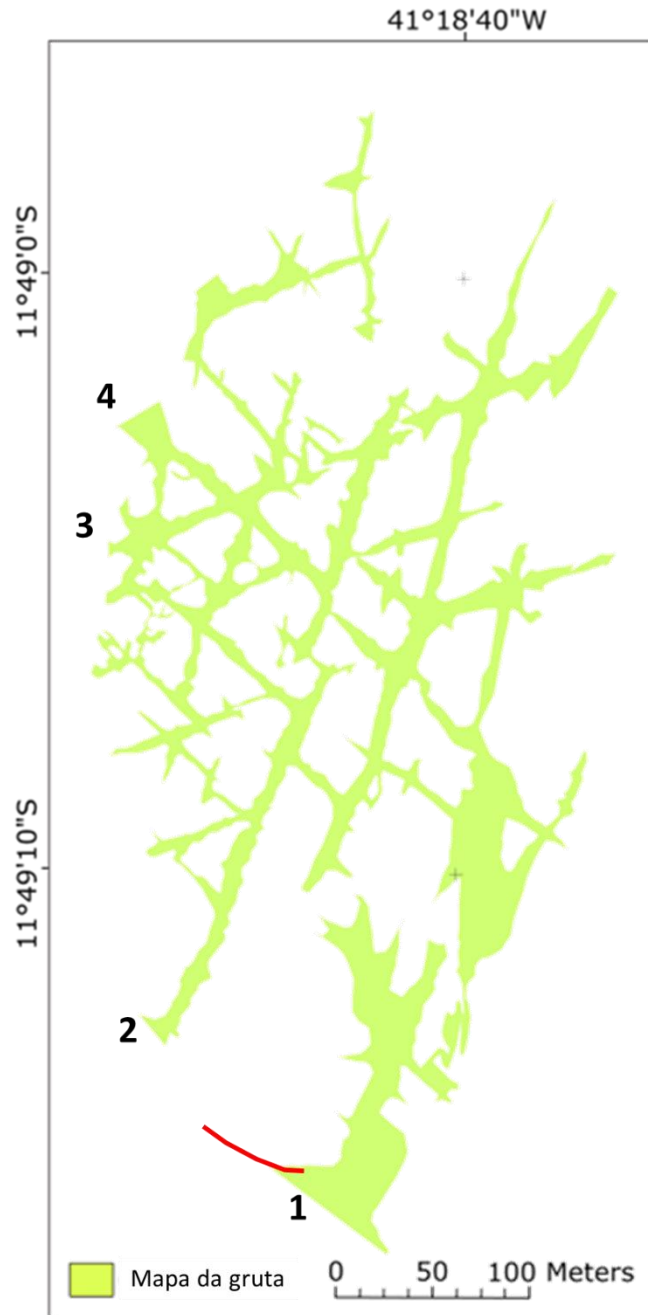


Figura 2- Planta baixa da gruta Cristal baseado no mapa produzido pela Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais (CPRM) (modificado de Berbert-Born and Horta, 1995). Os números 1,2,3 e 4 marcados no mapa correspondem as entradas da gruta Cristal. A linha vermelha corresponde a localização onde o perfil estratigráfico foi levantado.

2.2. Perfis de gamma-ray

Medidas de gamma-ray espectral foram realizadas ao longo da sucessão sedimentar de forma a auxiliar a investigação das variações estratigráficas ao longo da

sucessão sedimentar estudada. Foi utilizado o equipamento portátil de gamma-ray espectral Scintrex GRS-500, que contém um cristal de NaI (TI) e um tubo fotomultiplicador de alta estabilidade. As medidas foram realizadas paralelas ao acamamento com um espaçamento médio de 40 cm, enquanto os perfis sedimentares apresentam resolução aproximada de 30 cm. As medidas de gamma-ray espectral são lidas em porcentagem para o potássio e em partes por milhão (ppm) para o tório e o urânio. A conversão para °API é realizada a partir da multiplicação dos valores de K, Th e U por 16, 4 e 8, respectivamente, segundo a metodologia descrita por Ellis & Singer (2007).

2.3. Petrografia

A partir da coleta realizada foram selecionadas 81 amostras representativas das fácies individualizadas para confecção de lâminas petrográficas. Do total de lâminas 55 foram confeccionadas no laboratório Petrografia BR e 26 no laboratório de laminação da UnB. As descrições petrográficas das rochas carbonáticas granulares seguiram os critérios de classificação propostos por (Dunham, 1962) (Figura 3), incorporando o termo “*rudstone*” de Embry & Klovan (1971) quando as rochas eram grão-suportadas e apresentavam mais de 10% de grãos maiores que 2mm. Além disso, foram utilizados os termos estromatólito para as rochas laminadas de geometria convexa, em geral de origem microbial (Riding, 2000), heterolito para abarcar as rochas com alternância de bandas dominadas por lama e sedimentos carbonáticos granulares, e marga para englobar as rochas mistas, constituídas tanto por carbonatos quanto por sedimentos siliciclásticos finos (35-65%). A classificação dos tipos de poros segue o proposto por Choquette & Pray (1970). Alizarina e ácido hidrocloreídrico foram aplicados em amostras representativas para identificar o tipo de mineral carbonático, conforme proposto por Dickson (1966), permitindo distinguir dolomita e calcita. As lâminas foram descritas e mosaicos foram gerados utilizando o microscópio Zeiss Imager M2m no Cenpes, que suportaram uma análise semiquantitativa do total de sílica em cada amostra.







TEXTURA DEPOSICIONAL RECONHECÍVEL					Textura deposicional não-reconhecível
Componentes originais não-ligados durante a deposição				Componentes originais ligados durante a deposição	
Contém Matriz (Partículas tamanho argila/silte fino)			Sem matriz, grão-suportado		
Suportado pela matriz		O arcabouço é grão-suportado com matriz			
Menos de 10% de grãos	Mais de 10% de grãos				
<i>Mudstone</i>	<i>Wackestone</i>	<i>Packstone</i>	<i>Grainstone</i>	<i>Boundstone</i>	<i>Crystalline</i>
					

Figura 3- Classificação de Dunham (1962) para as rochas carbonáticas (retirado de Terra et al., 2010)

2.4. MEV-EDS e QEMSCAN

Após a descrição petrográfica, foram selecionadas amostras representativas das principais feições texturais e fases mineralógicas para análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV). As análises foram realizadas no Centro Regional de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da Universidade Federal de Goiás (UFG). A utilização deste método teve como foco investigar possíveis texturas e minerais relacionados a sistemas hidrotermais. As análises foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico JSM-IT300 JEOL equipado com um detector espectrométrico de energia dispersiva (EDS) OXFORD Instruments X-MaxN. As amostras foram analisadas em ambiente de vácuo a 15 KV. Imagens de elétrons retroespalhados com o suporte do espectrômetro de energia dispersiva (EDS) resultaram em mapas composicionais e, no reconhecimento das fases minerais. Adicionalmente, 6 lâminas petrográficas foram analisadas no equipamento QEMSCAN 650 (FEI) com dois detectores EDS/Brukens no Centro de Pesquisa da Petrobras (CENPES), gerando mapas de distribuição mineralógica.

2.5. Análises isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$

Foram selecionadas 92 amostras da sucessão carbonática aflorante na gruta Cristal para análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília (IG-UnB). As amostras contemplam as diferentes fácies, além de alguns preenchimentos carbonáticos e brechas hidráulicas. A pulverização destas amostras foi realizada a partir da utilização de um micro drill, permitindo a retirada de material pontualmente (cerca de 300 μg). A retirada pontual de material permitiu selecionar alvos específicos de amostragem separando material mais preservado da encaixante e preenchimentos. Os dados isotópicos de C e O foram obtidos no equipamento Finnigan Gas Bench II, com a Opção-Carbonato, que conta com um *autosampler* com preparação de amostra assistida e interface com *loop* de injeção, com sistema de fluxo contínuo acoplado ao espectrômetro de massa Finnigan DELTA plus Advantage. O Finnigan Gas Bench II, no modo carbonato, faz uso do princípio do banho ácido individual. Ácido fosfórico é adicionado em gotas em cada *vial* com amostra por um sistema de gotejamento completamente automatizado. O CO_2 gerado é passado lentamente através de um loop amostrador em um fluxo de hélio. Injeções repetitivas no loop por uma coluna isotérmica GC cria uma série de pulsos de CO_2 carreados por He, o qual entra no IRMS via um *open split*. Esse sistema permite alcançar uma precisão de 0.08 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$ e de 0.06 ‰ para $\delta^{13}\text{C}$.

As diferenças relativas nas razões isotópicas foram usadas para reportar abundâncias e variações dos isótopos estáveis. Os valores obtidos para as razões isotópicas estão reportados com a notação δ (valores de δ), que tem a seguinte definição:

$$\delta \equiv \left(\frac{R_x - R_{\text{padrão}}}{R_{\text{padrão}}} \right) \times 10^3$$

onde R_x é a razão isotópica das amostras ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) e $R_{\text{padrão}}$ é a razão correspondente a um padrão internacional de referência. O valor de δ é a diferença relativa na razão isotópica (sempre o isótopo pesado e raro versus o isótopo leve e mais abundante) entre a amostra e o padrão, em partes por milhão ou partes por mil (‰).

3. Contexto geológico

3.1. Evolução Geológica e Unidades Estratigráficas

A gruta Cristal se desenvolveu em rochas carbonáticas pertencentes a Formação Caboclo (Supergrupo Espinhaço), na Bacia da Chapada Diamantina, porção leste do cráton São Francisco. Este cráton fez parte de uma grande massa continental com o cráton Congo, formando o paleocontinente Congo-São Francisco (Alkmim and Martins-Neto, 2012; Chemale Jr. et al., 1993). O rifteamento e separação do paleocontinente ocorreu entre o final do Jurássico e o início do Cretáceo, levando a formação do Atlântico Sul (Trompette et al., 1992). No período entre a amalgamação e rifteamento (1,8-0,9 Ga) do paleocontinente São Francisco-Congo, ocorreu a deposição das rochas do Supergrupo Espinhaço em uma bacia intracontinental (Alkmim and Martins-Neto, 2012; Chemale Jr. et al., 1993), com pelo menos duas fases do tipo rifte e duas sag (Guadagnin et al., 2015).

O Supergrupo Espinhaço é dividido em três megassequências (Inferior, Média e Superior) (Chemale et al., 2012; Guadagnin et al., 2015) (Figura 4). Na região da Chapada Diamantina, a megassequência Inferior é constituída pelo Grupo Rio dos Remédios, formado em resposta a um rifteamento Estateriano, entre 1,8 e 1,68 Ga (Guadagnin et al., 2015), tipificado por depósitos eólicos e aluviais intercalados com lavas alcalinas e depósitos de tufos (Alkmim and Martins-Neto, 2012). A megassequência Média representa uma bacia rifte-sag de idade Calimiana, formada entre 1,6 e 1,38 Ga devido a atividade tectônica extensional na margem do cráton São Francisco-Congo (De Waele et al., 2008), sendo constituída por sedimentos eólicos, aluviais, deltaicos e marinhos raso do Grupo Paraguaçu (Guimarães et al., 2005), sobrepostos em discordância angular pelas rochas fluvio-eólicas da Formação Tombador (Pedreira and De Waele, 2008). Datações U-Pb em cristais de zircão obtidos em tufos intercalados na Formação Tombador forneceram idades de deposição máxima de aproximadamente 1420 Ma (Guadagnin et al., 2015).

A sequência superior é constituída pelo Grupo Chapada Diamantina (formações Caboclo e Morro do Chapéu), depositadas entre 1,19 e 0,9 Ga em ambiente intraplaca, influenciado pelo evento Grenviliano (De Waele et al., 2008) (Figura 4). A Formação Caboclo é composta por rochas essencialmente pelíticas, com arenitos e carbonatos intercalados depositados em um ambiente marinho raso (Guimarães and Pedreira, 1990; Rocha, 1998; Rocha et al., 1990; Srivastava and Rocha, 1999). Essa unidade é sobreposta

pelos depósitos da Formação Morro do Chapéu, tipificados por conglomerados basais seguidos por arenitos finos e arenitos intercalados com rochas pelíticas depositadas em ambiente flúvio-estuarino, segundo Bonfim et al. (1985) ou aluviais e marinho raso (de Souza et al., 2019).

A Formação Caboclo é uma sucessão sedimentar de aproximadamente 400 metros de espessura, constituída essencialmente por rochas siliciclásticas (Rocha, 1998), porém há diversos registros de carbonatos intercalados nesta unidade (Rocha, 1998; Souza and Souza Jr, 1992; Srivastava, 1989; Srivastava and Rocha, 1999). Os afloramentos mais significativos dos carbonatos se encontram na região da gruta Cristal, na fazenda homônima (Srivastava and Rocha, 1999). As unidades carbonáticas compreendem laminitos algais, oncólitos, estromatólitos (colunares, estratiformes e não-colunares), calcarenitos intraclásticos, calcilitos e silexitos depositados em ambiente de supra- a submaré (Srivastava and Rocha, 1999). Os estromatólitos da Formação Caboclo apresentam idade Pb-Pb mínima de deposição de 1140 ± 140 Ma (Babinski et al., 1993). As unidades sedimentares do Grupo Chapada Diamantina são sobrepostas pelas rochas das formações Bebedouro e Salitre (Grupo Una), sendo estes grupos separados por uma discordância erosiva de caráter regional (Guimarães et al., 2011) (Figura 4). Na região próxima a área de estudo, estas formações ocorrem na bacia de Irecê e são correlatas, respectivamente, as sequências Macaúbas e Bambuí (Alkmim and Martins-Neto, 2012). As rochas da Formação Bebedouro são tipificadas por diamictitos, arenitos e pelitos formados em ambiente glacio-marinho, cuja idade máxima de deposição é de cerca de 900 Ma (Brito Neves et al., 1980). Uma discordância angular separa tais depósitos glaciogênicos das rochas carbonáticas da Formação Salitre, formadas em um mar raso epicontinental com forte influência de maré, gerado após um evento transgressivo registrado em boa parte do cráton São Francisco (Misi and Kyle, 1994; Misi and Veizer, 1998). Estes carbonatos são tipificados por laminitos, estromatólitos e calcarenitos, cuja idade máxima de deposição é de aproximadamente 635 Ma (Alkmim and Martins-Neto, 2012; Caxito et al., 2012).

As rochas do Supergrupo Espinhaço estão em contato com as do Grupo Una (formações Bebedouro e Salitre), cujos limites são definidos por zonas de cisalhamento, falhas e discordância angular (Bizzi et al., 2003). Na área de estudo predominam unidades Mesoproterozóicas, dispostas nas proximidades de uma grande zona de falha que as separa das rochas da Formação Salitre (Figura 5A).

	Supergrupo	Grupo	Megassequência	Formação	
1.0 Ga	Neoproterozóico	São Francisco	Una	Cobertura Fanerozóica	
				Salitre	
	Mesoproterozóico	Espinhaço	Chapada Diamantina	Superior	Bebedouro
					Morro do Chapéu
Paraguaçu			Média	Caboclo	
				Tombador	
Paleoproterozóico			Inferior	Açuruá	
				Mangabeira	
				Lagoa de Dentro	
				Ouricuri do Ouro	
1.8 Ga				Novo Horizonte	
				Serra da Gamelera	
				Embasamento	

Figura 4- Carta estratigráfica modificada de Guadagnin et al. (2015) e de Souza et al. (2019) mostrando as idades de deposição, a divisão em Eras, Supergrupos, Grupos, Megassequências e formações. As linhas onduladas marcam as principais discordâncias registradas na Bacia.

O embasamento do cráton São Francisco e as unidades supracrustais são circundadas por diversas faixas móveis formadas durante a orogenia Brasiliana/Pan-Africana que afetou o oeste da América do Sul e a África de 740 a 560 Ma (De Brito Neves et al., 2014). Contudo, as unidades sedimentares na porção central da Chapada Diamantina, incluindo as rochas mesoproterozóicas da Formação Caboclo e os carbonatos da Bacia de Irecê não foram significativamente afetadas por deformação dúctil quando comparado às faixas móveis (De Brito Neves et al., 2014; Süssenberger et al., 2014).

3.2. Depósitos hidrotermais e carstificação hipogênica no cráton São Francisco

O cráton São Francisco apresenta diversos sítios cársticos, principalmente na Formação Salitre, em particular cavernas na porção nordeste do cráton, incluindo as cavernas mais extensas na América do Sul: a Toca da Boa Vista e a Toca da Barriguda

(TBV-TBR) (Auler, 1999; Auler et al., 2017; Auler and Smart, 2003). Inicialmente, a formação dessas cavernas foi atribuída a processos hipogênicos rasos com a atuação de aquíferos laterais (Auler and Smart, 2003). Trabalhos mais recentes defendem a atuação de fluidos ascendentes em condições de soterramento em ambiente confinado (Klimchouk et al., 2016). Neste contexto, corredores de fraturas localizados em eixos de dobras foram os principais caminhos de fluxo para os fluidos ascendentes (Ennes-Silva et al., 2016), que se concentraram abaixo de uma camada de baixa permeabilidade que dificultou a ascensão de fluido e controlou o desenvolvimento de galerias sub-horizontais (Cazarin et al., 2019). Adicionalmente, as cavernas TBV-TBR contém veios associados a fluidos hidrotermais, cuja paragênese mineral é composta por apatita, K-feldspato, calcita, óxidos/hidróxidos de ferro, barita e menores quantidades de monticelita e diopsídio (Cazarin et al., 2019).

Assembleias de minerais hidrotermais também têm sido identificadas nas sucessões da Bacia de Irecê e áreas adjacentes, incluindo as rochas da Formação Caboclo. Depósitos do tipo Mississippi Valley (MVT), constituídos por esfalerita, galena, barita e menor proporção de fluorita, além de depósitos de quartzo estão alinhados as falhas que limitam a Bacia de Irecê e as principais discontinuidades estruturais da Bacia (Misi et al., 2012) (Figura 5B). Análises de inclusão fluida realizadas nestes depósitos apresentam resultados similares (Kyle and Misi, 1997; Misi et al., 2004; Sanches et al., 2000), com temperaturas de homogeneização de inclusões em esfaleritas entre 140 e 200 °C, salinidades de 3-30 wt% NaCl eq. Estes dados são consistentes com fluidos originários de redução termoquímica da água do mar (Sanches et al., 2000). Em relação a idade de origem destes fluidos, dados isotópicos Pb-Pb em cristais de galena indicam que a mineralização ocorreu no Neoproterozóico, tendo uma fonte Paleoproterozóica, o que sugere a existência de um importante evento metalogenético no final do Proterozóico (Misi et al., 2004). Além disso, Klimchouk *et al.* (2016) sugeriu que a ascensão de fluidos hidrotermais que originou as cavernas TBV-TBR tenha ocorrido durante o Brasiliano ou durante o Jurássico, devido a ruptura do Pangea. Dessa maneira, estes fluidos também poderiam atingir as unidades carbonáticas da Formação Caboclo.

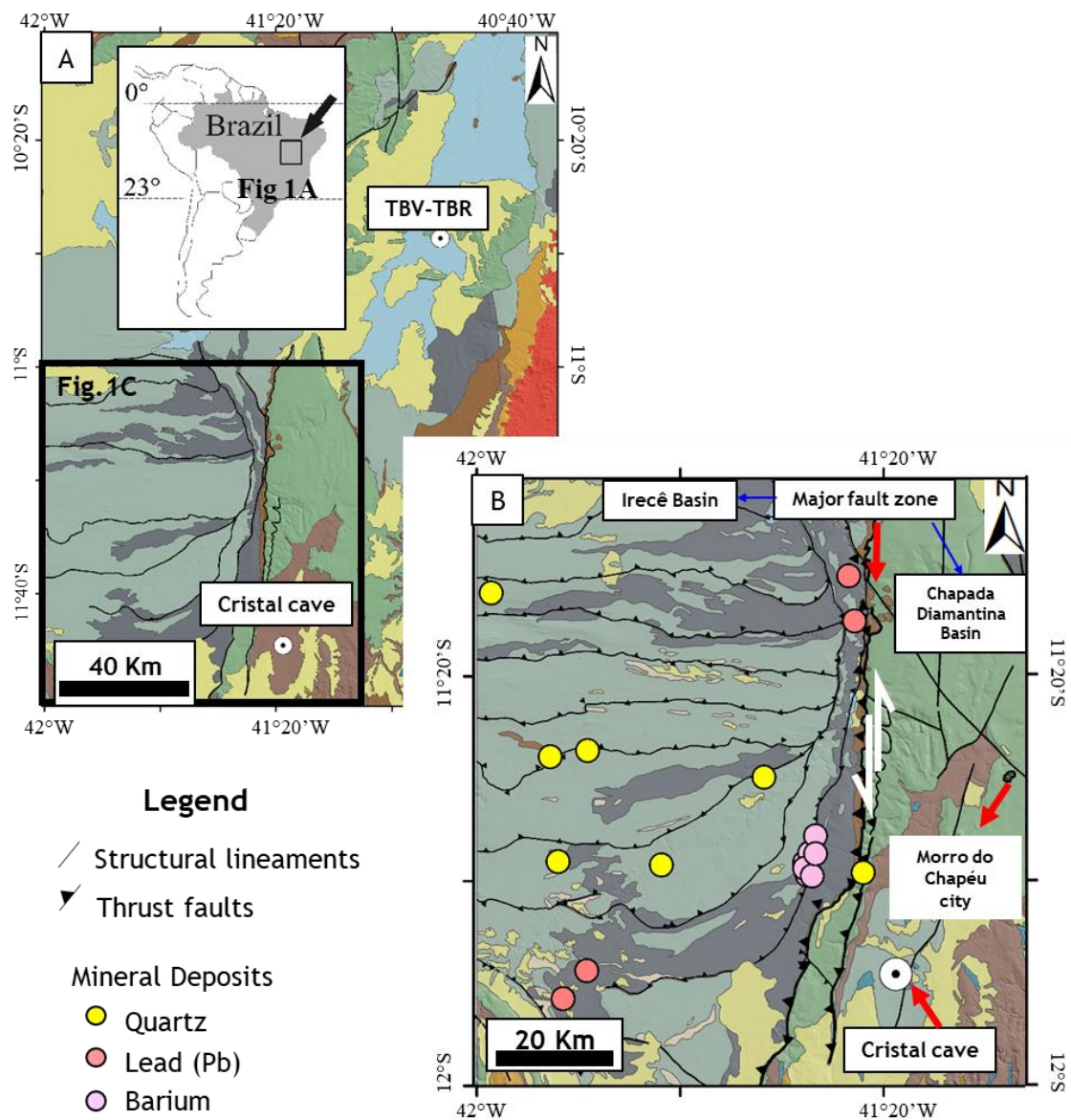


Figura 5– (A) Mapa geológico simplificado das bacias de Irecê e Chapada Diamantina extraídos do mapa geológico da Bahia (Souza et al., 2003), com as principais unidades geológicas, descontinuidades estruturais e localizações da gruta Cristal e das cavernas TBV-TBR; (B) mapa geológico detalhado (Sampaio et al., 2001) associado aos principais depósitos minerais hidrotermais (Misi et al., 2012). A localização da gruta Cristal está marcada no mapa e se situa próximo a zona de falha que separa as unidades Mesoproterozóicas das unidades Neoproterozóicas da Bacia de Irecê.

4. Resultados e Discussões

A análise faciológica, juntamente com a descrição de lâminas petrográficas e as análises mineralógicas de MEV-EDS e QEMSCAN permitiram estabelecer as relações entre o empilhamento estratigráfico, as diferentes fácies sedimentares e os processos de silicificação hidrotermal e carstificação para os carbonatos da Formação Caboclo aflorantes na gruta Cristal. Tais resultados são apresentados no artigo da seção 4.1 intitulado “*Hydrothermal silicification confined to stratigraphic layers: implications for carbonate reservoirs*” submetido a revista *Marine and Petroleum Geology*. A submissão foi realizada em 22/08/2020, a revista solicitou revisão (R1) em 18/09/2020, sendo a versão revisada (R1) enviada a revista em 16/10/2020. O artigo foi aprovado e aceito para a publicação em 13/11/2020. Nesta dissertação é apresentada a versão aprovada do artigo.

Além do exposto no Artigo foram conduzidas análises isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ nas rochas e preenchimentos carbonáticos, cujos resultados são apresentados e discutidos na seção 4.2. As descrições de fácies foram apresentados de forma simplificada no Artigo e, por isso, estão detalhada nos Apêndice 2 e Apêndice 3. Nestes, a sucessão estudada é detalhada em fácies sedimentares e associações de fácies definidas de acordo com processos genéticos.

1 **4.1. Artigo**

2 **Hydrothermal silicification confined to stratigraphic layers: implications for**
3 **carbonate reservoirs**

4
5 Victor H. P. Souza^{1,3*}, Francisco H. R. Bezerra², Lucieth C. Vieira³, Caroline L. Cazarin⁴,
6 José A. Brod⁵

7
8 1 – Petrobras, Avenida Henrique Valadares, 28, Rio de Janeiro, RJ, 20231-030, Brazil

9
10
11 2 - Department of Geology, Federal University of Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brazil

12
13 3 - Institute of Geosciences, University of Brasília, DF, Brazil

14
15 4 - Petrobras, Research and Development Center (CENPES), 21.941-915, Rio de Janeiro,
16 RJ, Brazil

17
18 5 - Faculty of Science and Technology – Federal University of Goiás (FCT - UFG), CEP:
19 74968755 Aparecida de Goiânia, GO, Brazil

20
21
22 *Corresponding author: victor_proenca@petrobras.com.br

23
24 **Abstract**

25 Hydrothermal silicification generates secondary porosity and permeability and could play
26 an important role in carbonate reservoirs. We investigated the Cristal Cave, which is
27 hosted in carbonate units of the Caboclo Formation, São Francisco Craton, Brazil, to
28 assess the role of sedimentary facies and stratigraphy in hydrothermal silicification. Our
29 results indicate that in the cave area, the carbonate units are composed of (1) ooidal
30 grainstones, (2) intraclastic grainstones and rudstones, (3) heterolites, (4) marls, (5)
31 stromatolites, (6) oncolithic-intraclastic grainstones and rudstones, and (7) hydraulic
32 breccias. QEMSCAN and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analyses show
33 that hydrothermal silicification is the most common diagenetic process in these rocks and
34 reveal a mineral paragenesis composed of quartz, chalcedony, K-feldspar, barite,

35 hyalophane (Ba-feldspar), talc, and chlorite. The marls (Unit 4) are impermeable rocks
36 that represent a maximum flooding surface and divide the sedimentary succession into a
37 bottom and an upper interval. They behaved as a sealing unit that prevented the upward
38 flow of silica, channeling hydrothermal silicification in the bottom stratigraphic interval.
39 Within the silicified interval, units 1, 2, and 3 show great differences in the degree of
40 silicification since the ooidal grainstones (Unit 1) concentrated the hydrothermal fluids,
41 reaching the highest degree of silicification in the stratigraphic column. We conclude that
42 the stratigraphic framework can control the vertical distribution of hydrothermal fluids
43 and the development of layer-parallel fluid flow conduits. The Cristal cave serves as an
44 analog, which could contribute to the understanding of silicified carbonate reservoirs.

45

46 Keywords: Hydrothermal silicification, silicified reservoir, porosity, permeability, fluid
47 flow, Brazil

48

49 **1. Introduction**

50 Silicification is an essential diagenetic process in sedimentary basins, in which Si-rich
51 fluids modify the texture, mineralogy, and petrophysical properties of the host rock
52 (Hesse, 1989). However, most of this silica is related to early diagenesis (Bustillo, 2010),
53 and only a few studies have focused on the mesogenetic origin of this process. It follows
54 that the difference between early and late silicification is important since the performance
55 of some hydrocarbon reservoirs can be strongly impacted by silica hydrothermal
56 precipitation (Davies and Smith, 2006b; Fu et al., 2017; Girard and San Miguel, 2017;
57 Lima et al., 2020; Packard et al., 2001; You et al., 2018).

58

59 The existing literature had not reported in detail hydrothermal silicification in oil and gas
60 carbonate reservoirs. Therefore, only a few publications addressed this process, usually
61 considering silicification as dependent on hydrothermal dolomitization, such as the
62 reservoirs from the Parkland field in Canada (Packard et al., 2001). This scenario has
63 changed with the hydrocarbon discoveries in the carbonate units of the Tarim basin in
64 China (Dong et al., 2018; Wu et al., 2007; You et al., 2018), and in presalt both in Kwanza
65 Basin offshore West Africa (Girard and San Miguel, 2017; Poros et al., 2017) and Campos
66 Basin offshore Brazil (De Luca et al., 2017; Lima et al., 2020). These discoveries have
67 motivated intense exploration efforts and represent expressive onshore resources in Tarim
68 Basin (Zhu et al., 2017) and giant offshore oil fields in the presalt reservoirs (Zhang et
69 al., 2019). Such carbonates are strongly heterogeneous. They include high permeability
70 silicified rocks, where the productive layers occur, and low permeability silicified rocks
71 with very low production (Poros et al., 2017; You et al., 2018). In addition, these silicified
72 carbonate layers are related to hydrothermal silica precipitation (Girard and San Miguel,
73 2017; Poros et al., 2017). Consequently, identifying field analogs and the comprehension
74 of these hydrothermal fluids, structural and stratigraphic pathways, is an excellent
75 practical knowledge for predicting and characterizing carbonate reservoir quality.

76

77 The controls on the ascent and migration of hydrothermal fluids have long been attributed
78 to structural discontinuities, which influence upward flow (Ford and Williams, 2007;
79 Klimchouk and Ford, 2000; Palmer, 2007). In addition to fault and fracture controls, the
80 role of stratigraphy and its influence on the lateral migration of hydrothermal fluids have
81 been emphasized in some studies, indicating that impermeable beds can prevent upward
82 fluid flow (Cazarin et al., 2019; Packard et al., 2001). Additionally, differences in
83 lithologies can channelize hydrothermal fluids (Klimchouk, 2012; You et al., 2018; Zhou

84 et al., 2014). Despite the increasing recognition that stratigraphy influences hydrothermal
85 fluid migration, the relationship between hydrothermal silicification and the critical
86 changes related to cementation and the effects of dissolution produced by these fluids in
87 carbonate rocks is still poorly studied (Bustillo, 2010; Hesse, 1989; Maliva and Siever,
88 1989).

89

90 The study of carbonate reservoirs indicates that hydrothermal silicification affects
91 selected layers. Hydrothermal silicification associated with dolomitization was detected
92 in the hydrothermal structurally controlled (HTD) gas-condensate reservoirs of the
93 Parkland field in the Late Devonian Wabamun Group in Canada. In this reservoir, the
94 migration of Si-rich fluids, associated with dolomitization or not, was affected by the
95 presence of shales and aquitards. In addition, the lateral migration of these fluids was
96 favored by a permeable sandstone aquifer, contributing to the large lateral extent of the
97 hydrothermal system (Davies and Smith, 2006a; Packard et al., 2001). Chert bed
98 reservoirs in the Tarim Basin in China were also formed due to the upward flow of Si-
99 rich fluids (Dong et al., 2018; Fu et al., 2017; You et al., 2018; Zhou et al., 2014), which
100 promoted the formation of dissolved pores and cavities and enlarged dissolved fractures
101 (Fu et al., 2017). In these reservoirs, pellet carbonates and dolomitized beds are less
102 silicified than other layers, suggesting stratigraphic and early diagenetic control of lateral
103 fluid migration (You et al., 2018). Evidence of facilogic and stratigraphic controls on
104 hydrothermal silicification was also reported in presalt reservoirs of the Campos Basin,
105 where laminites and ooidal stevensitic sandstones are rarely silicified (Lima and De Ros,
106 2019). In this case, hydrothermal silicification concentrates on the stratigraphic rift-sag
107 transition that hosts the oil reservoirs (Herlinger et al., 2017). Therefore, despite the
108 increasing number of studies on hydrothermal silicification channelized in a few layers,

109 the understanding of this process and its influence on reservoir quality is still a matter of
110 debate.

111 Our study analyzes the carbonates from the Cristal cave in northeastern Brazil and
112 provides a detailed stratigraphic framework and petrographic and mineralogical analyses,
113 which constrain the hydrothermal origin of silica. Our study contributes to the
114 understanding of the interplay among stratigraphy, hydrothermal silicification, and
115 karstification, which can be applied to reservoir models. The results show that lithologic
116 differences can prevent upward fluid flow and channelize hydrothermal fluids,
117 controlling the lateral distribution of silicification and possibly karstification.

118

119 **2. Geological setting of the Cristal Cave and the Cabloco Formation**

120 *2.1. Simplified geology of the Cabloco Formation*

121

122 The Cristal cave is 6.7 km long and is located close to a major fault zone that separates
123 Neoproterozoic carbonate units in the Irecê Basin from the Mesoproterozoic units of the
124 Caboclo and Morro do Chapéu formations (Berbert-Born and Horta, 1995) (Figure 1).
125 This cave is hosted in the carbonates of the Caboclo Formation (Espinhaço Supergroup),
126 Chapada Diamantina Basin, in the eastern part of the São Francisco Craton (Figure 1).
127 This craton was part of a major cratonic mass with the Congo craton, forming the
128 Paleoproterozoic Congo-São Francisco paleoplate (Alkmim and Martins-Neto, 2012;
129 Chemale Jr. et al., 1993). The breakup of this landmass during the Late Jurassic-Early
130 Cretaceous led to the formation of the South Atlantic Ocean (Trompette et al., 1992). In
131 the period between its amalgamation and breakup, the Espinhaço Supergroup was formed
132 in an intracontinental rift-sag basin (1.8-0.9 Ga) (Alkmim and Martins-Neto, 2012;
133 Chemale Jr. et al., 1993). The rocks of the Espinhaço Supergroup overlap with the

134 Neoproterozoic rocks of the Una Group (Bebedouro and Salitre formations), whose limits
135 are marked by ductile shear zones, faults and an angular unconformity (Bizzi et al., 2003).

136 The study area is located in the Mesoproterozoic units, close to a major fault zone that
137 marks the boundary with the Salitre Formation (Figure 1B).

138

139 The São Francisco craton is surrounded by several fold belts created during the
140 Brazilian/Pan-African orogeny that affected the eastern part of South America and Africa
141 from 740 to 560 Ma (De Brito Neves et al., 2014). Nevertheless, the sedimentary basins
142 in the central part of the Chapada Diamantina were not significantly affected by ductile
143 deformation compared to the fold belts (De Brito Neves et al., 2014; Süssenberger et al.,
144 2014).

145

146 The Espinhaço Supergroup is divided into three megasequences, defined according to the
147 different rift-sag phases (Chemale Jr. et al., 1993; Guadagnin et al., 2015). The uppermost
148 sequence composes a sag phase, where fine sandstones, argillites, and carbonates from
149 the Caboclo Formation were deposited in a shallow marine system overlain by fluvial and
150 shoreface sandstones with tidal influence from the Morro do Chapéu Formation (de Souza
151 et al., 2019). Although the Caboclo Formation is a 400 m-thick sedimentary succession,
152 consisting mostly of siliciclastic rocks (Rocha, 1998), layers of carbonate units occur
153 amid this unit (Rocha, 1998; Rocha et al., 1990; Souza and Souza Jr, 1992; Srivastava,
154 1989; Srivastava and Rocha, 1999). The most significant carbonate exposure was
155 described by (Srivastava and Rocha, 1999) in the Cristal cave area, where it is 50 m thick.
156 The carbonate units comprise algal laminites, oncoliths, stromatolites (columnar,
157 stratiform, and noncolumnar), intraclastic calcarenites, calcilutites, and silexites
158 deposited in a supra- to subtidal depositional system. The stromatolites of the Caboclo

159 Formation yield minimum depositional Pb-Pb ages of 1140 ± 140 Ma (Babinski et al.,
160 1993).

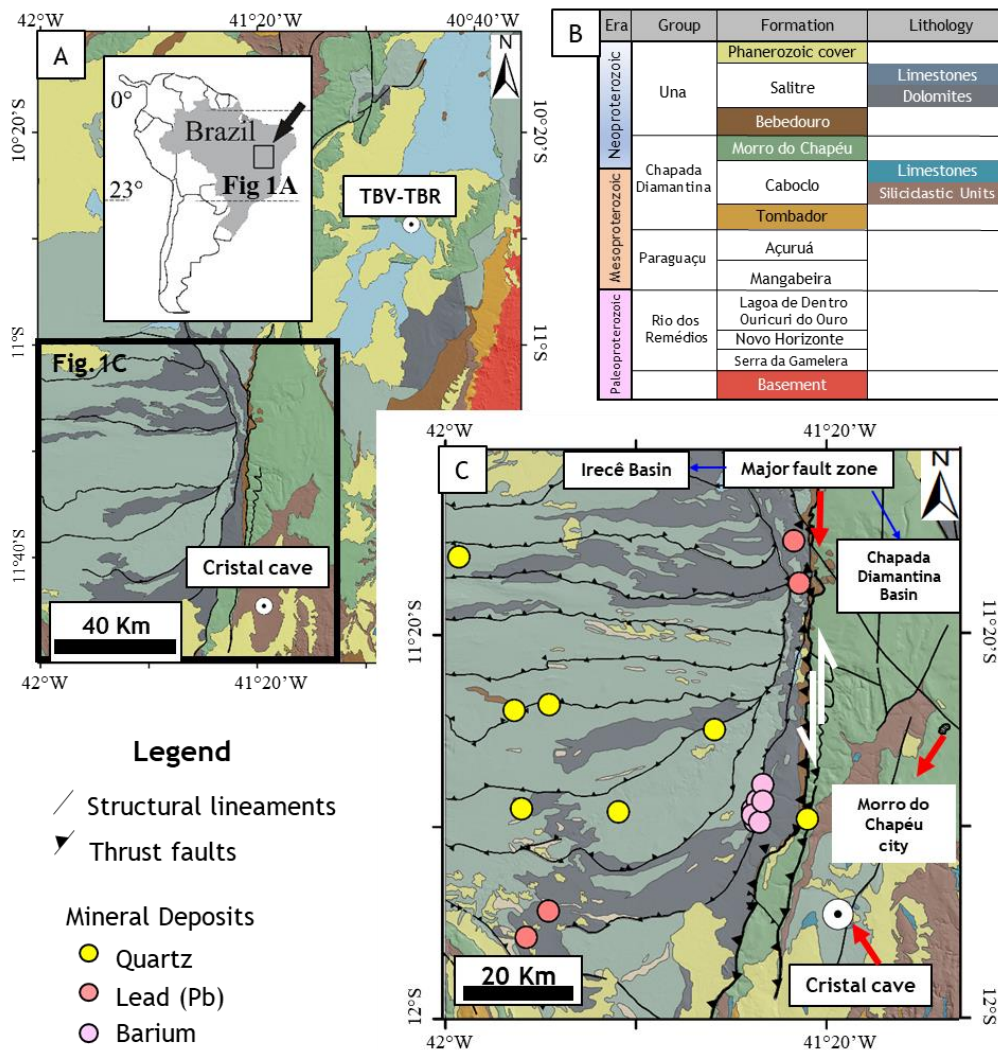
161 *2.2. Hydrothermal deposits and karst in the São Francisco Craton*

162 Several sites of hypogene caves have been recognized in the Salitre Formation, in
163 particular the caves in the northern part of the craton, which includes the most extensive
164 caves in South America: the Toca da Boa Vista (TBV) and Toca da Barriguda (TBR)
165 caves (Auler, 1999; Auler et al., 2017; Auler and Smart, 2003) (Figure 1A). The formation
166 mechanisms of these caves have been described as the result of shallow hypogene
167 processes within a laterally flowing aquifer (Auler and Smart, 2003) and attributed to an
168 origin related to ascending fluids from a deep-seated source (Klimchouk et al., 2016).
169 Additionally, fracture corridors along superposed fold hinges were used as the main
170 pathways for ascending fluid (Ennes-Silva et al., 2016), which were concentrated
171 underneath an impermeable layer that prevented fluid ascent and controlled the
172 development of subhorizontal cave passages (Cazarin et al., 2019). Furthermore, the
173 TBV-TBR caves contain veins associated with hydrothermal fluids and with a mineral
174 paragenesis comprising apatite, K-feldspar, calcite, iron oxides/hydroxides, barite, and
175 minor amounts of monticellite and diopside (Cazarin et al., 2019).

176

177 Hydrothermal mineral assemblages have also been identified in the Irecê basin and
178 surrounding areas, including the Caboclo Formation. The Mississippi Valley-type ore
179 deposits (MVT), which consist of sphalerite, galena, barite, and minor amounts of
180 fluorite, are aligned with the faults that bound the Irecê Basin (Misi et al., 2012) (Figure
181 1B). Fluid inclusion analysis in the sphalerites hosted in the Salitre Formation reveals
182 similar temperatures (Kyle and Misi, 1997; Misi et al., 2004; Sanches et al., 2000). The
183 homogenization temperatures range from 140 to 200 °C, and the salinities are 3-10 wt%

184 NaCl eq. (Kyle and Misi, 1997), whereas the maximum homogenization temperature is
 185 185 °C, and the salinity is 24-30 wt% NaCl eq. (Sanches et al., 2000). These data are
 186 consistent with a sulfide origin related to the thermochemical reduction of seawater sulfur
 187 (Sanches et al., 2000). Moreover, Pb-Pb isotope data in galena crystals indicate that
 188 mineralization occurred in the Neoproterozoic with a Paleoproterozoic source, suggesting
 189 an essential metallogenic event at the end of the Proterozoic (Misi et al., 2004).



190
 191 Figure 1 – (A) Simplified geological map of Chapada Diamantina and Irecê basins from
 192 the State of Bahia geological map (Souza et al., 2003), with the main geological units,
 193 faults and the locations of giant hypogenic TBV-TBR caves and Cristal cave; (B)
 194 Stratigraphic chart modified from Guadagnin et al. (2015) and de Souza et al. (2019); (C)
 195 detailed geological map (Sampaio et al., 2001) associated to the main hydrothermal
 196 mineral deposits from Misi et al. (2012). The location of the Cristal cave is marked by
 197 red dot close to the major fault zone that bounds Meso- and Neoproterozoic units.
 198

199

200

201

202 **3. Methods**

203 The stratigraphy of the carbonates that host the Crystal cave is described close to entrance
204 1, since it presents the most vertical continuous exposure. The lower 18 meters are inside
205 the cave, while the uppermost succession is in the surrounding cliff. The main
206 stratigraphic levels can be easily recognized at other sites inside the cave. Our study is
207 also supported by the maps produced by the Brazilian Geological Survey since 1998
208 (Figure 2A).

209

210 Spectral gamma-ray logs were measured in the outcrop to better identify sedimentary and
211 stratigraphic variations. We used a portable differential gamma-ray spectrometer
212 (Scintrex GRS-500). The detector contained a NaI (TI) crystal and a high-stability
213 photomultiplier tube. The counts were taken parallel to bedding at a 40 cm sample spacing
214 and a 300 s count rate. The associated sedimentary logs were recorded at approximately
215 30 cm vertical resolution.

216

217 In this study, 132 samples were manually collected from the stratigraphic succession in
218 the Cristal cave, and 81 standard-thickness thin sections were prepared. The petrographic
219 analyses followed the Dunham (1962) carbonate classification, while the porosity
220 description was done according to the Choquette and Pray (1970) classification. Alizarin
221 red-S and hydrochloric acid were applied to representative samples to identify the
222 carbonate minerals as outlined by (Dickson, 1966). All thin sections were described with
223 parallel (//P) and crossed (XP) polarizers. Moreover, petrographic mosaics were
224 generated using a Zeiss Imager M2m microscope at Petrobras Research Center

225 (CENPES), which supported a semiquantitative analysis from a visual estimate to
226 evaluate the amount of quartz and chalcedony in each sample.

227

228 In this study, we refer to Choquette and Pray's three distinct diagenetic stages (1970).
229 Eodiagenesis corresponds to the processes that occur at the surface or near-surface, where
230 diagenesis is controlled by the depositional environment settings. Mesodiagenesis refers
231 to the processes during burial until the first steps of low-grade metamorphism; and
232 telodiagenesis corresponds to the processes that occur after uplift and exposure of rocks
233 that have already been buried.

234

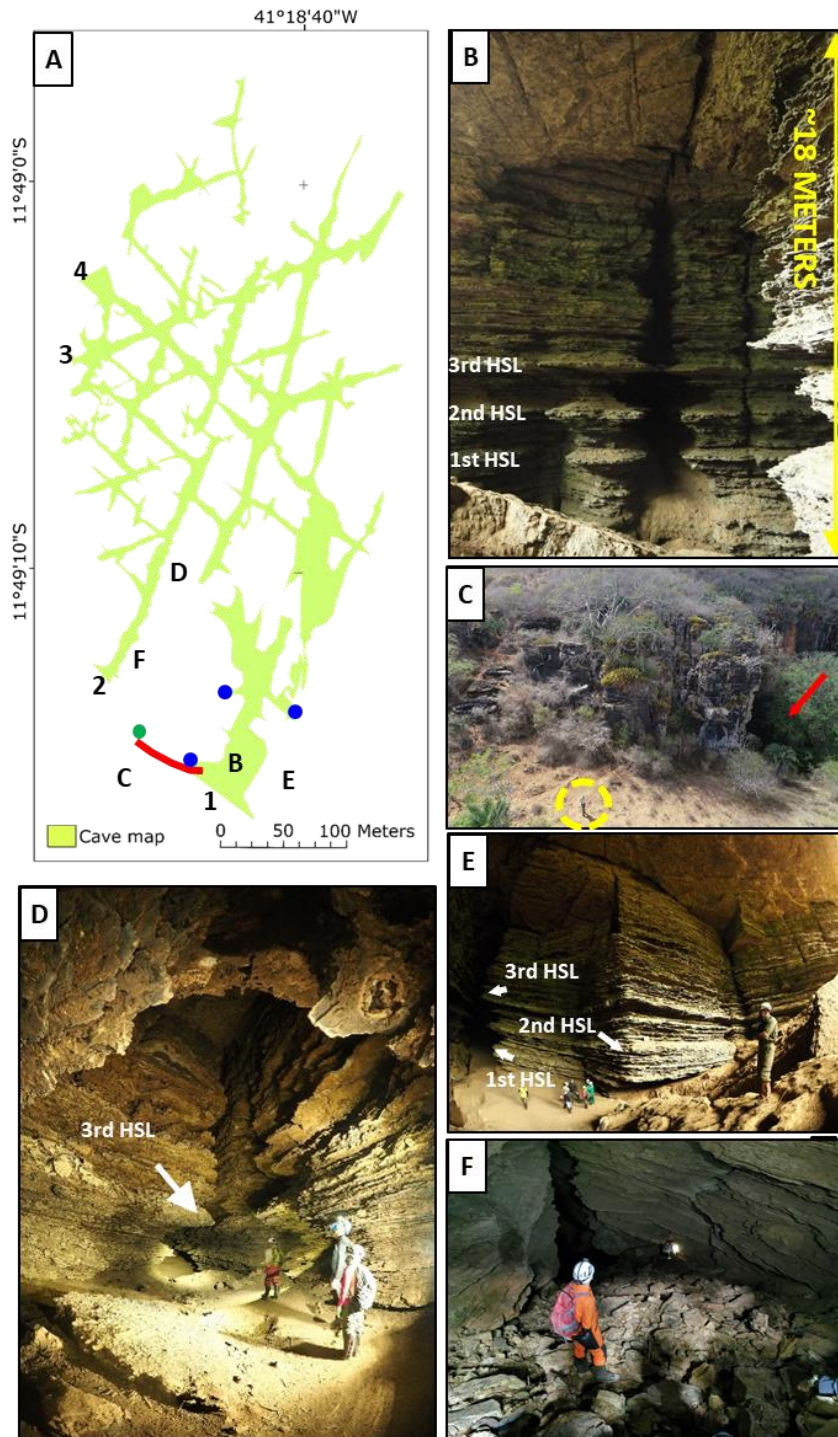
235 Further, selected samples were studied by scanning electron microscopy with secondary
236 electrons (SEM) at the Regional Center for Technological Development and Innovation
237 (CRTI) of the Federal University of Goiás (UFG). The main goal was to investigate the
238 textures and mineralogy probably related to hydrothermal systems. The SEM analyses
239 were performed using a JSM-IT300 JEOL electron microscope equipped with an
240 OXFORD Instruments X-MaxN energy dispersive spectrometry (EDS) detector. Samples
241 were analyzed uncoated and unpolished under low vacuum conditions at 15 KV.
242 Backscattered electron (BSE) images with the support of energy dispersive spectrometry
243 (EDS) resulted in elemental maps and the recognition of mineral phases. Moreover,
244 automated mineralogical distribution maps of six representative thin sections were
245 constructed using QEMSCAN 650 (FEI) equipment with two coupled EDS/Bruker
246 detectors at the Petrobras Research Center (CENPES).

247

248 **4. Results**

249 *4.1. Facies (sedimentary units) in the Cristal cave*

250 The stratigraphic succession was described preferentially along the Cristal cave entrance
251 I and the surrounding cliff. The lower portion was within the cave, while the upper one
252 outcropped in the cliff (Figure 2A, B, C). Since this work is focused not only on
253 sedimentological and stratigraphic aspects but also on their relationship to hydrothermal
254 silicification, the facies are grouped according to their compositional and textural
255 features, resulting in sedimentary units instead of a facies association genetic
256 classification. This exposure also exhibits three highly silicified layers (HSLs), which are
257 discussed in the text.
258



259

260 Figure 2 - Map and photos of the Cristal cave: (A) – Cave map based on a Brazilian Geological Survey
 261 study (modified from Berbert-Born and Horta, 1995). The numbers 1, 2, 3, and 4 marked on the map are
 262 Cristal cave entrances and the letters B, C, D, and E on map A show photo locations. Redline in picture A
 263 marks the site where the stratigraphic succession was described. Blue circles show the locations where
 264 hydraulic breccias and/or veins have been found and green circle shows position of hydraulic breccia
 265 presented in Figure 3L; (B) Photos of the north wall at the Cristal cave entrance I showing the three highly
 266 silicified layers (1st, 2nd, and 3rd HSLs); (C) aerial photography of the cliff where the upper portion of
 267 stratigraphic section was described. Red arrow points to the Cristal cave entrance I and yellow circle to
 268 man 1.9 m tall; (D) shows the 3rd HSL within the cave; (E) shows the three HSLs at the south wall of
 269 entrance I; (F) is a photo at entrance II showing that the cave has passages below the entrance level. Note
 270 in photos (D) and (E) how Cristal cave is continuous along the same stratigraphic level. This feature is
 271 consistent in all the cave extension.

272

273 The sedimentary carbonate succession from the Caboclo Formation that outcrops in the
274 Cristal cave comprises the following sedimentary units: (1) ooidal grainstones, (2)
275 intraclastic grainstones and rudstones, (3) heterolites, (4) marl, (5) stromatolites, (6)
276 oncolithic-intraclastic grainstones and rudstones, and (7) fault-related hydraulic breccias
277 and veins.

278

279 Ooliths typify ooidal grainstones (Go, Unit 1) with tabular cross-stratification, wave
280 ripples, complex cross-stratification, sub- and supercritical cross-stratification, and
281 slightly horizontal lamination. The rocks of this unit are a few centimeters to 1 m thick,
282 with slight lamination and tabular cross-stratification (Figure 3A). They are composed of
283 spherical ooids and smaller numbers of oncoliths and intraclastic grains. The rock grain
284 sizes range from 0.2 to 0.5 mm, and the sorting varies from well to very well sorted
285 (Figure 4A, B). In the gamma-ray logs, ooidal grainstones exhibit the lowest radioactivity
286 values, which is compatible with the low contents of siliciclastic sediments and organic
287 matter found in these rocks. The diagenesis of these rocks involved total dolomitization
288 of grains, the formation of a small dolomite fringe, and partial to total silicification. The
289 grains exhibit point to planar contacts with no further evidence of mechanical compaction.

290

291 Intraclastic grainstone and rudstone (GRi, Unit 2) deposits are massive, slightly laminated
292 due to thin heterolithic bedding intercalations (Figure 3B, C), are a few centimeters to 1
293 m thick and commonly have granules at the bases of sets. They are composed of carbonate
294 intraclasts (mainly mudstones) (Figure 4C, D) and smaller numbers of fine K-feldspar
295 grains; their sorting ranges from poor to moderate, and the grain sizes vary from very fine
296 to pebbles. This unit is a common facies in the bottom interval, interbedded with

297 heterolites and ooidal grainstones. The rocks of Unit 2 exhibit grains recrystallized to
298 dolomite and cementation by blocky dolomite. They are also affected by moderate
299 silicification, which results in microcrystalline quartz, quartz, and chalcedony cementing
300 or replacing carbonate grains.

301

302 Heterolites (Ht, Unit 3) form layers 10-50 cm thick and are usually interbedded with the
303 rocks from Unit 2 or Unit 6 (Figure 3D, E). Heterolites with teepees are a typical
304 sedimentary structure in the upper interval (Figure 3E), indicating subaerial exposure.
305 Heterolithic microfabric is the result of intercalations between thin millimetric layers of
306 mudstones or carbonate fans with intraclasts/oncoliths (Figure 4E, F). No significant
307 porosity is observed in the heterolites.

308

309 Marls (M, Unit 4) occur in the middle part of the stratigraphic section and exhibit high
310 radioactivity values in the gamma-ray logs. The marls can be easily mapped along the
311 outcrop and immediately above the Cristal cave (Figure 3F). They are typically fissile
312 rocks (Figure 3G) with millimetric layers of micrite that interfinger with fine and very
313 fine siliciclastic grains of K-feldspar and quartz (Figure 4G, H). No porosity can be
314 recognized in the thin sections, and a few very thin and discontinuous veinlets of dolomite
315 occur in this facies.

316

317 Stromatolites (St, Unit 5) are subordinate facies in this sedimentary succession and occur
318 only in a few beds. Their morphology varies from columns 10 cm high and 5 cm wide to
319 domes 12 cm high and 12 cm wide. They formed through microbially mediated trapping
320 and binding of sediment, which resulted in laminated rocks with intercalations between
321 millimetric layers of pelloids and extrabasinal grains, mainly K-feldspar and quartz. This

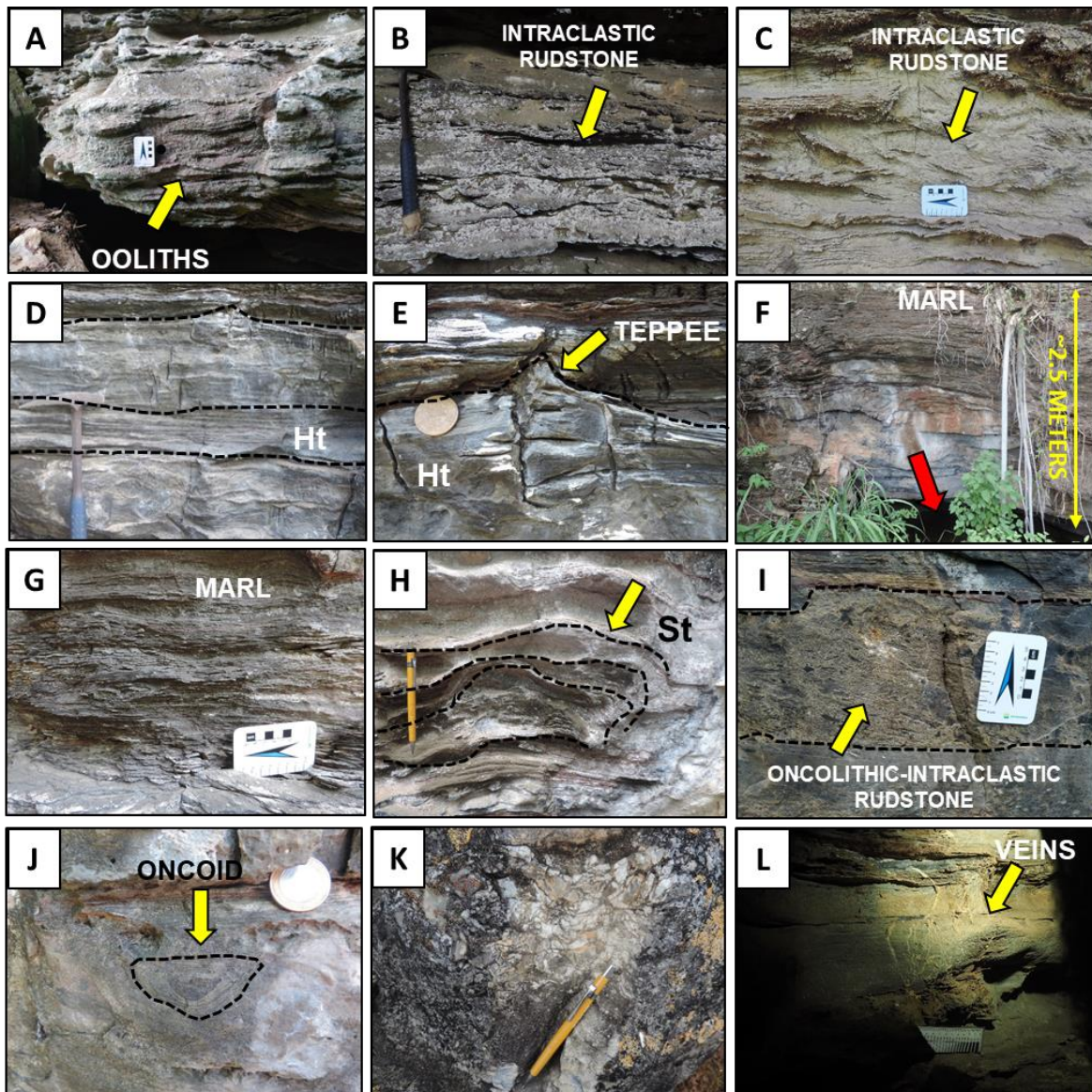
322 facies can have domical or columnar geometries (Figure 3H) and can occur as mounds. Its
323 constituents are dolomitized, which is the primary diagenetic process that affects this
324 facies. No significant porosity is recognized, except for rare vugular pores filled with
325 blocky dolomite and quartz.

326

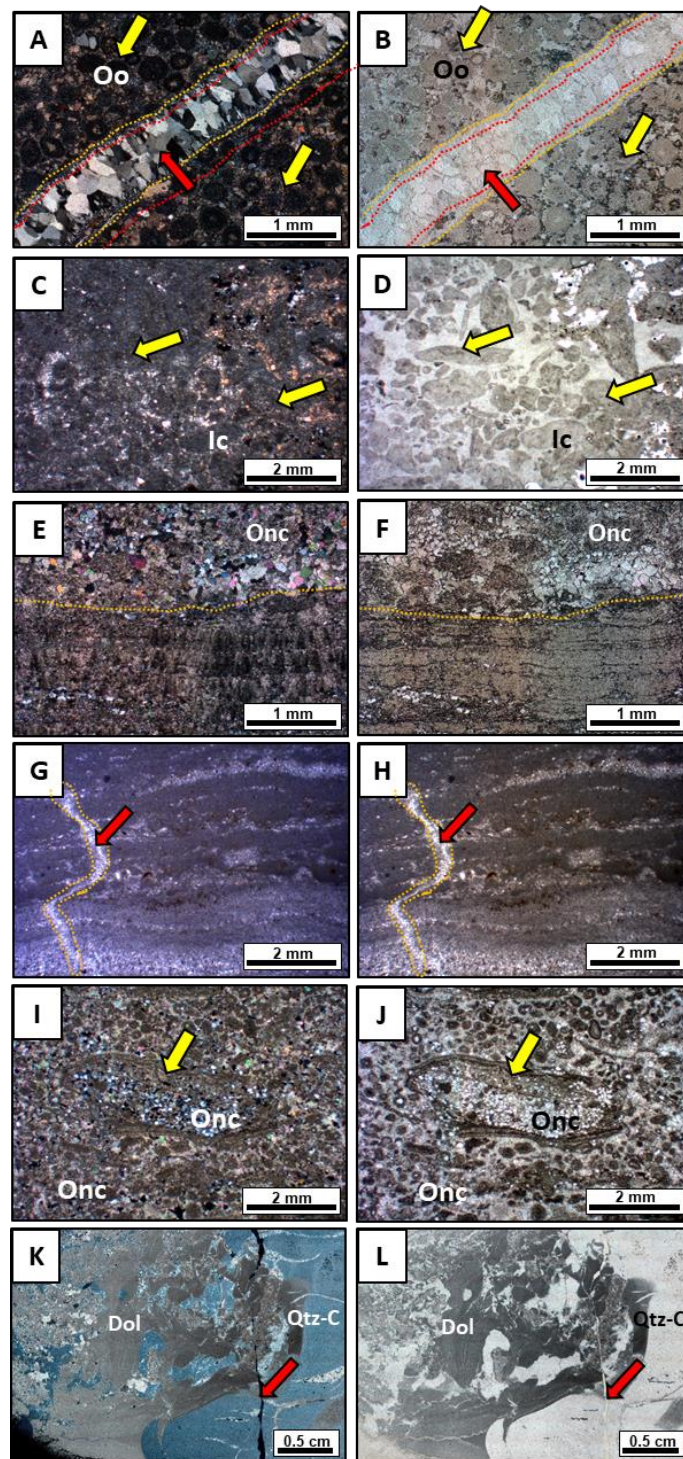
327 Oncolithic-intraclastic grainstones and rudstones (GRo, Unit 6) are mainly composed of
328 oncoliths, laminite intraclasts, and smaller numbers of fine K-feldspar grains. These
329 deposits occur as thin layers (10-60 cm thick) interbedded with heterolites (Figure 3I, J).
330 The rocks are poorly to moderately sorted, and their grain size ranges from oncoids with
331 diameters of 0.1 mm to large mudstone fragments with diameters of 10 cm. The oncoids
332 normally grow enveloping the K-feldspar grains, smaller carbonate grains, calcite grains,
333 or intraclasts (Figure 4I, J).

334

335 Hydraulic breccias are found close to faults and fractures (Figure 2A) and can be
336 classified as mosaic breccias according to Woodcock and Mort (2008) criteria. They are
337 composed of about 60-70% of carbonates and silicified carbonate angular fragments
338 ranging in size from a few millimeters to 3-4 cm (Figure 3K). The brecciation was
339 generated by siliceous fluids, producing quartz and spherulitic chalcedony types of
340 cement (Figure 4K, L). These silica minerals are associated with barite, hyalophane (Ba-
341 feldspar), iron oxide/hydroxide, Ti-oxides, and minor amounts of apatite and zircon,
342 according to petrographic and MEV-EDS analyses. The presence of both silicified
343 fragments and silica cement indicates multiple phases of silicification. Planar veins and
344 veinlets, ranging in size from 0.2 mm to 3 mm, mainly composed of silica (quartz or
345 chalcedony), cross-cut the other sedimentary units. These veins concentrate in cave
346 passages, where fractured zones are frequent (Figure 3L, located in Fig. 2A).



348
 349 Figure 3 - Outcrop images of the sedimentary units of Caboclo Formation that outcrop in the Cristal cave.
 350 (A) ooidal grainstones with tabular cross-stratification (yellow arrow); (B) intraclastic grainstones and
 351 rudstones interbedded with very thin silicified layers; (C) detailed image of intraclastic rudstone showing
 352 angular laminites intraclasts; (D) tabular layers showing the intercalation among heterolites and oncolithic-
 353 intraclastic grainstones and rudstones; (E) detailed image of the heterolite with teppee structure; (F) marl
 354 bed close to the Cristal cave entrance IV; (G) detailed image of marl layer; (I) detailed image of oncolithic-
 355 intraclastic grainstones and rudstones; (H) domic stromatolite; (J) general aspect of a 5 cm oncoïd, which
 356 is a usual facies in the upper interval; (K) macroscopic texture of hydraulic breccia; (L) carbonate veins
 357 close to the entrance of passage I.
 358



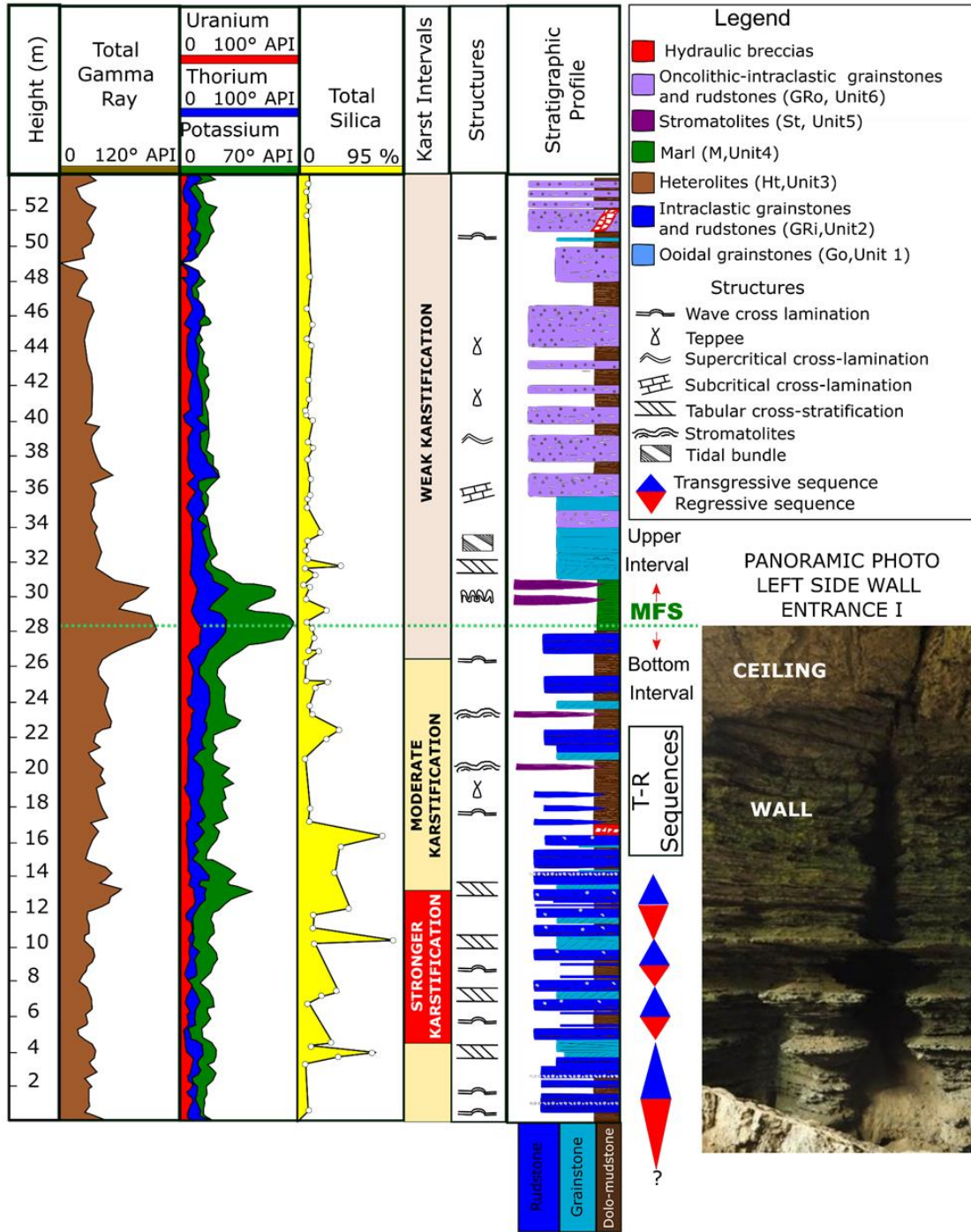
359

360 Figure 4 - Sedimentary units at thin-section scale: (A) parallel lights and (B) crossed nicols images of ooidal
 361 silicified grainstones (Oo) from CR-3 sample cut by a quartz vein (red arrow); (C) parallel lights and (D)
 362 crossed nicols images of rounded carbonate intraclasts (Ic) of CR-77 sample with quartz replacing
 363 carbonate and filling interparticle pores; (E) parallel lights and (F) crossed nicols images showing
 364 heterolites (Het) of CR-12 sample, represented in this case by the alternation of carbonate fans and
 365 oncolithic millimetric layers; (G) parallel lights and (H) crossed nicols images of marls of CR-24 sample
 366 composed of the intercalation of extrabasin grains (quartz or K-feldspar) and micrite; (I) parallel lights and
 367 (J) crossed nicols images of oncoid (Onc) of CR-36 with irregular laminations enveloping quartz and k-
 368 feldspar grains. Thin dolomite vein also cross-cuts this sample (red arrow); (K) parallel lights and (L)
 369 crossed nicols images of hydraulic breccia from CRC 1.3 showing dolomite clasts (Dol) microcrystalline
 370 quartz cement (Qtz-C), also cut by small veinlets of quartz and fractures (red arrow). Key: Dol: dolomite;
 371 F: carbonate fan; Oo: ooid; Onc: oncoid; Qtz-C: microcrystalline quartz.

372 4.2. *Stratigraphic framework*

373 The rocks in the Cristal cave and surroundings are represented by 54 m thick,
374 continuous carbonate layers. We performed a stratigraphic description, measured gamma-
375 ray logs, and analyzed the petrography, which allowed us to generate the results in Figure
376 5. In depositional sequences hierarchization, variations in base level determine
377 sedimentary preservation and the possibility that these sequences can be observed in
378 multiple scales (Catuneanu, 2006). Low-frequency sequences represent long-term
379 depositional trends, while high-frequency sequences express base-level variations within
380 lower frequency sequences in shorter time duration, i.e., in a higher frequency. In the
381 rocks of Cristal cave, the low-frequency sequence is represented by two 20-30 m
382 hemisequences: a transgressive one at the bottom (bottom interval) and another regressive
383 at the upper part of the succession (upper interval) (Figure 5). A flooding surface, marked
384 by high gamma-ray values and a marl bed, divides these surfaces (Unit 4). The high-
385 frequency sequences comprehend transgressive-regressive cycles (T-R sequences, Embry
386 and Johannessen, 1992), which are approximately 3 to 7 m thick, represented by
387 Karagodin triangles (Karagodin, 1975) in Figure 5.

388



389
 390
 391
 392
 393
 394
 395
 396
 397
 398
 399

Figure 5 - Stratigraphic profile of carbonate units of the Caboclo Formation in the Cristal cave. Columns represent depth, gamma-ray logs, spectral gamma-ray logs (Uranium, Thorium, and potassium), silica average logs based on visual estimation on thin sections, intensity karstification intervals, sedimentary structures, and facies profile. Green dashed line marks the maximum flooding surface on this sedimentary succession, which allows the division into a bottom and an upper interval. This information is compared to the T-R sequences, where ooidal grainstones represent a higher sea level and heterolites a lower sea level, and to the wall cave image, where ooidal grainstones layers stand out in the outcrop due to its higher silicification and resistance to weathering. Key: 1st HSL, 2nd HSL, and 3rd HSL are the 1st, 2nd, and 3rd high silicified layers, respectively.

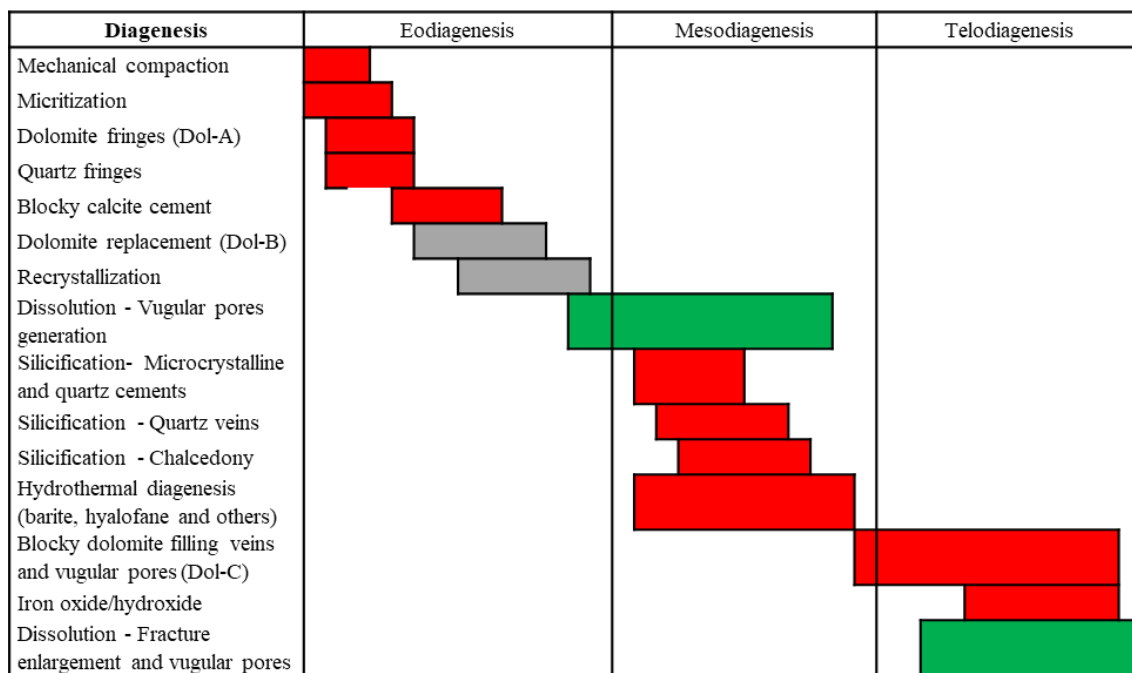
400 These high-frequency T-R sequences are well-marked in the bottom interval. The
401 transgressive hemicycle comprises thickening-upward deposits that evolve from
402 heterolites (Ht, Unit 3) to intraclastic grainstones and rudstones (GRi, Unit 2) and ooidal
403 grainstones (Go, Unit 1), while the regressive hemicycle has the same sedimentary
404 succession but evolves from ooidal grainstones (Go, Unit 1) to intraclastic grainstones
405 and rudstones (GRi, Unit 2) and heterolites (Ht, Unit 3). Such a stacking pattern has also
406 been described by Tucker and Wright (1990) in tidal-influenced carbonate ramps, where
407 ooidal grainstones are formed in an intertidal system and heterolites are formed in an
408 intertidal/supratidal environment. In the upper interval, high-frequency sequences
409 comprise the intercalation between oncolithic-intraclastic grainstones and rudstones
410 (GRo, Unit 6) deposited in transgressive hemicycles and heterolites (Ht, Unit 3) formed
411 during regressive ones.

412

413 *4.3. Diagenetic Evolution*

414 The carbonate rocks of the Caboclo Formation that outcrops in the Cristal cave were
415 affected by several diagenetic processes, including compaction, micritization,
416 cementation, replacement, recrystallization, and dissolution. Figure 6 illustrates the
417 diagenetic processes involved in the alteration of these carbonates related to the
418 diagenetic environment. The recrystallization of calcite to dolomite took place before
419 silicification and affected carbonate grains, such as ooids, oncoids, and intraclasts.
420 However, it is still possible to recognize the grains original internal structures in most of
421 the samples. Some grains are surrounded by equigranular and isotopic fringes of dolomite
422 crystals (Figure 7A, B) and, more rarely, prismatic fringes of quartz.

423



424
425
426
427
428

Figure 6 - Simplified paragenetic evolution of diagenetic phases of the carbonate units of the Cristal cave based on petrographic studies. Green bars represent porosity generation, red represents porosity obliteration, and gray, the processes with an unknown effect on porosity.

429

430 The formation of dolomite fringes (Dol-A) and minor amounts of quartz fringes was
431 followed by partial cementation by blocky dolomite (Dol-B), filling interparticle, vugular,
432 and fracture porosity (Figure 7C, D). These blocky dolomite crystals (Dol-B) are
433 inequigranular and vary in size from fine to coarse crystals. They support the carbonate
434 framework so that the particles have rare punctual contacts. However, although there is
435 only light physical compaction, some stylolites also suggest the existence of chemical
436 compaction in these rocks.

437

438 Siliceous mineral phases occur as microcrystalline quartz, quartz, and chalcedony. These
439 phases affected the carbonate fabric in different ways: (i) filling vugular, inter- and
440 intraparticle pores as a cement; (ii) replacing carbonate grains; and (iii) replacing previous
441 diagenetic constituents in the veins and as a cement in the hydraulic breccias. These
442 siliceous minerals form a hydrothermal mineral paragenetic association with barite

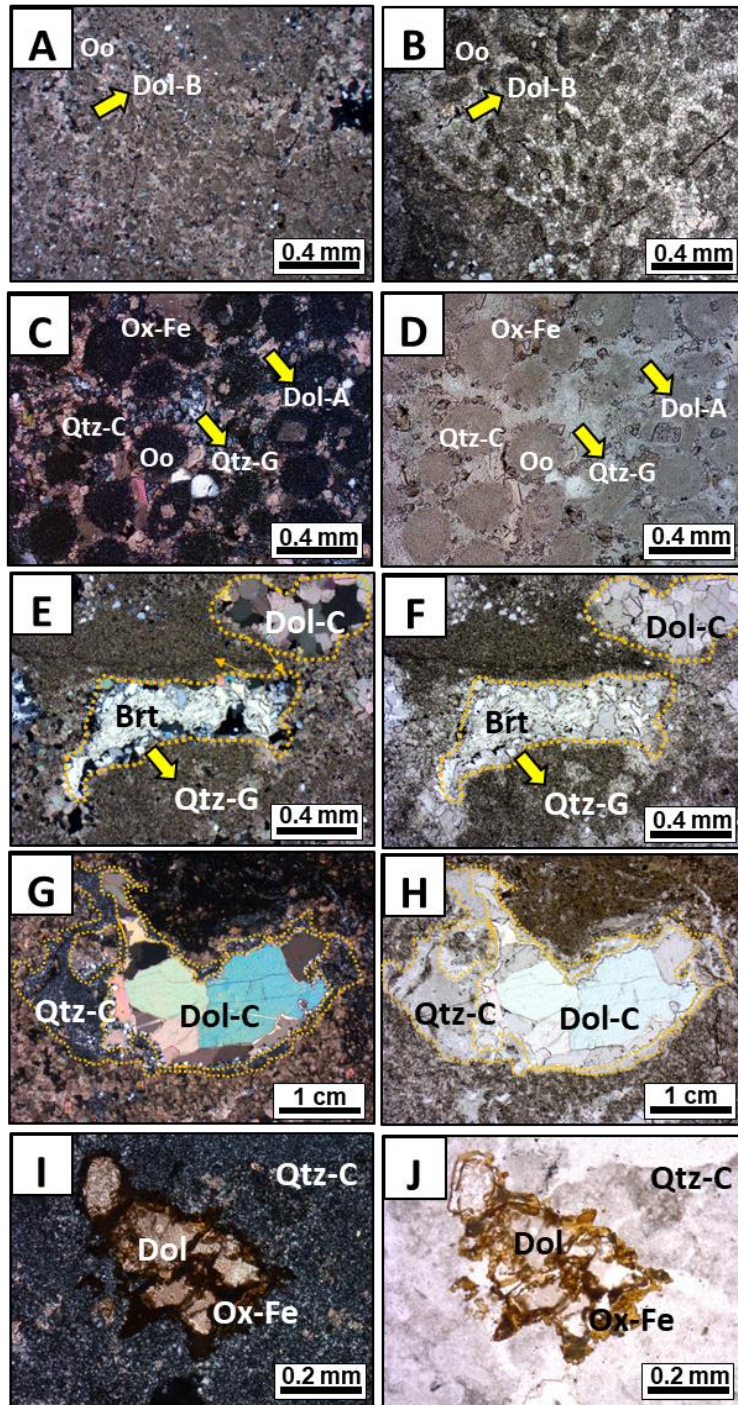
443 (Figure 7E, F), K-feldspar, hyalophane (Ba-feldspar), iron oxides/hydroxides, Ti-oxides,
444 stevensite, chlorite, and minor amounts of phlogopite, apatite, and zircon.

445

446 Vugular pores on these rocks are commonly filled with quartz cement on their edges,
447 followed by the formation of blocky dolomite (Dol-C) (Figure 7G, H), which reveals that
448 silicification may not have completely filled the porosity, allowing some pores to be
449 preserved. Alternatively, this texture may indicate that there were multiple stages of
450 blocky dolomite generation, including a late one, and it is not clear whether this stage was
451 related to meso- or telodiagenesis.

452

453 These rocks have also been modified by telodiagenetic processes. Meteoric water
454 percolated mainly through faults leading to the formation of blocky dolomite filling veins
455 or vugular pores, besides iron oxides/hydroxides surrounding carbonate constituents
456 (Figure 7I, J).



457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471

Figure 7 - Main diagenetic phases observed at the thin section scale: (A) parallel nicols and (B) uncrossed images from CR-3 of oolites with ooids (Oo) replaced by microcrystalline quartz, (Qtz-C) surrounded by dolomite fringes (Dol-A); the pores are cemented by medium quartz crystals (Qtz-G). Dolomites are partially replaced by Fe-oxides/hydroxides (Ox-Fe); (C) parallel nicols and (D) uncrossed images of CR-67 sample of ooliths (Oo) cemented by equigranular blocky dolomite (Dol-B); (E), parallel nicols and (F) uncrossed images from CR-72 of vugular pores filled by quartz crystals on the edge (Qtz-G) followed by barite (Brt) or dolomite (Dol-C); (G) parallel nicols and (H) cross nicols images of a previous vugular pore filled with microcrystalline quartz (Qtz-C) followed by blocky dolomite (Dol-C); (I) parallel nicols and (J) uncrossed images of CR-77 sample of dolomite alteration to Fe-oxide/hydroxide (Ox-Fe) surrounding dolomite crystal (Dol-B). Microcrystalline quartz (Qtz-C) fills interparticle pores and replaces carbonate particles. The yellow arrows indicate the features described above. Key: Brt: barite; Dol-A: dolomite fringes; Dol-B: equigranular blocky dolomite; Dol-C: blocky dolomite filling vugular porosity; Dol: dolomite; Ox-Fe: Fe-oxides/hydroxides; Oo: ooid; Po: pore; Qtz-C: microcrystalline quartz; Qtz-G: quartz with undulose extinction.

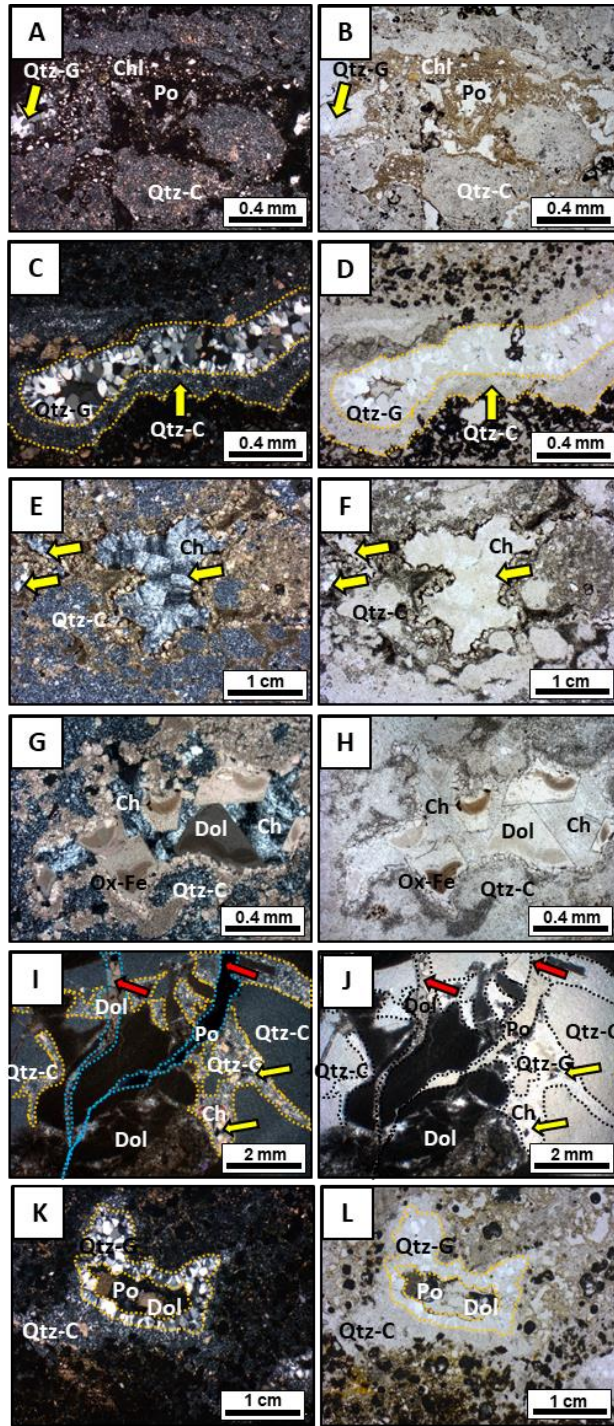
472 In this context, diagenesis processes related to karstification occurred in three different
473 stages: (1) generation of vugular porosities and enlargement of interparticle pores during
474 eodiagenesis; (2) widening of fractures and infilling by quartz, chalcedony, and other
475 hydrothermal minerals during mesodiagenesis; and (3) late subaerial exposure during
476 telodiagenesis, which has lasted until the present and promotes the dissolution of the
477 cements that filled fractures, causing them to widen and create new vugular porosity.

478

479 *4.4. Silicification*

480 *4.4.1. Hydrothermal mineral paragenesis*

481 Siliceous minerals occur in different forms in the carbonate rocks of the Cristal cave: (i)
482 as microcrystalline quartz (Qtz-C) with 62-125 μm grain size (silt to clay) (Figure 8A,
483 B), (ii) as cements with crystalline textures varying in size from fine to coarse crystals
484 (Figure 8C, D), (iii) as chalcedony with crystals showing undulose extinction or
485 spherulitic texture, both of which infill vugular pores and veins (Figure 8E, F, I, J), and
486 (iv) as fine to coarse quartz crystals filling veins and veinlets (Figure 4A, B). Such
487 diversity of textures and variable crystal sizes of siliceous minerals are consistent with
488 multiple stages of silicification.



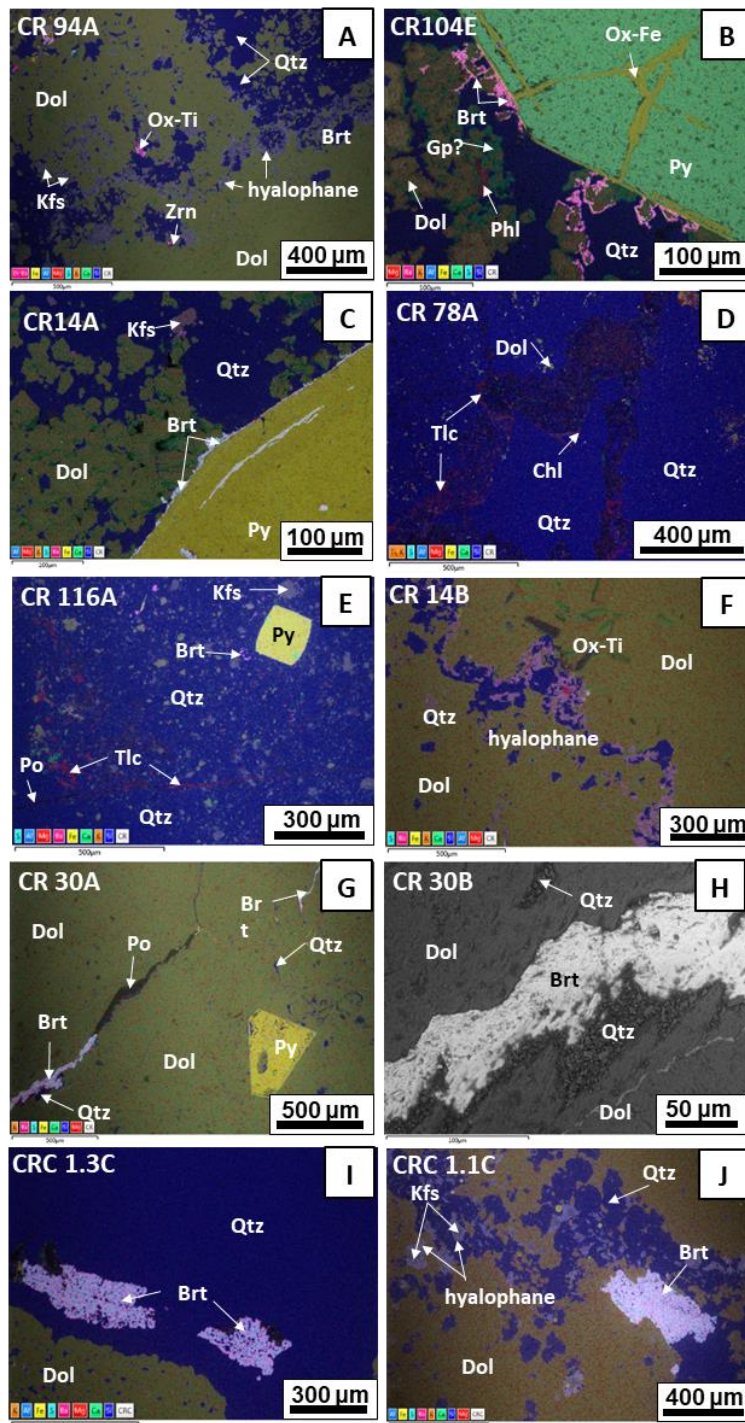
489
 490
 491
 492
 493
 494
 495
 496
 497
 498
 499
 500
 501
 502
 503

Figure 8 - Images at thin-section scale showing how silica occurs in the host carbonate rocks of the Cristal cave: (A) parallel lights and (B) crossed nicols images of microcrystalline quartz (Qtz-C) replacing carbonate grains associated with chlorite (Chl); medium quartz crystals (Qtz-G) infills vugular porosity; (C) parallel lights and (D) crossed nicols images of different silicification phases. The replacement of carbonate grains by microcrystalline quartz (Qtz-C) is followed by the crystallization of medium quartz crystals (Qtz-G); (E) parallel lights and (F) crossed nicols images of microcrystalline quartz (Qtz-C) replacing carbonate grains and chalcidony (Ch) with undulose extinction filling vugular porosity; (G) parallel lights and (H) crossed nicols images of chalcidony (Ch) filling vugular porosity after the precipitation of rhombohedral dolomite (Dol). The Dolomites are later replaced by Fe-oxides/hydroxides; (I) parallel lights and (J) crossed nicols images of CRC 1.3 sample showing hydraulic breccia with microcrystalline quartz (Qtz-C) followed by quartz (Qtz-G) and spherulitic chalcidony (Ch) crystallization. Fractures cutting across the rock partially filled with blocky dolomite (Dol) or with porosity still preserved (Po) Key: Ch: Chalcidony; Chl: chlorite; Dol: Dolomite; Ox-Fe: Fe-oxides/hydroxides; Po: pore; Qtz-C: microcrystalline quartz; Qtz-G: quartz with undulose extinction.

504 As presented before, in addition to the large volume of silica filling the porosity of the
505 carbonate host rocks, small veins and veinlets of quartz and chalcedony, usually a few
506 millimeters thick, also occur in the carbonate rocks of the Cristal cave. We performed
507 EDS/SEM analyses on 17 samples (4 from veins, 1 from the hydraulic breccia, and 12
508 from the silica disseminated in the host rocks) to investigate whether the veins and the
509 siliceous minerals filling the pores have a similar origin. The mineralogy of all these
510 groups indicates a hydrothermal assemblage, showing distinct mineralogy compared to
511 that of the host carbonates.

512

513 The hydrothermal mineral assemblage in the samples, where silica is disseminated in the
514 host rocks, is composed of quartz, K-feldspar, hyalophane, barite, and iron
515 oxides/hydroxides (Figure 9). For instance, sample CR 94 exhibits quartz + K-feldspar +
516 hyalophane + barite + Ti-oxides + zircon (Figure 9A). Samples CR 14 and CR 104 exhibit
517 a texture in which pyrite is oxidized and barite replaces calcium sulfates on the edges of
518 carbonate grains (Figure 9B, C). In terms of the hydrothermal mineral assemblage,
519 samples CR 77 and CR 78 differ from the others due to the presence of talc and stevensite
520 (Figure 9D, E). In these two samples, in addition to quartz replacing carbonate grains and
521 filling interparticle pores, it also shows a brecciated texture. These two samples were
522 collected from small irregular and discontinuous regions, so they were not taken into
523 account for the generation of the silica proportion log in Figure 5. However, they also
524 reveal a hydrothermal paragenesis related to silicification and are used for characterizing
525 the fluids.



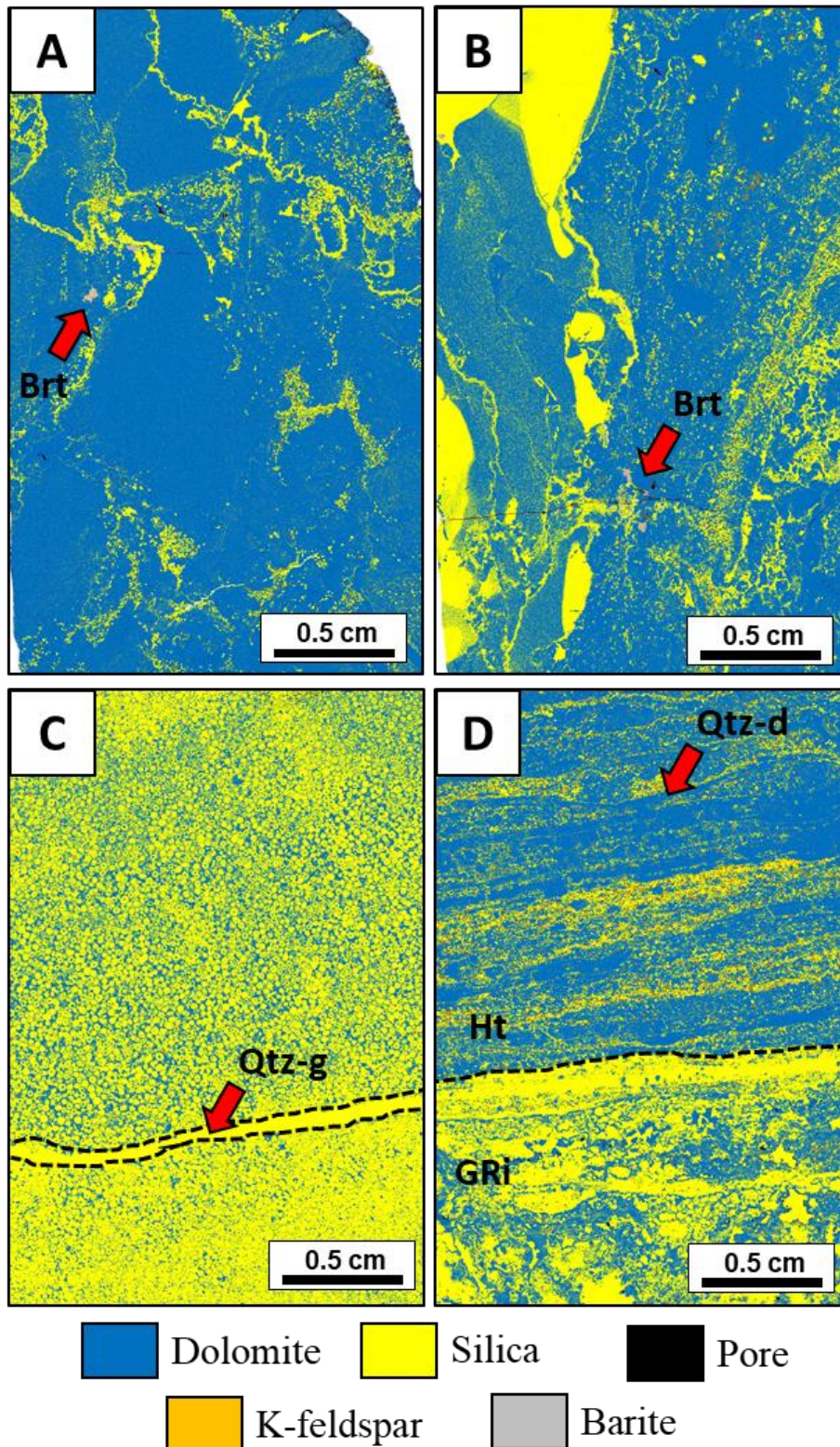
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540

Figure 9 - Electron scanning microscope images showing hydrothermal paragenesis: (A) quartz associated with k-feldspar, barite, zircon, and hyalophane; (B) occurrence phlogopite, pyrite grain oxidized, gypsum/anyhydrite fringes; barite replace the fringes. Quartz fills the porosity probably after barite crystallization; (C) mineralogy similar to the texture observed in B, where barite surrounds pyrite probably due to its oxidation; (D) and (E) show quartz associated with chlorite and talc, occurring bot in fractures, filling porosity, and replacing carbonate grains; (F) veinlet with microcrystalline quartz, k-feldspar, hyalophane (Ba-feldspar), and Ti-oxide; (G) pyrite oxidation and a vein with barite and quartz; (H) detailed image of the vein shown in (G) with the barite vein and small quartz crystals on the edge; (I) coarse baryte crystal associated with microcrystalline quartz in the hydraulic breccia; (J) veinlet dominated by microcrystalline quartz, k-feldspar, hyalophane (Ba-feldspar), and coarse barite crystal. Notice that hyalophane uses to occur on the edge of k-feldspar grains and barite only occurs when pyrite is oxidized, leading to sulfur release. Key: Brt: barite; Ch: Chalcedony; Chl: chlorite; Dol: Dolomite; Gp: gypsum or anhydrite; Ox-Fe: Fe-oxides/hydroxides; Ox-Ti: Ti-oxides; Po: pore; Py: pyrite; Qtz-C: microcrystalline quartz; Qtz-G: quartz with undulose extinction; Tlc: talc; Zrn: zircon.

541 Quartz veins also exhibit complex mineralogy, including hyalophane (Ba-feldspar), K-
542 feldspar, barite, iron oxides/hydroxides, Ti-oxides, and in a few cases, phlogopite, apatite,
543 and zircon. The small veinlets in CR 14 exhibit quartz, K-feldspar, hyalophane, iron
544 oxides/hydroxides, and Ti-oxides (Figure 9F). Sample CR 30 has a large amount of barite
545 and many brecciated quartz crystals on the edge of the vein (Figure 8G, H).

546

547 The mineral assemblage found in the hydraulic breccia is similar to those found in the
548 quartz veins and the places where silica is disseminated in the host rocks. In the hydraulic
549 breccias, the carbonate grains are brecciated, and the pores are filled by quartz associated
550 with K-feldspar, hyalophane, coarse barite crystals, and minor amounts of iron oxides and
551 Ti-oxides (Figure 9I, J). Hyalophane replaces the edges of K-feldspar crystals or occurs
552 as small intertwined crystals with quartz; QEMSCAN images also exhibit coarse barite
553 crystals, preferentially close to small fractures (Figure 10A, B).



554

555 Figure 10 - QEMSCAN images: (A) and (B) show hydraulic breccias with barite crystals (Brt) and silica
 556 filling porosity and replacing carbonate grains; (C) ooidal grainstone strongly silicified with a small vein
 557 compounded by Qtz-G (quartz with undulose extinction); (D) comparison between moderately silicified
 558 GRI (intraclastic grainstone) with weak silicified Ht (heterolite). Most of the silica in Ht is Qtz-d (quartz
 559 detrital grains associated with k-feldspar). Key: Brt: barite; Gm: intraclastic grainstones; Het: Heterolite;
 560 Qtz-D: quartz detrital grains; Qtz-G: quartz with undulose extinction.

561

4.4.2. *The interplay among facies, silicification, and karstification*

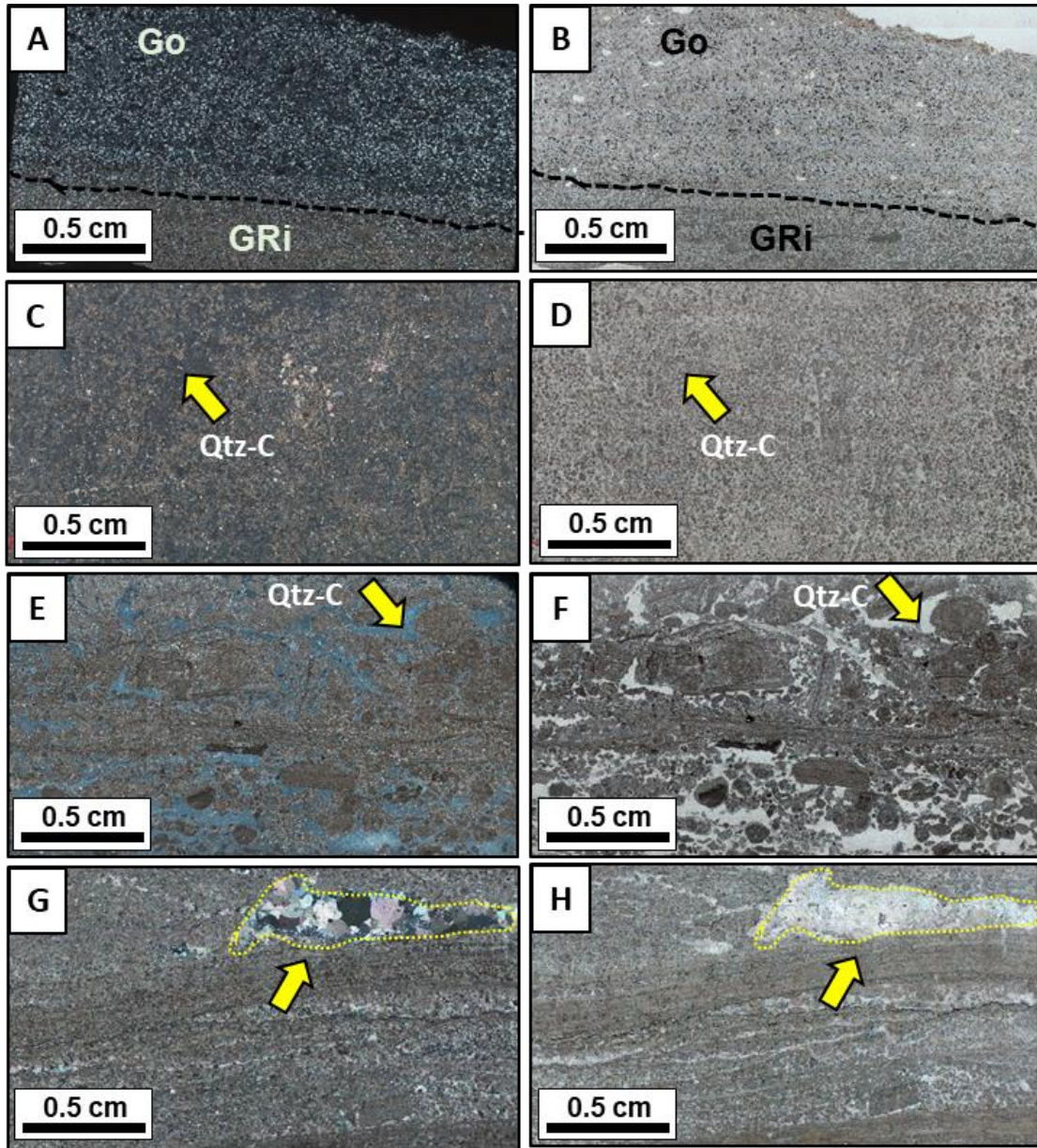
562
563 Regarding the vertical distribution along the stratigraphic column, silica minerals (quartz
564 and chalcedony) show a strong relationship to the karst intervals. There is a higher
565 proportion of silica in the bottom interval (approximately 20% of the total rock volume)
566 than in the upper interval according to the silica log in Figure 5, which coincides with the
567 interval where the Cristal cave developed. In the upper interval, above the marl layer
568 (Unit 4), silica decreases to lower values (3% on average). No significant cave
569 development is observed above this level. Furthermore, the Cristal cave ceiling is straight
570 and continuous, with very few irregularities for all the cave area, indicating that
571 karstification is restricted to a stratigraphic interval.

572

573 The silica content of facies varies significantly. For example, ooidal grainstones (Unit 1)
574 are intensely silicified, whereas intraclastic grainstones and rudstones (Unit 2) have been
575 subjected to moderate silicification and heterolites (Unit 3) to weaker silicification
576 (Figure 11). In the ooidal grainstones of Unit 1, silica-rich minerals replace carbonate
577 grains and fill interparticle porosity (Figure 11A, B). Silicification is moderate in samples
578 with a few laminate intraclasts or oncoids (Figure 11C, D). Quartz fills interparticle
579 porosity instead of replacing carbonate grains in the intraclastic grainstones and rudstones
580 of Unit 2 (Figure 11E, F). In contrast, quartz and chalcedony occur as cements in
581 intercrystalline porosity or filling the edge of vuggy non-touched pores in the heterolites
582 of Unit 3 (Figure 11G, H). These features indicate weaker silicification of unit 3 than of
583 Unit 2. Compositional and textural variations must be responsible for such differences
584 since Unit 1 is mainly composed of well-sorted ooids with fine to medium grain sizes,
585 whereas Unit 2 has a very poorly sorted carbonate fabric dominated by pebble mudstone
586 intraclasts; the fine to coarse oncoids and heterolites of Unit 3 are composed of mud and

587 fine to coarse oncoids. These values lead to a 32.5% average silicification in the rocks of
 588 Unit 1, 10.9% in Unit 2, and 3.5% in Unit 3.

589



590

591 Figure 11 - Photomosaic images at thin section scale showing silica behavior according to the sedimentary
 592 facies: (A) parallel lights and (B) crossed nicols images showing the contact between a fully silicified ooidal
 593 grainstone (Go) and a non-silicified intraclastic grainstone (GRi); (C) parallel lights and (D) crossed nicols
 594 images of ooidal grainstones strongly silicified by microcrystalline quartz (Qtz-C); (E) parallel lights and
 595 (F) crossed nicols images of oncolithic-intraclastic grainstones showing cement of microcrystalline quartz
 596 (Qtz-C). Carbonate grains are not much affected by silicification in this case; (G) parallel lights and (H)
 597 crossed nicols images from heterolites showing no silicification. Vugular pore (yellow arrow) is filled by
 598 blocky dolomite. Key: Gm: Intraclastic grainstones; Qtz-C: microcrystalline quartz; Qtz-G: quartz with
 599 undulose extinction; Sp; ooidal grainstones.

600

601

602 **5. Discussion**

603 *5.1. Hydrothermal silicification in the Cristal cave*

604 This study provides petrographic and mineralogical evidence for hydrothermal
605 silicification, which allows us to unravel the origin and evolution of the Cristal cave and
606 clarify the importance of stratigraphic sequences for controlling hydrothermal fluid
607 migration. We also consider regional correlations with the hydrothermal deposits in the
608 Irecê Basin and its surroundings.

609

610 The mineral assembly associated with quartz, observed in the veins and hydraulic breccias
611 and disseminated in the host rocks, encompasses a hydrothermal paragenesis of K-
612 feldspar, hyalophane (barium feldspar), barite, apatite, and Fe-oxides/hydroxides. Similar
613 mineral paragenesis has been recognized in hydrothermal systems affecting carbonate
614 units elsewhere (e.g., Cazarin et al., 2019; Dristas et al., 2017; Menezes et al., 2019;
615 Schoenherr et al., 2018; Środoń et al., 2018).

616

617 Additionally, several Mississippi Valley-type ore deposits (MVTs) (Kyle and Misi, 1997;
618 Misi et al., 2012, 2004; Sanches et al., 2000) and hydrothermal silicification (Bertotti et
619 al., 2020) occur in the overlying units of the Irecê Basin. They differ from the
620 hydrothermal fluids of the Cristal cave because they are sulfur-rich with higher contents
621 of galena, sphalerite, and barite, instead of the hyalophane (barium feldspar) usually
622 found in the rocks of the Cristal cave. Silicification has been described as associated with
623 MVT deposits in the Tri-State deposit (Brockie et al., 1968), in the northern Arkansas
624 district (McKnight, 1935), and Canadian MVT deposits (Paradis et al., 2007) as alteration
625 halos around the ore zones.

626

627 Considering the hydrothermal mineral assemblage, the structural context, and the
628 associated regional MVT deposits, we propose that silicification affecting the Cristal
629 cave's carbonate units had a hydrothermal origin related to fluid flow ascent from deep-
630 seated zones. These fluids may have mixed with the underlying sedimentary units with
631 contrasting silica content and yielded such hydrothermal Si-rich units. Regardless, deeper
632 questions related to the fluid origin are not central to the present investigation and need
633 to be addressed by further studies.

634

635 The timing of hydrothermal events is also a matter of debate, but the occurrence of other
636 hydrothermal events with similar mineral paragenesis in different regions of the basin
637 (Kyle and Misi, 1997; Misi et al., 2012, 2004; Sanches et al., 2000) suggests a possible
638 late Proterozoic age for the silicification that affected the Cristal cave. These events
639 coincide with the Brasiliano orogenic event that affected São Francisco craton (Alkmim
640 et al., 1993; Chemale Jr. et al., 1993; Heilbron et al., 2017). This Proterozoic age has been
641 suggested for the Morro Vermelho hypogenic karst system in the Salitre Formation
642 (Bertotti et al., 2020). Late fracture reactivation and hydrothermal events during the
643 Pangea breakup in the Jurassic-Cretaceous have also been proposed as a possibility for
644 the TBV-TBR caves in the northern part of the craton (Cazarin et al., 2019; Klimchouk
645 et al., 2016).

646

647 *5.2. The interplay between stratigraphic features and hydrothermal silicification*

648 The ascending fluid flow and its lateral migration in the Cristal cave were strongly
649 influenced by the fracture system and the different sedimentary facies. Unit 4, composed
650 of the marl bed, acted as a seal, preventing Si-rich fluid ascent and confining the
651 silicification to the bottom interval. Within the silicified interval, facies heterogeneity

652 produced variable silica contents. Facies (1) is strongly silicified, whereas facies (2) and
653 (3) are less silicified. The main compositional and textural differences among these rocks
654 are related to carbonate fabric, grain type, pore type, and sorting, which are strictly related
655 to the differences in porosity, permeability, and the ability to act as fluid conduits (Bloch,
656 1991; Enos and Sawatsky, 1981; Lucia, 1983; Lucia et al., 2013; Panda and Lake, 1994).
657 For instance, grain-dominated rocks have higher permeabilities than mud-dominated
658 rocks. In addition, interparticle porosity is much more effective for channelizing fluids
659 than non-touching vugs or intercrystalline porosity. Well-sorted sediments and rocks also
660 show porosity and permeability values higher than those of poorly sorted lithologies
661 (Panda and Lake, 1994). Based on these criteria, the ooidal grainstones (Unit 1) probably
662 had higher porosity and permeability values than the intraclastic grainstones and
663 rudstones (Unit 2) and heterolites (Unit 3) at the time of silicification. These properties
664 favored the channeling of Si-rich hydrothermal fluids through Unit 1 rather than Unit 2.
665

666 The vertical changes in porosity and permeability are also attributed to facies variability
667 in high-frequency cycles (Cunningham et al., 2006, 2004; Hovorka et al., 1998; Kerans
668 and Tinker, 1997). In the Cristal cave, the bottom interval is made up of intercalations
669 between ooidal grainstones (Unit 1), intraclastic grainstones, rudstones (Unit 2), and
670 heterolites (Unit 3). Fluid flow may have ascended through fractures and laterally
671 migrated preferentially along ooidal grainstone layers (Unit 1). This vertical lithological
672 heterogeneity between units with different porosities and permeabilities controls lateral
673 fluid migration in hydrothermal settings and has also been found in other caves elsewhere
674 (Klimchouk et al., 2012).
675

676 The stratigraphic controls on the hydrothermal events described here occur on at least two
677 scales related to the depositional sequences (Figure 12). The first scale is a low-frequency
678 sequence, composed of 20-30 m thick hemisequences from the bottom to the upper
679 interval. This sequence is capped by a marl bed with sealing properties, below which
680 precipitation of the hydrothermal silica is concentrated. The second scale comprehends
681 high-frequency sequences composed of 3-7 thick cycles with different facies representing
682 minor base level variations. Such facies show different intensities of silicification.
683 Examples of silicification controls on a high-frequency scale were recorded in the (a)
684 Devonian hydrothermal chert reservoir of the Parkland field, Canada, where calcite levels
685 are less silicified than dolomite beds (Packard et al., 2001), and (b) in the silicified
686 Ordovician carbonates of the Yingshan Formation, Tarim Basin, where pellet carbonates
687 are hardly affected by hydrothermal silicification (You et al., 2018).

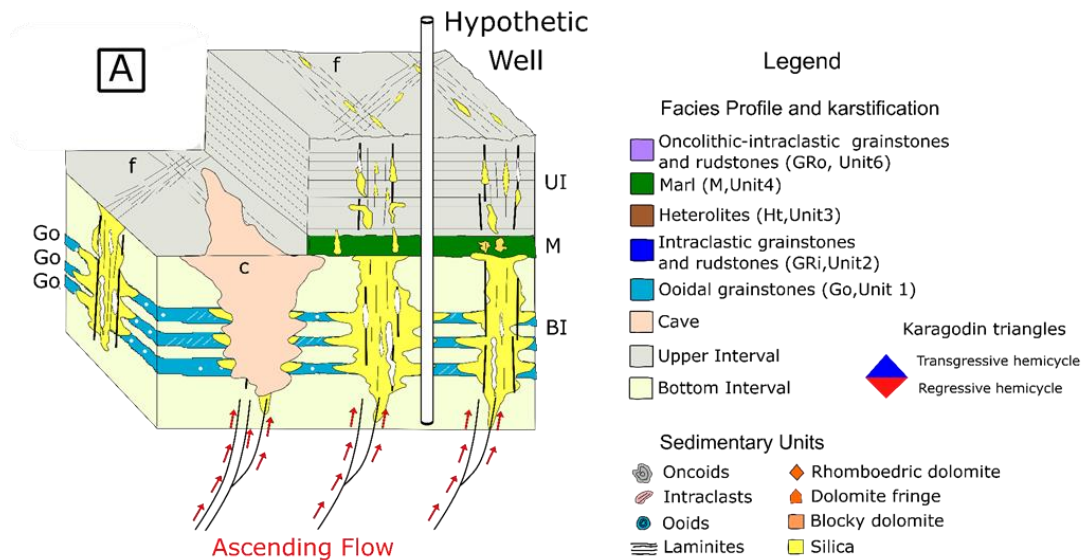
688

689 Otherwise, stratigraphic controls on a low-frequency scale also occur. For example,
690 impermeable beds confining hydrothermalism to a greater stratigraphic interval, such (a)
691 as the internal shales that acted as aquitards for fluid flow ascent in the structurally
692 controlled hydrothermal dolomite reservoirs of the Ordovician Trenton–Black River
693 group of the Michigan and Appalachian basins (Davies and Smith, 2006b) and (b) the
694 marl layer in the TBV-TBR caves in Brazil, which prevented fluid flow ascension and
695 confined hydrothermal silicification and karstification below this layer (Cazarin et al.,
696 2019). In this sense, the Cristal cave is a case where low-frequency and high-frequency
697 stratigraphic controls work together for controlling hydrothermal silicification.

698

699 After deposition of the sedimentary units and later fracturing, Si-rich fluids migrated
700 along faults and fractures and laterally percolated in the carbonate rocks, preferentially

701 affecting the ooidal grainstones (Unit 1). These fluids were confined to the bottom
702 stratigraphic interval. The presence of an impermeable marl layer may have led to the
703 formation of an overpressured zone below this bed, preferentially along faults and
704 fractures. Records of similar systems are registered in the Paleogene Baram Delta
705 province in Brunei (Tingay et al., 2009), in the Ordovician Trenton-Black River reservoir
706 in New York, USA (Davies and Smith, 2006b), and the central basin in Iran (Morley et
707 al., 2014). Such overpressure could eventually fracture the seal and let fractures open,
708 allowing fluid migration to the overlying units of the upper interval (Roberts and Nunn,
709 1995). Such a seal breach may have occurred in the Cristal cave, but it may not have been
710 enough to allow the fluid to rise into the upper interval and silicify the sedimentary
711 package. Figure 12 synthesizes the main features related to the sedimentary units,
712 silicification, and karstification. Figure 12A represents a schematic model of the different
713 stratigraphic intervals with different degrees of silicification and subsequent
714 karstification; Figure 2B summarizes the stratigraphic, diagenetic, and textural features
715 of the lower silicified sequence.



	Low Frequency Sequences	High Frequency Sequences	Representative Facies Profile	Karstification	Degree of silicification	Sedimentary Units	Carbonate Fabric	Grain size/Sorting	Pore type	Silica behavior
					0					
Upper Interval	?	▲	[Facies Profile]	[Karstification]	[Silicification]	GRo (Unit 6)	GRo-oncoids	Fine to pebble/ Very poor	Intergranular	Almost absent
Seal						Seal "Low Frequency Stratigraphic Control"				
Bottom Interval	?	▲	[Facies Profile]	[Karstification]	[Silicification]	Go (Unit 1)	Go-ooids	Fine to medium/ Well	Intergranular	Filling porosity and replacing constituents
						GRi (Unit 2)	GRi-intraclasts	Fine to pebble/ Very poor	Intergranular and vuggy non-touched	Filling porosity
						Ht (Unit 3)	Het-laminites and intraclasts or oncoids	Mud intercalated with oncoids or intraclasts/ Very poor	Inter-crystalline and vuggy non-touched	Almost absent

716 Figure 12 – (A) Schematic model of channelized silicification in the carbonate rocks of the Cristal cave.
 717 Upward flow ascends through faults and fractures, percolates more intensely in ooidal grainstones beds and
 718 the marl layer seal prevents its upward flow. (B) Detail of the hypothetical well, which contains columns with the stratigraphic intervals, the low and high frequency depositional sequences, a representative facies
 719 profile of the sedimentary succession, illustrative karst diagram, and the silicification intensity. The
 720 sedimentary units, their compositional and textural parameters, which led to such differences, are also listed
 721 in the table. The vertical scale is distorted to emphasize the bottom interval and the cycles on the Units 1,
 722 2 and 3. Key: BI: bottom interval; c:cave; Go: ooidal grainstones (Unit 1); f: fractures; M: marl (Unit 4);
 723 UI: upper interval; ?: Unknown sequence limit due to the lack of outcrop below and above this sedimentary
 724 succession.

727

728 In the Cristal cave, there is a strong coincidence between the silicified hydrothermal
 729 interval and the karstified level. These two processes occur at the same bottom
 730 stratigraphic interval along all cave extension. We raised a telodiagenetic and

731 mesodiagenetic hypothesis to explain major cave development and the relationship
732 between silicification and karstification. In the telodiagenetic hypothesis, the porosity
733 developed in fault zones related to hydrothermalism (e.g., Grare et al., 2018; Gu et al.,
734 2019; Menezes et al., 2019; Robl et al., 2004; Zhenkui and Kuanhong, 2011). The opened
735 fractures would be the main path for dissolutional processes during telodiagenesis,
736 resulting in the network pattern observed in the Cristal cave. In the mesodiagenetic
737 hypothesis, the major cave formation would be contemporaneous to hydrothermal
738 silicification, which would imply large pore volume creation in deep-seated conditions.
739 Such a mechanism is difficult to justify with current knowledge (Ehrenberg et al., 2012).
740 However, this topic is beyond the focus of this study and needs to be addressed by further
741 publications.

742

743 The conceptual models related to dissolutional features and silicification processes are
744 crucial for effective reservoir modeling (Burchette, 2012). The Cristal cave provides
745 critical insight for conditioning silicified layers in reservoir models, where hydrothermal
746 fluids are concentrated along permeable carbonate layers. It represents an analog for
747 carbonate reservoirs with confined silicification (e.g. Dong et al., 2018; Lima et al., 2020;
748 Poros et al., 2017; You et al., 2018).

749

750 **6. Conclusions**

751 We investigated hydrothermal silicification channelized through preferential layers and
752 the subsequent karst development in the Cristal cave in the Mesoproterozoic carbonate
753 units of the São Francisco Craton, Brazil. Our investigation yields the following
754 conclusions:

- 755 (1) The Cristal cave sedimentary package is divided into two main stratigraphic
756 intervals with a thick marl seal in the middle. The lower interval presents a higher
757 degree of silicification than the upper interval.
- 758 (2) The mineral assemblage associated with silica minerals found in quartz veins and
759 hydraulic breccias and disseminated in the host rocks indicates a hydrothermal
760 origin for the silicification.
- 761 (3) Hydrothermal silicification is stratigraphically controlled at different scales. A
762 marl bed acted as a seal and concentrated silicification in the bottom stratigraphic
763 interval, resulting in low-frequency scale control. Within the bottom stratigraphic
764 interval, the cyclic deposits with ooidal grainstones channelized Si-rich fluids and
765 acted as the main high-frequency control. Therefore, porous well-sorted carbonate
766 units favor horizontal fluid migration. Beyond the stratigraphic control of
767 silicification along more porous and permeable carbonate units, karstification
768 along fractures concentrated in the silicified beds during a period that could span
769 from the mesodiagenesis to the telodiagenesis.
- 770 (4) This representative analog sheds light on the impact of stratigraphic cyclicity and
771 thus lithologic heterogeneity on channelizing hydrothermal fluid flow and
772 conditioning karstification. Such phenomena promote critical changes in
773 carbonate rocks and may significantly impact fluid flow in karstified oil reservoirs
774 with hydrothermal silica confined to particular stratigraphic layers.

775

776 **Acknowledgements**

777 We thank two anonymous reviewers and MPG associate editor Carmine Apollaro for
778 constructive reviews that significantly improved our work. We thank the Brazilian
779 Agency of Oil, Gas, and Biofuels (*Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis*,
780 *ANP*). This work was sponsored by a Petrobras/Federal University of Rio Grande do
781 Norte project (3D Digital model of the Crystal cave, Morro do Chapéu, Bahia,
782 CristalDOM). We also thank the University of Brasília for support to VHPS during his
783 MSc and Mylene Berbert-Born from the Brazilian Geological Survey for the cave maps.
784 The MEV-EDS analyses were performed at the University of Goiás (*CRTI – Centro*
785 *Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação*), which provided support for
786 this study.

4.2. Geoquímica isotópica

4.2.1. Assinatura isotópica de carbono e oxigênio

Conforme explicitado na seção 2.5 foram pulverizadas 92 amostras para análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Os valores tabulados por amostra são apresentados no Apêndice 1 e seu comportamento e distribuição podem ser observados nas Figuras 6 e 7.

De forma geral, as amostras estudadas apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -3.3 e -0.5‰, enquanto os valores de $\delta^{18}\text{O}$ oscilam entre -10‰ e -7.5‰, sendo a maior parte com valores entre -9.5 e -7.5‰. Ao longo desta sucessão são comuns oscilações entre amostras adjacentes de até 2.5‰. As dispersões de valores podem ser observadas no gráfico comparativo $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ na Figura 6.

Normalmente, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ podem ser alterados mais facilmente do que as composições de $\delta^{13}\text{C}$ devido as diferentes condições de alteração durante a interação fluido-água (Jacobsen and Kaufman, 1999). No entanto, a maioria dos dados obtidos para a sessão estudada se mostram muito consistentes entre -9.5 ‰ e -7.5 ‰, o que sugere um efeito diagenético limitado nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Apenas sete amostras apresentam valores de $\delta^{18}\text{O}$ muito negativos (<-10 ‰), e correspondem a níveis de maior alteração. Tais amostras não serão levadas em consideração nas interpretações quimioestratigráficas e do ambiente de deposição destas rochas. As demais análises não exibem desvio relevante em relação ao conjunto que possa justificar se tratar de uma assinatura não deposicional.

O gráfico de $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ tem sido amplamente utilizado como uma ferramenta para avaliar a influência do processo diagenético, especialmente diagênese por água meteórica e diagênese associada à matéria orgânica em amostras de carbonato (p.e., Derry, 2010; Grotzinger et al., 2011). Uma correlação positiva no gráfico de $\delta^{13}\text{C}$ contra $\delta^{18}\text{O}$ pode ser produzida por alteração progressiva ocasionada por água meteórica depletada em ^{18}O e por água intersticial depletada em ^{13}C devido à reoxidação de matéria orgânica durante a diagênese. No entanto, o gráfico de $\delta^{13}\text{C}$ contra $\delta^{18}\text{O}$ dos carbonatos da Gruta Cristal não mostra uma correlação positiva (Figura 6), o que sugere pouco impacto da diagênese. Considerando o exposto, é pouco provável que as flutuações isotópicas observadas nos perfis de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 7) tenham sido causadas por processos pós-deposicionais.

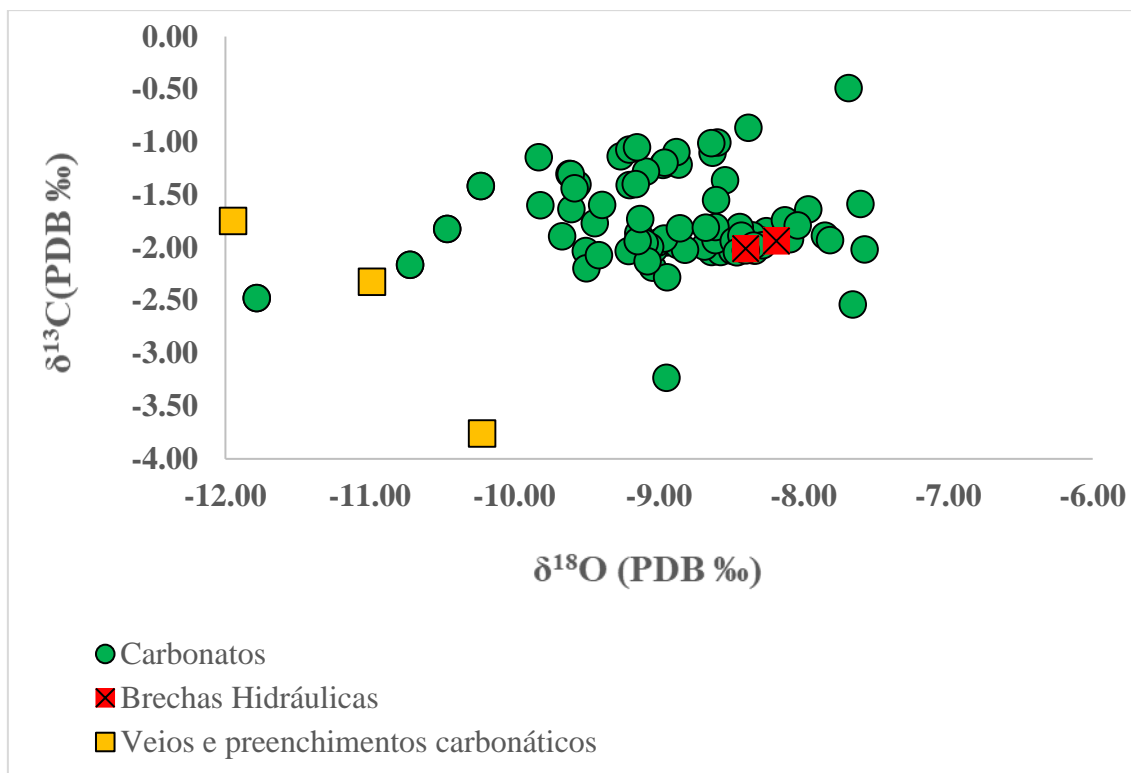


Figura 6- Gráfico dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ coloridos pelas rochas carbonáticas, brechas hidráulicas e veios e preenchimentos carbonáticos.

A sucessão sedimentar foi subdividida em duas zonas quimioestratigráficas, coincidentes com o intervalo inferior (II) e intervalo superior (IS), delimitado pelo nível de marga com elevados valores de *gamma-ray*, que constitui uma superfície de inundação máxima (Figura 7).

O intervalo inferior apresenta 35 amostras de carbonato ao longo dos 29 metros basais da seção e compreende depósitos cíclicos de grainstones oolíticos com estratificações cruzadas, grainstones e rudstones intraclásticos e heterolitos, pertencentes a AF1 (intermaré), sendo posteriormente seguido por um afogamento, marcado pela deposição da marga. Tal intervalo exhibe valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ concentrados entre -2 e -1 ‰, em geral com poucas oscilações bruscas, e apresenta sutil tendência negativa em direção ao topo do intervalo, conforme indicado na Figura 7. Já os valores de $\delta^{18}\text{O}$ se concentram entre -10 e -8‰, porém exibem mudanças de mais alta frequência do que o $\delta^{13}\text{C}$ ao longo da sucessão, apresentando variações entre amostras adjacentes de até 2.5 ‰.

A superfície de inundação máxima, que divide o intervalo superior e inferior, é constituída por margas e heterolitos com alto conteúdo de sedimentos siliciclásticos finos (silte e argila) em sua composição, principalmente grãos de k-feldspato e subordinadamente, matéria orgânica e/ou argila, sendo marcada por uma forte incursão negativa no $\delta^{13}\text{C}$, que chegam a atingir valores de -3.2‰.

Após o afogamento registrado pela SIM ocorre o intervalo superior, onde foram coletadas 52 amostras. Este intervalo compreende grainstones oolíticos com *tidal bundles* que evoluem para depósitos cíclicos de heterolitos com *teepee* e nódulos de gipsita intercalados com grainstones e rudstones oncolíticos, ambos pertencentes a AF3 (intermaré superior/ supramaré). O intervalo superior apresenta maior proporção relativa de rochas heterolíticas e de grãos oncolíticos como constituintes da fábrica carbonática do que o intervalo inferior, além de maior abundância de *teepee* e nódulos de gipsita, que indicam condições de deposição mais evaporíticas. Suas rochas também exibem maior proporção de sedimentos detríticos finos e de matéria orgânica (5-15%) em relação as rochas do intervalo inferior (0-6%).

As rochas do intervalo superior exibem valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais depletados, concentrados entre -2.3 e -1.6 ‰, e dispostos em torno de um eixo, sem variações em alta frequência. Tal efeito tem sido documentado em ambientes com influxo de matéria orgânica de origem terrestre (Chanton and Lewis, 1999; Longinelli and Edmond, 1983; Prael et al., 1994; Santos et al., 2004).

Diferente dos dados de rocha encaixante, as amostras de veios e preenchimentos carbonáticos exibem valores de $\delta^{18}\text{O}$ menores que -10‰ (Figura 6), podendo representar uma alteração intempérica mais recente ou então, uma remobilização do carbonato hospedeiro a partir da atuação de água meteórica. Por outro lado, as amostras coletadas em brechas hidráulicas exibem valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ similares ao da rocha hospedeira, não sendo possível identificar fracionamento isotópico (Figura 6). Neste caso é possível que não tenha havido alteração isotópica decorrente da interação fluido-rocha ou ainda, esta pode ter sido removida por processos telodiagnéticos. Tais possibilidades também foram levantadas por Klimchouk et al. (2016) para explicar a ausência de fracionamento nos veios das cavernas TBV-TBR, localizadas a norte da gruta Cristal.

Em relação aos valores de $\delta^{18}\text{O}$ não é possível apontar diferenças significativas entre os valores dos intervalos inferior (II) e superior (IS), já que este último também

apresenta concentrações isotópicas entre -9.5 e -7.5‰. As variações entre amostras adjacentes parecem menos bruscas no intervalo superior, conforme observado no perfil de $\delta^{18}\text{O}$ da Figura 7, mas é verdade que este apresenta mais amostras com análises isotópicas do que o intervalo inferior, o que pode interferir no grau destas variações em alta frequência.

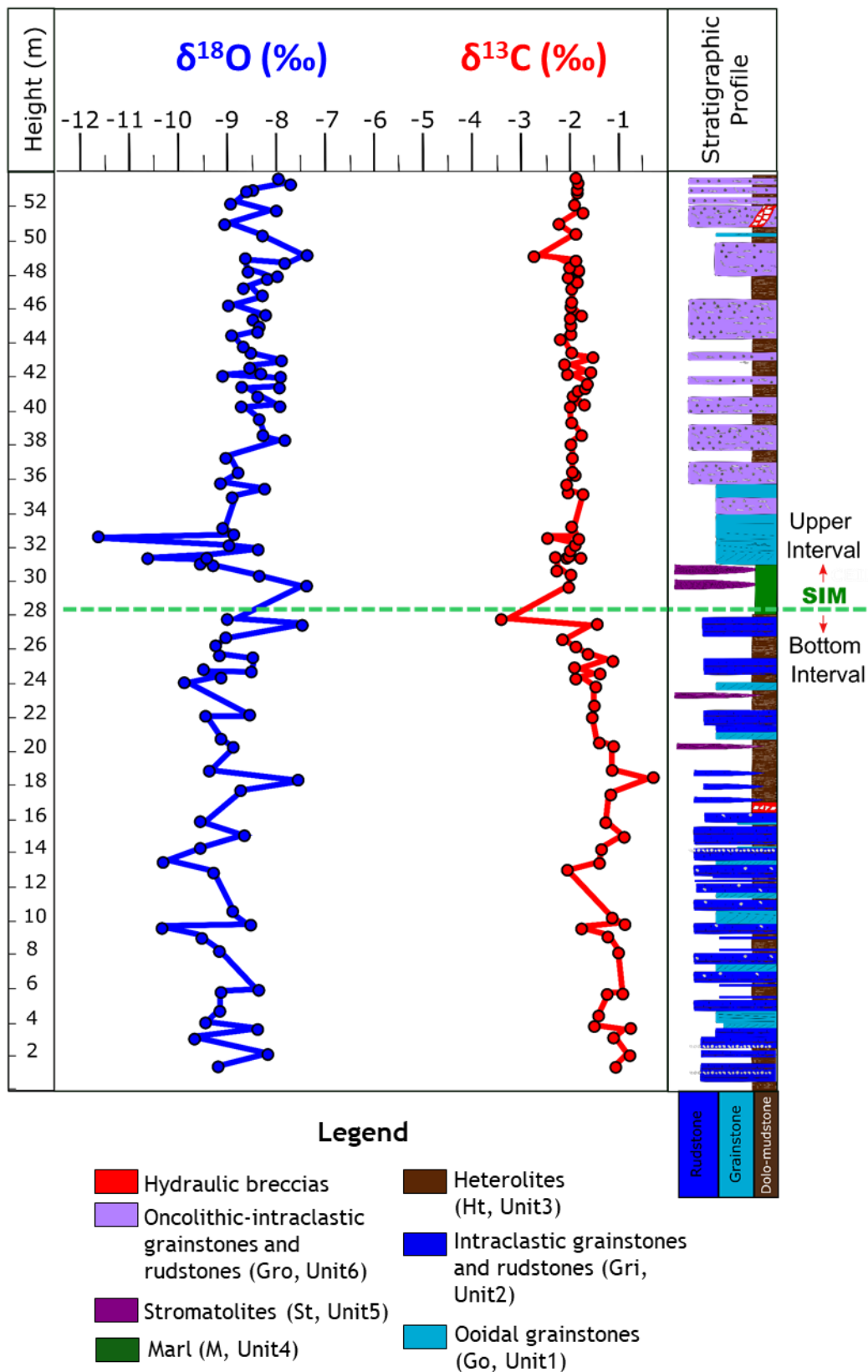


Figura 7 – Perfil quimioestratigráfico dos carbonatos da Formação Caboclo na gruta Cristal. Profundidade, perfis isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ e perfil de fácies. Linha verde marca a superfície de inundação máxima(SIM), que permite dividir esta sucessão sedimentar em intervalo superior e inferior.

4.3.2. *Variações isotópicas no Mesoproterozóico e correlação estratigráfica*

As composições isotópicas, principalmente de $\delta^{13}\text{C}$ e suas variações têm sido utilizadas para inferir condições ambientais e propor assinaturas geoquímicas em um contexto global. Especialmente em sucessões sedimentares mais antigas, incluindo as rochas Mesoproterozóicas, onde os vínculos geocronológicos, bem como conteúdo paleontológico são escassos, curvas isotópicas de alta resolução constituem uma importante ferramenta de correlação estratigráfica entre diferentes bacias sedimentares (p.e., Halverson et al., 2010, 2005; Kaufman and Knoll, 1995; Knoll et al., 1986; Prave et al., 2009, Kah et al., 2012).

Os valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ reportados para sucessões do Mesoproterozóico são da ordem de -3‰ a +4‰, porém apresentam variações que devem refletir as modificações nas condições ambientais. Publicações sobre isótopos de carbono do final do Paleoproterozóico e início do Mesoproterozóico (1.8-1.6 Ga) de bacias sedimentares da China mostram que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ eram predominantemente negativos e apresentavam tendência positiva variando de -3‰ a 0‰ (Li et al., 2002; Xiao et al., 1997; Zhao et al., 1997). Existem poucos dados disponíveis para o período compreendido entre 1.6 e 1.4 Ga, mas as rochas do Supergrupo Belt de Monatana apresentam $\delta^{13}\text{C}$ variando de 0‰ na base a +1.4‰ no topo da sucessão sedimentar (Frank et al., 1997).

Durante o período entre 1.4 e 1.2 Ga, registros de $\delta^{13}\text{C}$ em carbonatos do sul dos Urais na Rússia apontam valores positivos entre 0‰ e +3‰ (Bartley et al., 2007), enquanto carbonatos do Supergrupo Belt nos Estados Unidos e Canadá exibem valores entre -0.2‰ e +1.4‰ (Frank et al., 1997). Neste período, as águas oceânicas podem ter atingido temperaturas de até 70° C, inferido a partir de valores médios globais de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{30}\text{Si}$ em carbonatos (Knauth and Lowe, 2003). Em um intervalo relativamente curto de tempo entre 1.3 e 1.25 Ga, são reportadas mudanças significativas de 3‰ a 4 ‰ nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (Buick et al., 1995; Kah et al., 1999), tendo saído de valores próximos a 0‰ para cerca de +4‰, permanecendo próximo a este valor até o final do Neoproterozóico, excetuando-se algumas flutuações (Bartley et al., 2001; Kah et al., 1999). Bartley et al. (2001) reporta, a partir de dados isotópicos de estrôncio e carbono, que tal aumento nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ pode estar relacionado ao maior soterramento do isótopo mais leve de carbono durante a formação do supercontinente Rodínia. Para o

período compreendido entre 1.2 e 1.0 Ga são reportados valores isotópicos $\delta^{13}\text{C}$ de +3‰ a +3.5‰ para as rochas carbonáticas do Supergrupo Bylot depositados na ilha homônima no Canadá e de +0.6‰ a +3.6‰ no Grupo Paranoá, no Brasil (Alvarenga et al., 2014). Kah et al. (1999) compila análises isotópicas em diversas unidades sedimentares e propõe uma curva de variação global do $\delta^{13}\text{C}$ (Figura 8) para o período compreendido entre 1.6 e 0.6 Ga.

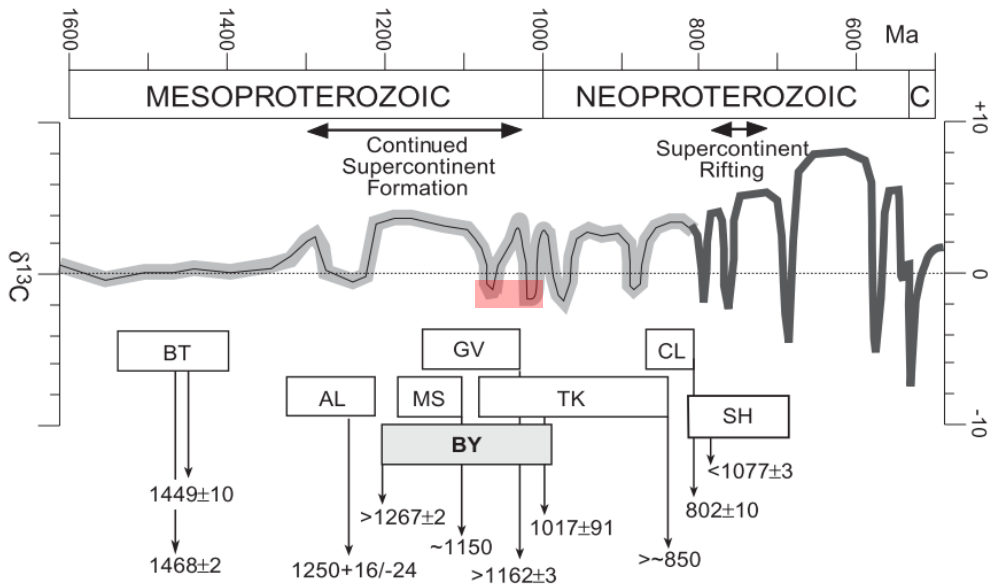


Figura 8- Curva quimioestratigráfica do Mesoproterozóico e Neoproterozóico. A linha preta fina representa valores bem definidos dos isótopos de carbono para o final do Neoproterozóico (modificado de (Kaufman and Knoll, 1995). A linha cinza grossa representa a compilação dos valores isotópicos de carbono do Mesoproterozóico até o início do Neoproterozóico. As caixas de texto representam o período aproximado de deposição de cada uma destas sucessões que as curvas isotópicas e idades estão disponíveis. A barra em vermelho representa os valores isotópicos de carbono para as rochas da Fm. Caboclo aflorantes na gruta Cristal dentro de um possível espectro de idade para esta sucessão. AL, Allamore Formation; BT, Belt Supergroup; BY-Bylot Supergroup; CL, Callana Group; GV, Grenville Supergroup; MS, Mescal Formation; SH, Shaler Supergroup; TK, Turukhansk Group. Retirado de Kah et al. (1999).

4.3.3. Implicação ambientais dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$

Os carbonatos da Formação Caboclo aflorantes na gruta Cristal exibem $\delta^{13}\text{C}$ entre -3.3 e -0.5‰, estando depletados no isótopo de carbono em relação as sucessões sedimentares de idade parecida, depositadas no final do Mesoproterozóico, entre 1.2 e 1.0 Ga, que apresentam composições isotópicas variando de 0 a +4‰. Diversos fenômenos podem gerar valores depletados em $\delta^{13}\text{C}$, sendo os principais: i) a interação das rochas carbonáticas com águas oceânicas mais profundas (Kump, 1991); ii) maior acúmulo e preservação de matéria orgânica, seja devido a mudanças fisiográficas na bacia gerando maior produção de biomassa ou maior preservação de matéria orgânica (p.e., Chanton and Lewis, 1999; Longinelli and Edmond, 1983; Prahl et al., 1994; Santos et al., 2004); iii) mudanças climáticas glaciais (p.e., Alvarenga et al., 2019; Azmy et al., 2008, 2006, 2001; Halverson et al., 2010). Tais fenômenos são explicitados e discutidos a seguir a luz do contexto geológico em que os carbonatos da Formação Caboclo foram depositados.

4.3.3.1. Interação com águas mais profundas

A depleção dos carbonatos em $\delta^{13}\text{C}$ pode ser explicada pelas variações isotópicas na água marinha com o aumento da profundidade, já que águas mais profundas apresentam comparativamente maior influxo de matéria orgânica e sua decomposição pode resultar em uma estratificação da coluna de água, onde carbonatos depositados em maior profundidade apresentam menores valores de $\delta^{13}\text{C}$ (Kump, 1991). Tal fenômeno também poderia ocorrer se a rocha, mesmo formada em ambientes mais rasos, for submetida a diagênese precoce interagindo com essas águas mais profundas, o que acabaria por modificar sua assinatura geoquímica original. No entanto não há registro que os carbonatos da Formação Caboclo tenham sido submetidos a condições significativamente mais profundas, haja vista que são interpretados como depósitos de mar raso (Guimarães and Pedreira, 1990; Rocha, 1998; Rocha et al., 1990; Srivastava and Rocha, 1999).

4.3.3.2. Acúmulo de matéria orgânica

Outros fenômenos que podem provocar maior acúmulo de matéria orgânica são as transgressões e sedimentação em águas epicontinentais. As interpretações quimioestratigráficas costumam assumir que a composição isotópica do carbono orgânico dissolvido (DIC) é homogênea na superfície dos oceanos, no entanto mares

epicontinentais mostram que o $\delta^{13}\text{C}$ pode variar lateralmente (Gilleaudau, 2007). O influxo de material orgânico terrestre, enriquecido no isótopo leve de carbono, é maior em ambientes epicontinentais do que pericontinentais, depletando as águas oceânicas dos primeiros em $\delta^{13}\text{C}$ (Kah et al., 2012). Este é um possível mecanismo para explicar a variabilidade da curva isotópica global de $\delta^{13}\text{C}$ (Figura 8), onde há um platô ao redor de +4‰ no final do Mesoproterozóico e fortes incursões negativas que logo retornam ao patamar anterior. Tais incursões representariam o aumento médio do nível do mar global e a formação de mares epicontinentais sobre crosta continental sujeitos a maior influxo de matéria orgânica terrestre (Kah et al., 2012). A remineralização *in situ* do carbono orgânico através de bactérias anaeróbicas foi proposta por Gilleaudeau & Kah (2013) como um outro mecanismo para explicar os valores isotópicos negativos de carbono em rochas do Grupo El Mreiti no Cráton do Oeste Africano. Neste ambiente, em condições de anoxia e águas pobres em sulfato, a atuação das comunidades anaeróbicas são capazes de explicar depleções de $\delta^{13}\text{C}$ de até +4‰ em relação aos depositados em águas pericratônicas.

4.3.3.3. Influência de glaciações nos valores de $\delta^{13}\text{C}$

Incursões negativas de isótopos de carbono também são registradas após eventos glaciais, principalmente devido à pouca biomassa disponível após as glaciações, ou ainda, precedendo estes eventos (p.e., Alvarenga et al., 2019; Azmy et al., 2008, 2006, 2001; Halverson et al., 2010). No entanto, isto não parece se aplicar aos carbonatos da Formação Caboclo, que foram depositados em ambiente marinho raso não tendo sido reportado influência glacial (Alkmim and Martins-Neto, 2012; Rocha, 1998). Depósitos glaciais ocorrem regionalmente apenas na Formação Bebedouro, separada por discordância das formações Caboclo e Morro do Chapéu (Figura 4) (Guimarães et al., 2011). Desta forma, a hipótese dos valores depletados de $\delta^{13}\text{C}$ terem origem relacionada a atividades glaciais pode ser descartada.

A ausência de evidência de atividades glaciais em depósitos próximos a idade de deposição das rochas da Formação Caboclo, bem como as condições marinhas relativamente pouco profundas da Formação Caboclo sugerem que a hipótese mais provável para explicar os valores depletados de $\delta^{13}\text{C}$ seja o maior acúmulo e preservação de matéria orgânica.

4.3.4. Registros isotópicos em unidades Mesoproterozóicas do Brasil e implicações para correlação estratigráfica

No Brasil também ocorrem outros registros de unidades carbonáticas mesoproterozóicas na margem do cráton São Francisco. Na margem sudoeste há outros depósitos do Supergrupo Espinhaço, enquanto na margem oeste ocorrem os depósitos do Grupo Paranoá. Na região sudoeste, o topo do Supergrupo Espinhaço é constituído pela Formação Rio do Pardo, tipificada por siltitos e dolomitos, possivelmente correlatos aos carbonatos da Formação Caboclo, que exibem valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando de -0.9‰ a $+1.9\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O}$ de -6.1‰ a -2.6‰ (Santos et al., 2004). Já os depósitos do Grupo Paranoá são tipificados principalmente por rochas siliciclásticas depositadas em ambiente marinho raso e, subordinadamente camadas estromatolíticas (Dardenne, 1979) que exibem um espectro de variação de $\delta^{13}\text{C}$ de $+0.6\text{‰}$ a $+3.6\text{‰}$ (Alvarenga et al., 2014) e $+0.4\text{‰}$ a $+1.3\text{‰}$ (Santos et al., 2000). Dados de microfósseis e de estromatólitos sugerem idades de deposição entre 1170-950 Ma (Fairchild et al., 1996), enquanto idades máximas de deposição U-Pb de zircão detríticos são de 1.54 Ga (Matteini et al., 2012). Os carbonatos do Grupo Paranoá possivelmente são cronocorrelatos aos carbonatos da Formação Caboclo, de idade 1140 ± 140 Ma (Babinski et al., 1993).

Com base nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ supracitados é notório que os carbonatos da Formação Caboclo são significativamente mais depletados no isótopo de carbono, com valores de -2.3 e -0.85‰ , tanto em relação aos registros de mesma idade identificados no Brasil quanto aos depósitos registrados na maior parte da curva global da Figura 8. Excetua-se a esta regra, as incursões negativas do isótopo de carbono que ocorrem próximo ao final do Mesoproterozóico, que atingem valores próximos aos verificados na Formação Caboclo. Desta forma é possível que (a) os carbonatos da Formação Caboclo sejam correlatos globalmente a essas incursões negativas, com idades entre 1.1 e 1.0 Ga. Tais incursões são ocasionadas por eventos orogênicos na borda das bacias sedimentares, gerando oscilações do nível do mar e restrição a circulação das águas, alterando consequentemente o fluxo de carbono orgânico (Kah et al., 1999). Eventos orogênicos são registrados nesta idade na borda do cráton do Congo, possivelmente relacionado a formação de Rodínia (De Waele et al., 2008) ; (b) os carbonatos da Formação Caboclo

reflitam apenas condições ambientais locais, sob influência do aporte de sedimentos detríticos e de matéria orgânica em um contexto deposicional onde os carbonatos estão intercalados a rochas pelíticas da Formação Caboclo, podendo inclusive coexistir lateralmente. Como os registros isotópicos locais e, até mesmo globais, são escassos, tais hipóteses necessitam de estudos em outros afloramentos da mesma bacia para serem confirmadas.

Os valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ para os carbonatos da Formação Caboclo aflorantes na gruta Cristal se concentram entre -9.5 e -7.5‰, estando levemente mais depletados do que os obtidos por Alvarenga et al. (2014) para as rochas do Grupo Paranoá, que apresentam um espectro variando de -8 a -3‰, os obtidos para o Grupo Kyrpy na Europa, na região a sudeste dos Urais, cujo $\delta^{18}\text{O}$ varia de -10 a -4‰ (Kah et al., 2007) e as rochas do Supergrupo Bylot no Canadá, que variam de -8.5 a -2‰ (Kah et al., 1999). Desta forma, mesmo com essa leve depleção nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ das amostras analisadas neste estudo, há de se considerar que esta é uma sucessão pequena, de 50 metros, em contraste com as demais, que apresentam centenas de metros e podem representar uma variabilidade maior ao longo do tempo geológico. Além disso, a utilização dos isótopos de oxigênio para inferência de condições ambientais é mais controversa devido a possibilidade de mudanças seculares, seja por modificações diagenéticas ou por variações laterais dos valores das águas marinhas (p.e., Jeffrés et al., 2007; Kasting and Howard, 2006), sendo razoável supor que as composições isotópicas de oxigênio aqui reportadas são consistentes com os valores marinhos reportados em amostras de carbonatos bem preservados para ambientes marinhos restritos no Proterozóico (Bartley et al., 2007; Kah et al., 2007, 1999).

5. Conclusões

O estudo das diferentes fácies sedimentares associada a silicificação hidrotermal e a carstificação permitiu identificar que fluidos hidrotermais ricos em sílica foram canalizados em determinadas camadas estratigráficas na gruta Cristal. Além disso análises isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ destes carbonatos permitiram inferir condições ambientais de deposição das mesmas e compará-las do ponto de vista quimioestratigráfico com outros depósitos de mesma idade. Desta forma, apresentamos as seguintes conclusões:

- (1) A sucessão sedimentar aflorante na gruta Cristal é dividida em dois intervalos estratigráficos separadas por uma rocha selante no meio depositadas em um evento transgressivo. O intervalo inferior apresenta maior intensidade de silicificação que o superior;
- (2) Há o registro de uma paragênese mineral hidrotermal associada a sílica, seja nos veios, nas brechas hidráulicas ou nas rochas carbonáticas que indicam a origem hidrotermal da silicificação;
- (3) A silicificação hidrotermal é controlada em diferentes escalas. O selo tipificado pela marga dificulta a ascensão de fluidos e confina a silicificação a um intervalo, definindo um controle estratigráfico em baixa frequência. Dentro deste intervalo, camadas em escala métrica organizadas de maneira cíclica controlam a intensidade de silicificação por camada, resultando em um controle estratigráfico de alta frequência, onde camadas mais porosas e permeáveis controlam a migração lateral dos fluidos hidrotermais;
- (4) O processo de silicificação hidrotermal e carstificação nos carbonatos da gruta Cristal constituem um análogo para o estudo de reservatórios carbonáticos, mostrando o impacto da ciclicidade e do empilhamento estratigráfico no controle do fluxo de fluidos hidrotermais. Este fenômeno impacta significativamente o comportamento de reservatórios carstificados;
- (5) Os valores mais depletados de $\delta^{13}\text{C}$ nos carbonatos Mesoproterozóicos aflorantes na Formação Caboclo podem representar as incursões negativas na curva isotópica global de carbono registradas no final do Mesoproterozóico, no período

entre 1.1 e 1.0 Ga. Tal correlação necessita de estudos adicionais na mesma bacia para ser efetivamente estabelecida;

- (6) Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais depletados nas rochas da Formação Caboclo refletem maior aporte e/ou preservação de matéria orgânica, estando as rochas do intervalo superior, depositadas em ambiente árido, com depleção em $\delta^{13}\text{C}$ mais acentuada;
- (7) Não foi possível identificar a ocorrência de fracionamento isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ entre os carbonatos hospedeiros e os preenchimentos tardios (veios e brechas hidráulicas). A interação fluido-rocha pode não ter sido suficiente para gerar um fracionamento isotópico ou ainda, os preenchimentos tardios podem ter sido afetados por processos telodiagenéticos.

6. Referências Bibliográficas

- Alkmim, F.F., Brito Neves, B.B., Alves, J.A.C., 1993. Arcabouço tectônico do cráton do São Francisco - uma revisão, in: Dominguez, J.M.L., Barbosa, J.F.D. (Eds.), O Cráton Do São Francisco. SBG/NBA-SE, Salvador (BA), pp. 45–62.
- Alkmim, F.F., Martins-Neto, M.A., 2012. Proterozoic first-order sedimentary sequences of the São Francisco craton, eastern Brazil. *Mar. Pet. Geol.* 33, 127–139.
- Alvarenga, C.J.S., Oliveira, G.D., Vieira, L.C., Santos, R. V., Baptista, M.C., Dantas, E.L., 2019. Carbonate chemostratigraphy of the Vazante Group, Brazil: A probable Tonian age. *Precambrian Res.* 331, 105378. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.105378>
- Alvarenga, C.J.S., Santos, R. V., Vieira, L.C., Lima, B.A.F., Mancini, L.H., 2014. Meso-Neoproterozoic isotope stratigraphy on carbonates platforms in the brasilia belt of Brazil. *Precambrian Res.* 251, 164–180. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2014.06.011>
- Auler, A.S., 1999. Karst evolution and paleoclimate of eastern Brazil. Univeristy of Bristol.
- Auler, A.S., Klimchouk, A., Bezerra, F.H.R., Cazarin, C.L., Ennes-Silva, R., Balsamo, F., 2017. Origin and Evolution of Toca da Boa Vista and Toca da Barriguda Cave System in North-eastern Brazil. pp. 827–840. https://doi.org/10.1007/978-3-319-53348-3_56
- Auler, A.S., Smart, P., 2003. The influence of bedrock-derived acidity in the development of surface and underground karst: Evidence from the Precambrian carbonates of semi-arid northeastern Brazil. *Earth Surf. Process. Landforms* 28(2), 157–168.
- Azmy, K., Kaufman, A.J., Misi, A., Oliveira, T.S., 2006. Isotope stratigraphy of the Lapa Formation, São Francisco Basin, Brazil: Implications for Late Neoproterozoic glacial events in South America. *Precambrian Res.* 149, 231–248.
- Azmy, K., Kendall, B., Creaser, R.A., Heaman, L., Oliveira, T.S., 2008. Global correlation of the Vazante Group, São Francisco Basin, Brazil: Re–Os and U–Pb radiometric age constraints. *Precambrian Res.* 164, 160–172.
- Azmy, K., Veizer, J., Misi, A., Oliveira, T.S., Sanches, A.L., Dardenne, M.A., 2001. Dolomitization and isotope stratigraphy of the Vazante Formation, São Francisco Basin, Brazil. *Precambrian Res.* 112, 303–329.
- Babinski, M., Van Schmus, W.R., Chemale, F.J., Neves, B.B.B., Rocha, A.J.D., 1993. Idade isocrônica Pb–Pb em rochas carbonáticas da Formação Caboclo em Morro do Chapéu, BA. II Simpósio sobre o Cráton do São Francisco, Sociedade Brasileira de Geologia 2, Salvador (BA), p. Anais, 160–163.
- Bartley, J.K., Kah, L.C., McWilliams, J.L., Stagner, A.F., 2007. Carbon isotope chemostratigraphy of the Middle Riphean type section (Avzyan Formation, Southern Urals, Russia): Signal recovery in a fold-and-thrust belt. *Chem. Geol.* 237, 211–232. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.06.018>

- Bartley, J.K., Semikhatov, M.A., Kaufman, A.J., Knoll, A.H., Pope, M.C., Jacobsen, S.B., 2001. Global events across the Mesoproterozoic-Neoproterozoic boundary: C and Sr isotopic evidence from Siberia, *Precambrian Research*.
- Bertotti, G., Audra, P., Auler, A., Bezerra, F.H., de Hoop, S., Pontes, C., Prabhakaran, R., Lima, R., 2020. The Morro Vermelho hypogenic karst system (Brazil): Stratigraphy, fractures and flow in a carbonate strike-slip fault zone with implications for carbonate reservoirs. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 104, 2029–2050. <https://doi.org/DOI:10.1306/05212019150>
- Bizzi, L.A., Schobbenhaus, C., Vidotti, R.M., Gonçalves, J.H. (Eds), 2003. *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil, Texto, Mapa & SIG. CPRM, Serviço Geológico do Brasil, Brasília*, p. 692.
- Bloch, S., 1991. Empirical prediction of porosity and permeability in sandstones. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 75, 1145–1160.
- Bonfim, L.F.C., Rocha, A.J.D., Pedreira, A.J., Morais, J.C., Guimarães, J.T., Tesch, N.A., 1985. Projeto Bacia de Irecê. CPRM (Relatório Final. Salvador).
- Brito Neves, B.B., Cordani, U.G., Torquato, J.R.F., 1980. Evolução Geocronológica do Pré-cambriano no Estado da Bahia, in: Inda, H.A. V., Duarte, F.B. (Eds.), *Geologia e Recursos Minerais Do Estado Da Bahia; Textos Básicos. SME/CPM, Salvador*, pp. 1–101.
- Brockie, D.C., Hare, E.H., Dingess, P.R., 1968. The geology and ore deposits of the Tri-State district of Missouri, Oklahoma, and Kansas, in: Ridge, J.D. (Ed.), *The Ore Deposits of the United States, 1933–1967. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, pp. 400–430.
- Buick, R., Des Marais, D.J., Knoll, A.H., 1995. CHEMICAL GEOLOGY INCL" DING Stable isotopic compositions of carbonates from the Mesoproterozoic Bangemall Group, northwestern Australia, *Chemical Geology*.
- Burchette, T.P., 2012. Carbonate rocks and petroleum reservoirs: a geological perspective from the industry. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 370, 17–37. <https://doi.org/10.1144/sp370.14>
- Bustillo, M.A., 2010. Silicification of Continental Carbonates, in: Alonso-Zarza, A.M., Tanner, L.H. (Ed.), *Carbonates in Continental Settings: Geochemistry, Diagenesis and Applications. Developments in Sedimentology, Elsevier*, pp. 153–178.
- Caxito, F. de A., Halverson, G.P., Uhlein, A., Stevenson, R., Gonçalves Dias, T., Uhlein, G.J., 2012. Marinoan glaciation in east central Brazil. *Precambrian Res.* 200–203, 38–58. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2012.01.005>
- Cazarin, C.L., Bezerra, F.H.R., Borghi, L., Santos, R. V., Favoreto, J., Brod, J.A., Auler, A.S., Srivastava, N.K., 2019. The conduit-seal system of hypogene karst in Neoproterozoic carbonates in northeastern Brazil. *Mar. Pet. Geol.* 101, 90–107. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.11.046>
- Chanton, J.P., Lewis, F.G., 1999. Plankton and Dissolved Inorganic Carbon Isotopic Composition in a River-Dominated Estuary: Apalachicola Bay, Florida. *Estuaries* 22, 575–583. <https://doi.org/10.2307/1353045>
- Chemale, F., Dussin, I.A., Alkmim, F.F., Martins, M.S., Queiroga, G., Armstrong, R.,

- Santos, M.N., 2012. Unravelling a Proterozoic basin history through detrital zircon geochronology: The case of the Espinhaço Supergroup, Minas Gerais, Brazil. *Gondwana Res.* 22, 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2011.08.016>
- Chemale Jr., F., Alkmim, F.F., Endo, I., 1993. Late Proterozoic tectonism in the interior of the São Francisco craton, in: Findlay, R.H., Unrug, R., Banks, M.R., Veevers, J.J. (Eds.), *Gondwana Eight: Assembly, Evolution and Dispersal*. Balkema, Rotterdam, pp. 29–41.
- Choquette, P.W., Pray, L.C., 1970. Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 54, 207–244.
- Collinson, J.D., 1969. The sedimentology of the Grindslow shales and the Kinderscout Grit: a deltaic complex in the Namurian of northern England. *J. Sediment. Petrol.* 39, 194–221.
- Cunningham, K.J., Carlson, J.L., Wingard, G.L., Robinson, E., Wacker, M.A., 2004. Characterization of aquifer heterogeneity using cyclostratigraphy and geophysical methods in the upper part of the karstic Biscayne aquifer, southeastern Florida. *Water-Resources Investig. Rep.* 3, 46.
- Cunningham, K.J., Renken, R.A., Wacker, M.A., Zygnerski, M.R. Robinson, E., Shapiro, A.M., Wingard, G.L., 2006. Application of carbonate cyclostratigraphy and borehole geophysics to delineate porosity and preferential flow in the karst limestone of the Biscayne aquifer, SE Florida. *Perspect. karst Geomorphol. Hydrol. geochemistry* 404, 191–208. [https://doi.org/10.1130/2006.2404\(16\)](https://doi.org/10.1130/2006.2404(16)).
- Dardenne, M.A., 1979. A estratigrafia dos Grupos Bambuí e Macaúbas no Brasil central. *Núcleo de Minas Gerais/SBG* 1, 43–52.
- Davies, G.R., Smith, L.B., 2006a. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* <https://doi.org/10.1306/05220605164>
- Davies, G.R., Smith, L.B., 2006b. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* <https://doi.org/10.1306/05220605164>
- De Brito Neves, B.B., Fuck, R.A., Pimentel, M.M., 2014. The Brasiliano collage in South America: A review. *Brazilian J. Geol.* <https://doi.org/10.5327/Z2317-4889201400030010>
- De Luca, P.H.V., Matias, H., Carballo, J., Sineva, D., Pimentel, G.A., Tritlla, J., Esteban, M., Loma, R., Alonso, J.L.A., Jiménez, R.P., Pontet, M., Martinez, P.B., Vega, V., 2017. Breaking barriers and paradigms in presalt exploration: The pão de açúcar discovery (Offshore Brazil), in: *AAPG Memoir*. American Association of Petroleum Geologists, pp. 177–193. <https://doi.org/10.1306/13572007M1133686>
- de Souza, E.G., Scherer, C.M.S., dos Reis, A.D., Bállico, M.B., Ferronato, J.P.F., Bofill, L.M., Kifumbi, C., 2019. Sequence stratigraphy of the mixed wave-tidal-dominated Mesoproterozoic sedimentary succession in Chapada Diamantina Basin, Espinhaço supergroup– Ne/Brazil. *Precambrian Res.* 327, 103–120. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.03.007>
- De Waele, B., Johnson, S.P., Pisarevsky, S.A., 2008. Palaeoproterozoic to

- Neoproterozoic growth and evolution of the eastern Congo Craton: Its role in the Rodinia puzzle. *Precambrian Res.* 160, 127–141. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2007.04.020>
- Derry, L.A., 2010. A burial diagenesis origin for the Ediacaran Shuram-Wonoka carbon isotope anomaly. *Earth Planet. Sci. Lett.* 294, 152–162. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.03.022>
- Dickson, J.A.D., 1966. Carbonate identification and diagenesis as revealed by Staining. *J. Sediment. Petrol.* 36, 491–505.
- Dong, S., You, D., Guo, Z., Guo, C., Chen, D., 2018. Intense silicification of Ordovician carbonates in the Tarim Basin: Constraints from fluid inclusion Rb–Sr isotope dating and geochemistry of quartz. *Terra Nov.* 30, 406–413. <https://doi.org/10.1111/ter.12356>
- Dristas, J.A., Martinez, J.C., vanden Kerkhof, A.M., Massonne, H.J., Theye, T., Frisicale, M.C., Gregori, D.A., 2017. Hydrothermal karst and associated breccias in Neoproterozoic limestone from the Barker-Villa Cacique area (Tandilia belt), Argentina. *J. South Am. Earth Sci.* 76, 182–197.
- Dublyansky, Y. V., Klimchouk, A.B., Spötl, C., Timokhina, E.I., Amelichev, G.N., 2014. Isotope wallrock alteration associated with hypogene karst of the Crimean Piedmont, Ukraine. *Chem. Geol.* 377, 31–44. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.04.003>
- Dunham, R.J., 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture, in: Ham, W.E. (Ed. . (Ed.), *Classification of Carbonates Rocks*. American Association of Petroleum Geologists, pp. 108-121 (Memoir I).
- Ehrenberg, S.N., Walderhaug, O., Bjerlykke, K., 2012. Carbonate porosity creation by mesogenetic dissolution: Reality or illusion? *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 96, 217–225. <https://doi.org/10.1306/05031110187>
- Ellis, D.V., Singer, J.M., 2007. Gamma Ray Devices, in: *Well Logging for Earth Scientists*. Springer Netherlands, Dordrecht, p. 692.
- Embry, A.F., Johannessen, E.P., 1992. T-R sequence stratigraphy, facies analysis and reservoir distribution in the uppermost Triassic-Lower Jurassic successions, western Sverdrup Basin, Arctic Canada, in: Vorren, T.O. (Ed.), *Arctic Geology and Petroleum Potencial*. Norwegian Petroleum Society (NPF).
- Embry, A.F., Klovan, J.E., 1971. A Late Devonian reef tract on northeastern banks islnad, N.W.T. *Bull. Can. Pet. Geol.* 19, 730–781.
- Ennes-Silva, R.A., Bezerra, F.H.R., Nogueira, F.C.C., Balsamo, F., Klimchouk, A., Cazarin, C.L., Auler, A.S., 2016. Superposed folding and associated fracturing influence hypogene karst development in Neoproterozoic carbonates, São Francisco Craton, Brazil. *Tectonophysics* 666, 244–259. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2015.11.006>
- Enos, P., Sawatsky, L.H., 1981. Pore networks in Holocene carbonate sediments. *J. Sediment. Petrol.* 51, 961–986. <https://doi.org/10.1306/212F7DF1-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Fairchild, T.R., Schopf, J.W., Shen-Miller, J., Guimarães, E.M., Edwards, M.D., Lagstein, A., Li, X.P.M., Melo-Filho, L.S., 1996. Recent Discoveries of Proterozoic

- microfossils in south-central Brazil. *Precambrian Res.* 80, 125–152.
- Ford, D., Williams, P., 2007. *Karst hydrogeology and geomorphology*. John Wiley & Sons, Wiley, Chichester.
- Frank, T.D., Lyons, T., Lohmann, K.C., 1997. Isotopic evidence for the paleoenvironmental evolution of the Mesoproterozoic Helena Formation, Belt Supergroup, Montana, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5023–5041.
- Fu, H., Han, J., Meng, W., Feng, M., Hao, L., Gao, Y., Guan, Y., 2017. Forming mechanism of the Ordovician karst carbonate reservoirs on the northern slope of central Tarim Basin. *Nat. Gas Ind. B* 4, 294–304. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2017.03.001>
- Gilleaudeau, G.J., Kah, L.C., 2013. Carbon isotope records in a Mesoproterozoic epicratonic sea: Carbon cycling in a low-oxygen world. *Precambrian Res.* 228, 85–101. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2013.01.006>
- Girard, J.-P., San Miguel, G., 2017. Evidence of High Temperature Hydrothermal Regimes in the Pre-Salt Series, Kwanza Basin, Offshore Angola, in: *American Association of Petroleum Geologists Annual Convention and Exhibition*. Houston, Texas, USA, p. Abstracts.
- Grare, A., Lacombe, O., Mercadier, J., Benedicto, A., Guilcher, M., Trave, A., Ledru, P., Robbins, J., 2018. fault zone evolution and development of a structural and hydrological barrier: The quartz breccia in the kiggavik area (nunavut, Canada) and its control on uranium mineralization. *Minerals* 8, 1–28.
- Grotzinger, J.P., Fike, D.A., Fischer, W.W., 2011. Enigmatic origin of the largest-known carbon isotope excursion in Earth's history. *Nat. Geosci.* 4, 285–292. <https://doi.org/10.1038/ngeo1138>
- Gu, Y., Lu, Z., Jiang, Y., Jiang, C., Luo, M., Zhu, X., 2019. A Model of Hydrothermal Dolomite Reservoir Facies in Precambrian Dolomite, Central Sichuan Basin, SW China and its Geochemical Characteristics. *Acta Geol. Sin.* 93, 130–145. <https://doi.org/10.1111/1755-6724.13770>
- Guadagnin, F., Chemale, F., Magalhães, A.J.C., Santana, A., Dussin, I., Takehara, L., 2015. Age constraints on crystal-tuff from the Espinhaço Supergroup - Insight into the Paleoproterozoic to Mesoproterozoic intracratonic basin cycles of the Congo-São Francisco Craton. *Gondwana Res.* 27, 363–376. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2013.10.009>
- Guimarães, J.T., Martins, A.A.M., Andrade Filho, E.L., Loureiro, H.S.C., Arcanjo, J.B.A., Neves, J.P., Abram, M.B., Silva, M.G., Melo, R.C., Bento, R.V., 2005. Projeto Ibitiara–Rio de Contas Geological map, scale 1:200.000.
- Guimarães, J.T., Misi, A., Pedreira, A.J., Dominguez, J.M.L., 2011. The Bebedouro Formation, Una Group, Bahia (Brazil). *Geol. Soc. Mem.* 36, 503–508. <https://doi.org/10.1144/M36.47>
- Guimarães, J.T., Pedreira, A.J., 1990. Geologia da Chapada Diamantina Oriental, Bahia (Folha Utinga), in: Guimarães, J.T., Pedreira, A.J. (Eds.), *Programa de Levantamentos Geológicos Básicos Do Brasil. Utinga (Folha SD.24-V-A-II) Estado Da Bahia, Texto Explicativo*. Brasília, pp. 19–92.

- Halverson, G.P., Hoffman, P.F., Schrag, D.P., Maloof, A.C., Rice, A.H.N., 2005. Toward a Neoproterozoic composite carbon-isotope record. *Geol. Soc. Am. Bull.* 117, 1181–1207.
- Halverson, G.P., Wade, B.P., Hurtgen, M.T., Barovich, K.M., 2010. Neoproterozoic chemostratigraphy. *Precambrian Res.* 182, 337–350.
- Heilbron, M., Cordani, U.G., Alkmim, F.F., 2017. The São Francisco Craton and Its Margins, in: *São Francisco Craton, Eastern Brazil*. pp. 3–13. https://doi.org/10.1007/978-3-319-01715-0_1
- Herlinger, R., Zambonato, E.E., De Ros, L.F., 2017. Influence of Diagenesis On the Quality of Lower Cretaceous Pre-salt Lacustrine Carbonate Reservoirs from Northern Campos Basin, Offshore Brazil. *J. Sediment. Res.* 87, 1285–1313. <https://doi.org/10.2110/jsr.2017.70>
- Hesse, R., 1989. Silica diagenesis: origin of inorganic and replacement cherts. *Earth-Science Rev.* 26, 253–284. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0012-8252\(89\)90024-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0012-8252(89)90024-X)
- Hovorka, S.D., Mace, R.E., Collins, E.W. 1998, 1998. Permeability structure of the Edwards aquifer, south Texas-Implications for aquifer management. *Bur. Econ. Geol. Rep. Investig.* 250, 55.
- Jacobsen, S.B., Kaufman, A.J., 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chem. Geol.* 161, 37–57.
- Jeffrés, J.B.D., Shields, G.A., K., W., 2007. The oxygen isotope evolution of seawater. A critical review of a long-standing controversy and an improved geological water cycle model for the past 3.4 billion years. *EarthScience Rev.* 83, 83–122.
- Kah, L.C., Bartley, J.K., Teal, D.A., 2012. Chemostratigraphy of the Late Mesoproterozoic Atar Group, Taoudeni Basin, Mauritania: Muted isotopic variability, facies correlation, and global isotopic trends. *Precambrian Res.* 200–203, 82–103. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2012.01.011>
- Kah, L.C., Crawford, D.C., Bartley, J.K., Kozlov, V.I., Sergeeva, N.D., Puchkov, V.N., 2007. C-and Sr-isotope chemostratigraphy as a tool for verifying age of Riphean deposits in the Kama-Belaya aulacogen, the east European platform. *Stratigr. Geol. Correl.* 15, 12–29. <https://doi.org/10.1134/S0869593807010029>
- Kah, L.C., Sherman, A.G., Narbonne, G.M., Knoll, A.H., Kaufman, A.J., Kah, L., Knoll, A., Sherman, A., Narbonne, G., Kaufman, A., 1999. 3 C stratigraphy of the Proterozoic Bylot Supergroup, Baffin Island, Canada: implications for regional lithostratigraphic correlations, *Can. J. Earth Sci.*
- Karagodin, Y.N., 1975. Relações mútuas entre os complexos cíclicos sedimentares em seções de bacias contendo petróleo e gás. *Dohl. Akad. Nauk. SSSR* 220, 1414–1416.
- Kasting, J.F., Howard, M.T., 2006. Atmospheric composition and climate on the early Earth. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 361, 1733–1741. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1902>
- Kaufman, A.J., Knoll, A.H., 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Res.* 73, 27–49.

- Kerans, C., Tinker, S.W., 1997. Sequence stratigraphy and characterization of carbonate reservoirs. *Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Short Course Notes* 40, 130.
- Klimchouk, A., 2012. Speleogenesis, Hypogenic. *Encycl. Caves* 748–765. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-383832-2.00110-9>
- Klimchouk, A., Bezerra, F.H., Auler, A., Cazarin, C., 2016. Hypogenic origin, geologic controls and functional organization of a giant cave system in Precambrian carbonates, Brazil. *Geomorphology* 253, 385–405.
- Klimchouk, A., Tymokhina, E., Amelichev, G., 2012. Speleogenetic effects of interaction between deeply derived fracture-conduit flow and intrastratal matrix flow in hypogene karst settings. *Int. J. Speleol.* 41, 161–179. <https://doi.org/10.5038/1827-806X.41.2.4>
- Klimchouk, A.B., Ford, D.C., 2000. Types of karst and evolution of hydrogeologic settings, in: Klimchouk, A., Ford, D.C., Palmer, A.N., Dreybrodt, W. (Eds.), *Speleogenesis: Evolution of Karst Aquifers*. National Speleological Society, Huntsville, pp. 45–53.
- Knauth, L.P., Lowe, D.R., 2003. High Archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of cherts in the 3.5 Ga Swaziland Supergroup, South Africa. *Geol. Soc. Am. Bull.* 115, 566–580.
- Knoll, A.H., Hayes, J.M., Kaufman, A.J., Swett, K., Lambert, I.B., 1986. Secular variation in carbon isotope ratios from Upper Proterozoic successions of Svalbard and east Greenland. *Nature* 321, 832–838.
- Kump, L.R., 1991. Interpreting carbon-isotope excursions : Stranglove oceans. *Geology* 19, 299–302. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1991\)019<0299](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1991)019<0299)
- Kyle, J.R., Misi, A., 1997. Origin of zn-pb-ag sulfide mineralization within upper proterozoic phosphate-rich carbonate strata, irecê basin, bahia, brazil. *Int. Geol. Rev.* 39, 383–399. <https://doi.org/10.1080/00206819709465279>
- Li, C., Peng, P., Sheng, G., Fu, J., Yan, Y., 2002. A carbon isotopic biogeochemical study of Meso- to Neoproterozoic sediments from the Jixian section, North China. *Acta Geol. Sin.* 76, 433–440.
- Lima, B.E.M., De Ros, L.F., 2019. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. *Sediment. Geol.* 383, 55–81. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2019.01.006>
- Lima, B.E.M., Tedeschi, L.R., Pestilho, A.L.S., Santos, R.V., Vazquez, J.C., Guzzo, J.V.P., De Ros, L.F., 2020. Deep-burial hydrothermal alteration of the Pre-Salt carbonate reservoirs from northern Campos Basin, offshore Brazil: Evidence from petrography, fluid inclusions, Sr, C and O isotopes. *Mar. Pet. Geol.* 113. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.104143>
- Longinelli, A., Edmond, J.M., 1983. Isotope geochemistry of the Amazon basin: a reconnaissance. *J. Geophys. Res.* 88, 3703–3717.
- Lucia, 1983. Petrophysical Parameters Estimated From Visual Descriptions of Carbonate Rocks: A Field Classification of Carbonate Pore Space. *J. Pet. Technol.* 35, 629–637.

- Lucia, F., Kerans, C., Jennings, J., 2013. Carbonate Reservoir Characterization. *J. Pet. Technol.* 55.
- Matteini, M., Dantas, E., Pimentel, M.M., Alvarenga, C.J.S., Dardenne, M.A., 2012. U–Pb and Hf isotope study on detrital zircons from the Paranoá Group, Brasília Belt Brazil: Constraints on depositional age at Mesoproterozoic – Neoproterozoic transition and tectonomagmatic events in the São Francisco craton. *Precambrian Res.* 206–207, 168–181.
- McKnight, E.T., 1935. Zinc and lead deposits of Northern Arkansas.
- Menezes, C.P., Bezerra, F.H.R., Balsamo, F., Mozafari, M., Vieira, M.M., Srivastava, N.K., de Castro, D.L., 2019. Hydrothermal silicification along faults affecting carbonate-sandstone units and its impact on reservoir quality, Potiguar Basin, Brazil. *Mar. Pet. Geol.* 110, 198–217. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.07.018>
- Miall, A.D., 1996. The Geology of Fluvial Deposits, in: *Sedimentary Facies, Basin Analysis, and Petroleum Geology*. Springer-Verlag, Berlin, p. 582.
- Misi, A., Batista, J., Teixeira, G., 2012. Mapa Metalogenético Digital do Estado da Bahia e Principais Províncias Mineraias Ground and air Magnetometry application for Mineral Exploration View project High-resolution chemostratigraphic global correlations View project.
- Misi, A., Iyer, S.S.S., Tassinari, C.S.G., Franca-Rocha, W.J.S., Coelho, C.E.S., Cunha, I.A., Gomes, A.S., 2004. Dados Isotópicos De Chumbo Em Sulfetos E a Evolução Metalogenética Dos Depósitos De Zinco E Chumbo Das Coberturas Neoproterozóicas Do Cráton Do São Francisco. *Rev. Bras. Geociências* 34, 263–274. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2004342263274>
- Misi, A., Kyle, J.R., 1994. Upper Proterozoic carbonate stratigraphy, diagenesis, and stromatolitic phosphorite formation, Irece Basin, Bahia, Brazil. *J. Sediment. Res. A Sediment. Petrol. Process.* 64 A, 299–310. <https://doi.org/10.1306/d4267d84-2b26-11d7-8648000102c1865d>
- Misi, A., Veizer, J., 1998. Neoproterozoic carbonate sequences of the Una Group, Irecê Basin, Brazil: Chemostratigraphy, age and correlations. *Precambrian Res.* 89, 87–100. [https://doi.org/10.1016/s0301-9268\(97\)00073-9](https://doi.org/10.1016/s0301-9268(97)00073-9)
- Morley, C.K., Warren, J., Tingay, M., Boonyasaknanon, P., Julapour, A., 2014. Comparison of modern fluid distribution, pressure and flow in sediments associated with anticlines growing in deepwater (Brunei) and continental environments (Iran). *Mar. Pet. Geol.* 51, 210–229. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.11.011>
- Packard, J.J., Al-Aasm, I., Samson, I., Berger, Z., Davies, J., 2001. A Devonian hydrothermal chert reservoir: The 225 bcf parkland field, british columbia, Canada. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 85, 51–84. <https://doi.org/10.1306/8626c75d-173b-11d7-8645000102c1865d>
- Palmer, A.N., 2007. *Cave Geology*. Ohio, Cave Books, Dayton.
- Panda, M., Lake, L., 1994. Estimation of single-phase permeability from parameters of particle size distribution. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 78, 1028–1039.
- Paradis, S., Canada, N.R., Dewing, K., Canada, N.R., 2007. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits, *Mineral Deposits of Canada: A Synthesis of Major Deposit- Types*,

District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods., Special Publication 5.

- Pedreira, A.J., De Waele, B., 2008. Contemporaneous evolution of the palaeoproterozoic mesoproterozoic sedimentary basins of the São Francisco-Congo craton. *Geol. Soc. Spec. Publ.* 294, 33–48. <https://doi.org/10.1144/SP294.3>
- Poros, Z., Jagniecki, E., Luczaj, J., Kenter, J., Gal, B., Correa, T.S., Ferreira, E., McFadden, K.A., Elifritz, A., Heumann, M., Johnston, M., Matt, V., 2017. Origin of silica in Pre-Salt carbonates, Kwanza Basin, Angola., in: American Association of Petroleum Geologists Annual Convention and Exhibition. Houston, Texas, USA.
- Prahl, F.G., Ertel, J.R., Goñi, M.A., Sparrow, M.A., Eversmeyer, B., 1994. An assessment of terrestrial organic carbon contributions to Washington coastal sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3035–3048.
- Prave, A.R., Fallick, A.E., Thomas, C.W., Graham, C.M., 2009. A composite C-isotope profile for the Neoproterozoic Dalradian Supergroup of Scotland and Ireland. *J. Geol. Soc. London.* 166, 845–857.
- Roberts, S.J., Nunn, J.A., 1995. Episodic fluid expulsion from geopressed sediments. *Mar. Pet. Geol.* 12, 195–204. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(95\)92839-O](https://doi.org/10.1016/0264-8172(95)92839-O)
- Robl, J., Fritz, H., Stüwe, K., Bernhard, F., 2004. Cyclic fluid infiltration in structurally controlled Ag-Pb-Cu occurrences (Schladming, Eastern Alps). *Chem. Geol.* 205, 17–36. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.11.018>
- Rocha, A.J.D., 1998. Geologia dos grupos Chapada Diamantina e Una, in: Sampaio, A.R., Santos, R.A., Rocha, A.J.D. (Eds.), . CPRM/MME, Brasília, p. 116p.
- Rocha, A.J.D., Pereira, C.P., Srivastava, N.K., 1990. Sequências carbonáticas da Formação Caboclo na Folha Morro do Chapéu (Bahia). In: SBG. Congresso Brasileiro de Geologia, 36. Natal. *Anais*1:49-65.
- Sanches, A., Gomes, R., Eduardo, C., Coelho, S., Misi, A., 2000. Fluid inclusion investigation of the Neoproterozoic lead-zinc sulfide deposit of Nova Redenção, Bahia, Brazil, *Revista Brasileira de Geociências.*
- Santos, R., Alvarenga, C., Babinski, M., Ramos, M.L., Cukrov, N., Fonseca, M., Sial, A., Dardenne, M., Noce, C., 2004. Carbon isotopes of Mesoproterozoic–Neoproterozoic sequences from Southern São Francisco craton and Araçuaí Belt, Brazil: Paleographic implications. *J. South Am. Earth Sci.* 18, 27–39. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2004.08.009>
- Santos, R. V., De Alvarenga, C.J.S., Dardenne, M.A., Sial, A.N., Ferreira, V.P., 2000. Carbon and oxygen isotope profiles across Meso-Neoproterozoic limestones from central Brazil: Bambui and Paranoa groups. *Precambrian Res.* 104, 107–122. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(00\)00082-6](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(00)00082-6)
- Schoenherr, J., Reuning, L., Hallenberger, M., Lüders, V., Lemmens, L., Biehl, B.C., Lewin, A., Leupold, M., Wimmers, K., Strohmenger, C.J., 2018. Dedolomitization: review and case study of uncommon mesogenetic formation conditions. *Earth-Science Rev.* 185, 780–805.
- Souza, N.B., Souza Jr, O.G., 1992. Uma abordagem quantitativa em estudos taxonômicos de estromatólitos através de perfis laminares., in: SBG/ Núcleo Bahia-Sergipe,

Simpósio Regional de Geologia Da Bahia-Sergipe, 1. p. Resumos Expandidos : 79-82.

- Spötl, C., Dublyansky, Y., Meyer, M., Mangini, A., 2009. Identifying low-temperature hydrothermal karst and palaeowaters using stable isotopes: A case study from an alpine cave, Entrische Kirche, Austria. *Int. J. Earth Sci.* 98, 665–676. <https://doi.org/10.1007/s00531-007-0263-2>
- Srivastava, N.K., 1989. Relatório Preliminar sobre os Estromatólitos da formação Caboclo na Região de Morro do Chapéu (Bahia).
- Srivastava, N.K., Rocha, A.J.D., 1999. Fazenda Cristal, BA Estromatólitos mesoproterozóicos SIGEP 93.
- Šrodoň, J., Anczkiewicz, A.A., Dunkl, I., Vlahović, I., Velić, I., Tomljenović, B., Kawiak, T., Banaš, M., von Eynatten, H., 2018. Thermal history of the central part of the Karst Dinarides, Croatia: Combined application of clay mineralogy and low-T thermochronology. *Tectonophysics*. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2018.06.016>
- Süssenberger, A., De Brito Neves, B.B., Wemmer, K., 2014. Dating low-grade metamorphism and deformation of the espinhaço supergroup in the Chapada Diamantina (Bahia, NE Brazil): A K/Ar fine-fraction study. *Brazilian J. Geol.* 44, 207–220. <https://doi.org/10.5327/Z2317-4889201400020003>
- Tingay, M.R.P., Hillis, R.R., Swarbrick, R.E., Morley, C.K., Damit, A.R., 2009. Origin of overpressure and pore-pressure prediction in the Baram province, Brunei. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 93, 51–74. <https://doi.org/10.1306/08080808016>
- Trompette, R., Uhlein, A., Egydio-Silva, M., Karmann, I., 1992. The Brasiliano São Francisco cráton revisited (Central Brazil). *J. South Am. Earth Sci.* 6 (1/2), 49–57.
- Tucker, M.E., Wright, V.P., 1990. Carbonate Depositional Systems I: Marine Shallow-Water and Lacustrine Carbonates, in: *Carbonate Sedimentology*. pp. 101–227.
- Woodcok, N., Mort, K., 2008. Classification of fault breccias and related fault rocks. *Geol. Mag.* 145, 435–440. <https://doi.org/10.1017/S0016756808004883>
- Xiao, S., Knoll, A.H., Kaufman, A.J., Yin, L., Zhang, Y., 1997. Neoproterozoic fossils in Mesoproterozoic rocks? Chemostratigraphic resolution of a biostratigraphic conundrum from the North China Platform. *Precambrian Res.* 84, 197–220.
- You, D., Han, J., Hu, W., Qian, Y., Chen, Q., Xi, B., Ma, H., 2018. Characteristics and formation mechanisms of silicified carbonate reservoirs in well SN4 of the Tarim Basin. *Energy Explor. Exploit.* 36, 820–849. <https://doi.org/10.1177/0144598718757515>
- Zhang, G., Qu, H., Chen, G., Zhao, C., Zhang, F., Yang, H., Zhao, Z., Ma, M., 2019. Giant discoveries of oil and gas fields in global deepwaters in the past 40 years and the prospect of exploration. *J. Nat. Gas Geosci.* 4, 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2019.03.002>
- Zhao, C., Li, R., Zhou, J., 1997. *Sedimentology and Petroleum Geology of the Meso- and Neo-Proterozoic in North China*, Geological Publishing House, Beijing, China.
- Zhenkui, J., Kuanhong, Y., 2011. Characteristics and significance of the burial dissolution of dolomite reservoirs: Taking the Lower Paleozoic in eastern Tarim Basin as an

example. *Pet. Explor. Dev.* 38, 428–434.

Zhou, X., Chen, D., Qing, H., Qian, Y., Wang, D., 2014. Submarine silica-rich hydrothermal activity during the earliest Cambrian in the Tarim Basin, Northwest China. *Int. Geol. Rev.* 56, 1906–1918. <https://doi.org/10.1080/00206814.2014.968885>

Zhu, G., Chen, F., Weng, N., Yang, H., Wang, H., Zhang, Z., 2017. Discovery of Giant , Ultra-deep , Paleozoic Oil and Gas Reservoirs in the Tarim Basin Ultra-deep Reservoir Features. *Search Discov. Artic. - AAPG* 10986, 4.

Apêndices

Apêndice 1- Tabela com as amostras, profundidades, proporções de sílica hidrotermal, valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ (‰PDB), $\delta^{18}\text{O}$ (‰PDB) e $\delta^{18}\text{O}$ (‰SMOW) e classificação das fácies.

Código	Prof.Final	Estimativa Quartzo Diagenetico Hidrotermal	$\delta^{13}\text{C}$ (‰PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰PDB)	Fácies Final
CR-0076	0.2	3			Heterolito
CR-0077	0.65	90			Nódulo de sílica
CR-0078	1.3	70			Nódulo de sílica
CR-0080	1.9	70			Nódulo de sílica
CR-0081	2.1				Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR 79	2.1	5	-1.05	-9.15	Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR-0082	2.5				Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR 83	2.9	0	-0.87	-8.38	Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR-0084	3.3	35			Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR-0085	3.4	70			Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR 86	3.8	4	-1.15	-9.83	Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR 87	4.2	2	-1.01	-8.64	Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR 88	4.5	25	-1.44	-9.58	Nódulo de sílica
CR 91	5.2		-1.40	-9.16	Heterolito
CR 90	6.4	2	-1.28	-9.09	Grainstones oolítico
CR 89	6.4		-1.00	-8.59	Heterolito
CR-0092	7.3	15			Grainstones oolítico
CR-0093	7.8				Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR-0094	7.8	20			Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR 95	8.8		-1.07	-9.20	Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR 96	9.8	8	-1.31	-9.61	Grainstones oolítico
CR 97	10.2	90	-1.83	-10.46	Grainstones oolítico
CR 98	10.45		-1.10	-8.63	Grainstones oolítico
CR 99	10.8	5	-1.20	-8.96	Heterolito
CR-0100	11.4	10			Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR-0101	11.9	45			Grainstones oolítico
CR-0102	12.6				Grainstones oolítico
CR 103	13.35	35	-2.07	-9.41	Nódulo de sílica
CR 104	14	30	-1.42	-10.23	Grainstones oolítico
CR-0105	14.6				Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR 13	14.8		-1.40	-9.56	Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR 106	15.4	35	-1.10	-8.88	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 107	16.2		-1.30	-9.62	Heterolito
CR-0014	16.2	80			Heterolito

CR-0015	16.6				Heterolito
CR-0108	16.8	1			Heterolito
CR-0016	17.6	5			Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR-0109	17.6				Heterolito
CR 17	17.9	3	-1.21	-8.86	Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR-0110	18.1	5			Heterolito
CR 111	18.7		-0.49	-7.69	Heterolito
CR 112B	19.3		-1.14	-9.26	Heterolito
CR-0112	19.3				Heterolito
CR-0018	19.6				Heterolito
CR-0115	20.1				Heterolito
CR 113	20.6	0	-1.22	-8.97	Estromatólitos
CR-0019	20.9				Heterolito
CR 114	21.1	12	-1.41	-9.20	Nódulo de sílica
CR-0116	21.6	20			Grainstones oolítico
CR 117	22.4	35	-1.60	-9.39	Grainstones oolítico
CR 19B	22.5		-1.55	-8.60	Heterolito
CR-0118	23.2	3			Estromatólitos
CR-0020	23.6	2			Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR-0020veio	23.6		-1.75	-11.95	Grainstones oolítico
CR 119	24.5		-1.60	-9.82	Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR 120	24.8	10	-1.77	-9.44	Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR 21	25	22	-1.64	-9.60	Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR 121	25.2	0	-1.81	-8.67	Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR 122	25.8		-1.36	-8.54	Grainstones oolítico
CR 123	26.2	0	-1.73	-9.13	Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR 22	26.6	13	-1.94	-9.15	Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CRC-0002	26.8				Brecha
CR 124	26.9	2	-2.13	-9.08	Heterolito
CR 125	27.8	10	-1.59	-7.61	Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR 126	28.1	7	-3.23	-8.95	Heterolito
CR-0024	28.5	0			Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR-0025	29	20			Heterolito
CR-0001	29.3				Marga
CR-0026	29.5	1			Heterolito
CR 27	30.15	0.5	-2.02	-7.58	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 28	30.7	1	-2.03	-8.40	Marga
CR-0029	31				Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 30	31.3	10	-2.20	-9.50	Estromatólitos
CR 31	31.6	2	-1.89	-9.67	Grainstones oolítico
CR 02	31.7	40	-2.17	-10.72	Grainstones oolítico
CR 32	31.9	0	-2.03	-9.51	Grainstones oolítico
CR 33	32.2	2	-1.98	-8.34	Grainstones oolítico

CR-0003	32.3	60			Nódulo de sílica
CR 35	32.5	1	-1.96	-9.10	Grainstones oolítico
CR 34	32.9	45	-2.48	-11.78	Nódulo de sílica
CR 36	33	2	-1.99	-9.06	Grainstones oolítico
CR 37	33.3	18	-2.03	-9.21	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR-0038	34.3	15			Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 38 VEIO	34.3		-2.32	-10.98	veio
CR 39	35.3	4	-1.82	-8.85	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR-0004	35.5	5			Grainstones oolítico
CR-0042	35.5				Nódulo de gipsita
CR 41	35.65	1	-2.04	-8.46	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR-0040 cim	35.9		-3.76	-10.22	cimento
CR 40	35.9	2	-2.04	-9.11	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 43	36.8		-1.92	-8.96	Heterolito
CR 05	36.9	2	-1.96	-9.01	Grainstones oolítico
CR 44	37.7	0	-2.02	-9.03	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 45	38.5	8	-1.98	-8.28	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 46	38.8	1	-1.89	-8.43	Heterolito
CR-0047	39.4				Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 48	39.8	4	-1.94	-8.48	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 49	40.5	2	-2.02	-8.82	Heterolito
CR 50	40.7	1	-1.79	-8.04	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 51	41.2	5	-1.92	-8.42	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 52	41.5	2	-1.81	-8.61	Heterolito
CR 53	41.7	2	-1.74	-8.13	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 54	42	5	-1.76	-8.12	Heterolito
CR 55	42.4	2	-1.86	-9.14	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 56	42.6		-1.81	-8.44	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 57	42.8		-1.93	-8.61	Heterolito
CR 58	43.2		-1.64	-7.97	Heterolito
CR 59	43.6		-1.99	-8.68	Heterolito
CR 60	44.6	7	-2.28	-8.94	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 61	45	2	-2.03	-8.49	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 06	45.4		-2.00	-8.49	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 62	45.7	2	-2.04	-8.57	Grainstones e Rudstones Intraclásticos
CR 63	46		-1.88	-8.35	Heterolito
CR 64	46.4		-1.98	-8.87	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 65	46.8	1	-1.97	-8.43	Heterolito
CR 66	47.5		-2.01	-8.57	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 67	48	1	-1.93	-8.29	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 07	48.2	2	-2.03	-8.34	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 68	48.5		-1.96	-8.66	Heterolito

CR 23	49		-1.93	-7.82	Heterolito
CR 08	49	0.5	-2.04	-8.64	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 23	49.3		-2.54	-7.66	Heterolito
CR-0009	49.7	80			Nódulo de sílica
CR 10	50.5		-1.96	-8.52	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 69	51.3		-2.19	-9.04	Heterolito
CRC 1 GRÃO	51.9		-2.01	-8.40	Brecha gão
CRC 1 MATRIZ	51.9		-1.94	-8.19	Brecha cimento
CRC-0001	51.9				Brecha
CR 70	51.9	1	-1.84	-8.26	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR-0071	52.3				Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR 72	52.5	2	-1.95	-8.95	Grainstones e Rudstones Oncolíticos
CR-0011	53				Heterolito
CR 73	53.2	1	-1.93	-8.59	Heterolito
CR 74	53.8	3	-1.89	-7.85	Heterolito
CR 12	53.9	2	-1.92	-8.09	Heterolito
CR-0075	54.4				Grainstones e Rudstones Oncolíticos

Apêndice 2- Unidades Sedimentares (grupos de fácies), fácies, descrição e interpretação deposicional.

Grupo de Fácies	Fácies	Descrição	Interpretação
AF1- Intermaré	Grainstones oolíticos com estratificação cruzada (Goc)	Rocha constituída preponderantemente por oóides esféricos, de granulometria fina a média e boa seleção com estratificações cruzadas tabulares de pequena escala (<0.4m). Normalmente ocorrem como camadas de espessura variando entre 0.5 e 3 metros.	Formação em ambiente de água rasa e agitada com a existência de correntes permitindo a migração de formas de leito subaquosas em regime de fluxo inferior unidirecional. No caso desta sucessão sedimentar pode-se tratar de correntes de maré.
	Grainstones oolíticos com ripples de onda (Goo)	Rocha constituída preponderantemente por oóides esféricos, de granulometria fina e boa seleção com ripples simétricas de onda no topo da camada.	Formação em ambiente de água rasa e agitada com a existência de correntes permitindo a migração de formas de leito subaquosas em regime de fluxo inferior bidirecional.
	Grainstones oolíticos com tidal bundles (Got)	Rocha constituída preponderantemente por oóides esféricos, de granulometria muito fina a fina e boa seleção. Apresenta tidal bundles de pequena escala (<0.1m) (do tipo wavy) com filmes de lama nos foresets e sets.	Formação em ambiente de planície de maré onde ocorre a migração de dunas subaquosas devido a intercalação de períodos de maré enchente remobilizando os grãos oolíticos com períodos de maré cheia depositando sedimentos finos.
	Grainstones oolíticos com estratificações cruzadas supercríticas (Gos)	Rocha constituída preponderantemente por oóides esféricos, de granulometria muito fina a fina e boa seleção. Apresenta estratificações cruzadas supercrítica de pequena escala (<0.1m)	Formação em ambiente de água rasa e agitada com a existência de correntes permitindo a migração de formas de leito subaquosas em regime de fluxo inferior unidirecional associado a uma carga de sedimentos em suspensão.
	Grainstones oolíticos sem estrutura aparente (Goe)	Rocha constituída preponderantemente por oóides esféricos, de granulometria fina a média e boa seleção. Camadas com espessura de 1.5 a 3m sem estrutura sedimentar aparente.	Formação em ambiente de água rasa e agitada com processos pós-deposicionais obliterando as estruturas sedimentares primárias.
	Grainstones e rudstones intraclásticos clasto-suportados (Gric)	Rochas constituídas por intraclastos de laminitos ou heterolitos, mal selecionados com constituintes variando de areia fina a seixos, subarredondados a subangulares. Ocorrem como camadas intercaladas com rochas heterolíticas e por vezes apresentam concentração de clastos na base das camadas.	Rocha formada através de fluxos trativos por fragmentos penecontemporâneos de sedimentos carbonáticos litificados (laminitos) formados pelo aumento de energia em ambiente de supramaré/ intermaré superior.
	Heterolitos de mudstones e grainstones intraclásticos com ondulações de pequeno porte (Htw)	Rochas constituídas por bandas milimétricas de mudstones finamente intercalados com grainstones intraclásticos apresentando ondulações de pequeno porte.	Alternância de episódios de tração por onda e águas calmas permitindo a deposição de intraclastos e a formação de mudstones.

AF2- Submaré	Marga laminada (M)	Rocha constituída por material carbonático fino e constituintes siliclásticos tamanho silte/argila. Apresentam laminação milimétrica. É basicamente uma camada de até 2.5 metros de espessura	Decantação de lama carbonática associado ao aporte de sedimentos siliciclásticos finos. Depositada em lâmina de água mais profunda do que a do restante dos outros carbonatos.
	Estromatólitos colunares (Etrc)	Rocha laminada de estrutura convexa e fábrica microbial colunar. Formado pela intercalação de filmes argilosos com partículas granulares trapeadas ou ainda cristais de calcita fascicular. Os estromatólitos ocorrem em mounds e estão intensamente coalescidos, com pouco material intersticial. Ocorrem logo após a camada de marga desta sucessão sedimentar.	Precipitação orgânica associada ao trapeamento de sedimentos em ambiente de intermaré. Possivelmente lâmina de água maior que a dos estromatólitos dômicos.
AF3 – Intermaré superior/ Supramaré	Heterolitos de mudstones e grainstones intraclásticos com teepee (Htt)	Rochas constituídas por bandas milimétricas de mudstones finamente intercalados com grainstones intraclásticos. Apresentam estrutura teepee, por vezes associado com a formação de nódulos de gipsita.	Alternância de episódios de tração e águas calmas permitindo a deposição de intraclastos e permitindo a formação de mudstones. Rocha exposta em ambiente de supramaré formando greta de ressecamento.
	Heterolitos de mudstones e grainstones oncolíticos (Hto)	Rochas constituídas por bandas milimétricas de mudstones finamente intercalados com grainstones oncolíticos.	Alternância de episódios de pouca tração e águas calmas permitindo a formação de oncoides por ação orgânica e a deposição de mudstones.
	Heterolitos de mudstones e grainstones oncolíticos com teepee (Htz)	Rochas constituídas por bandas milimétricas de mudstones finamente intercalados com grainstones oncolíticos. Apresentam estrutura teepee, por vezes associado com a formação de nódulos de gipsita.	Alternância de episódios de pouca tração e águas calmas permitindo a formação de oncoides por ação orgânica e a deposição de mudstones. Rocha exposta em ambiente de supramaré formando greta de ressecamento.
	Estromatólitos dômicos (Etrd)	Rocha laminada de estrutura convexa de geometria dômica. Formado pela intercalação de filmes argilosos com partículas granulares trapeadas ou ainda cristais de calcita fascicular. Os estromatólitos ocorrem em camadas de geometria lenticular, com cabeças esparsas e presença de rochas heterolíticas entre as cabeças.	Precipitação orgânica associada ao trapeamento de sedimentos em ambiente de intermaré superior/supramaré.

Apêndice 3 - Perfis de gamma-ray, gamma-ray espectral, associações de fácies, estruturas sedimentares e fácies. Linha em verde marca a superfície de inundação máxima (*Maximum Flooding Surface*) que permite dividir a sucessão em intervalo superior e inferior.

