



Universidade Federal do Pará



Faculdade de Geologia



Instituto de Geociências

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**AMÉLIA CAROLINA PIMENTA PARENTE
DE CAMPOS**

**GEOCRONOLOGIA E PALEOAMBIENTE DE
ROCHAS CARBONÁTICAS DO GRUPO TUCAVACA –
BOLÍVIA COM BASE NOS ISÓTOPOS DE Sr, C E O**

**BELÉM – PA
FEVEREIRO – 2012**

AMÉLIA CAROLINA PIMENTA PARENTE DE CAMPOS

**GEOCRONOLOGIA E PALEOAMBIENTE DE ROCHAS CARBONÁTICAS DO
GRUPO TUCAVACA – BOLÍVIA COM BASE NOS ISÓTOPOS DE Sr, C E O**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de Geologia da
Universidade Federal do Pará – UFPA, em
cumprimento às exigências para obtenção
do grau de Bacharel em Geologia.
Orientador: Prof. Dr. Moacir José Buenano
Macambira

BELÉM – PA

2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

C198g Campos, Amélia Carolina Pimenta Parente de

Geocronologia e paleoambiente de rochas carbonáticas do grupo Tucavaca – Bolívia com base nos isótopos de Sr, C e O / Amélia Carolina Pimenta Parente de Campos; Orientador: Moacir José Buenano Macambira – 2012

91 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação em geologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Faculdade de Geologia, Belém, 2012.

1. Geologia isotópica. 2. Grupo Tucavaca. 3. Carbonatos neoproterozóicos. I. Macambira, Moacir José Buenano, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 22 ed.: 541.388

AMÉLIA CAROLINA PIMENTA PARENTE DE CAMPOS

GEOCRONOLOGIA E PALEOAMBIENTE DE ROCHAS CARBONÁTICAS DO
GRUPO TUCAVACA – BOLÍVIA COM BASE NOS ISÓTOPOS DE Sr, C E O

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de Geologia da
Universidade Federal do Pará – UFPA, em
cumprimento às exigências para obtenção
do grau de Bacharel em Geologia.

Data de aprovação: 07/03/12

Conceito: _____

Banca Examinadora:



Prof. Moacir José Buenano Macambira – Orientador
Doutor em Geocronologia
Universidade Federal do Pará



Prof. Marco Antônio Galarza Toro – Membro
Doutor em Geocronologia
Universidade Federal do Pará



Evandro Luiz Klein – Membro
Doutor em Geociências
Universidade Federal do Pará

Aos meus pais Amélia e Antônio, à minha avó Walkyria
e às minhas tias Ana, Marcela, Regina e Teresa.

AGRADECIMENTOS

Registro meus sinceros e profundos agradecimentos às pessoas e entidades que direta ou indiretamente prestaram sua contribuição para que este trabalho fosse concluído com êxito, em especial:

- À Deus pela vida, pelo amor e por sua infinita misericórdia;
- À Universidade Federal do Pará (UFPA) que através do Instituto de Geociências, Faculdade de Geologia, proporcionou-me a oportunidade de desenvolver tal pesquisa;
- À Agência Nacional do Petróleo (ANP) que através do Programa de Recursos Humanos para o Setor Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH), apoiou tal pesquisa, na pessoa do Coordenador do convênio UFPA/ANP/PRH-06, professor André Andrade;
- Aos professores Ronaldo Lima Lemos e Vânia Maria Barriga pelos ensinamentos e amizade durante toda minha graduação;
- Ao Prof. Dr. Marcondes Lima Costa por ter tido tamanha paciência, atenção e compreensão durante os dois anos em que fiz parte do grupo GMGA como sua bolsista;
- Ao Prof. Dr. Marco Antonio Galarza Toro, por toda paciência, enquanto eu dormia na sala de aula e pela correção do plano deste trabalho dando sugestões essenciais.
- Ao Prof. Dr. Thomas Scheller por ter me acompanhado nas análises isotópicas;
- Ao Dr. Alcides Nóbrega Sial por ter realizado as análises dos isótopos estáveis no laboratório LABISE/UFPE;
- Aos colegas do laboratório GMGA por toda atenção e grande ajuda durante o desenvolvimento de meu plano de IC e depois pela amizade que perdura, especialmente à Suyanne, Gleyce, Mônia, Gisele e Gilberto;
- Aos colegas do laboratório Pará-Iso por toda atenção e grande ajuda, especialmente à Etiana, Elma, Iza, Rosileuda e Jeferson;
- Ao professor Amarildo Ruiz e ao estudante de geologia Rafael da UFMT pela companhia durante a viagem à Bolívia. Aos motoristas da UFMT por terem nos levado e trazido em segurança;

- Ao professor Ramiro Matos-Salinas e geólogo Rodrigo Fernandez-Ramirez pela grande recepção na chegada em seu país e pelo auxílio nos trabalhos de campo no período em que estivemos na Bolívia;

- Aos geólogos Izaac Rudnitzki e João Milhomem Neto pela companhia durante a viagem à Bolívia, pelos momentos de diversão no carro e no avião. E, em especial pelo auxílio no trabalho de campo;

- Ao geólogo João Milhomem Neto por toda paciência, auxílio e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho;

- Ao meu orientador Prof. Dr. Moacir José Buenano Macambira por sua confiança, paciência e amizade demonstrados ao longo do desenvolvimento deste trabalho, pelos momentos de diversão na nossa viagem de campo à Bolívia e em nossas reuniões;

- Aos amigos de turma (geologia.07) por todos os momentos de união e desavenças;

- A todos os amigos conquistados durante a minha graduação, em especial à Jaqueline Coelho, Lucios Campos, Antônio (Az), Luiz Cristo, Edrício (Bin Laden), Nazaré Cristina, Roberto Barbalho e Jeremias Vitória;

- Ao geólogo Bruno Leal, amigo, namorado, por todos os momentos de alegria, diversão e de infinitos “ralhos”. Muito obrigada por ser quem és!

- À minha avó por ter sido acima de tudo, mãe e amiga, por ter me acolhido e me amado incondicionalmente;

- A todas as minhas tias, Ana, Marcela, Regina e Teresa por nunca terem deixado me faltar nada, por terem sido amigas quando precisei e especialmente por todo o amor recebido;

- Aos meus tios Jorge e Beto por terem sido a minha idealização de pai enquanto não podia estar perto do meu. Ao tio Piri por ter sido sempre a diversão de todos nós, meu mais irmão do que tio;

- Aos meus primos Jorge, Alexandre e Andrey por terem sido os irmãos que não tive;

- Ao meu pai por ter vindo a mim, por ter vindo ocupar o espaço que era seu;

- À minha mãe por sempre me amar e me cuidar mesmo quando não preciso e às vezes até quando não quero. Muito obrigada por ter abdicado de muitas coisas para o meu bem e obrigada por sempre estar comigo mesmo que a distância não permitisse. A você, meu eterno amor e agradecimento;

“... no vestige of a beginning – no prospect of an end.”
James Hutton

RESUMO

O estudo das rochas carbonáticas é de suma importância para o entendimento e caracterização de depósitos de hidrocarbonetos, uma vez que 50% do petróleo mundial estão associados a estas rochas. A Bolívia é um grande exemplo, pois atualmente é a maior exportadora e possui a segunda maior reserva de gás natural da América do Sul. O Grupo Tucavaca ocorre em uma vasta área da Bolívia oriental, denominada Aulacógeno Chiquitos-Tucavaca, o qual é considerado um *rift* abortado de uma junção tríplice, também denominada como Faixa Tucavaca. A estratigrafia da bacia Tucavaca é representada, da base para o topo, por uma sequência constituída pelo Grupo Boquí seguido pelo Grupo Murciélagos e o Grupo Tucavaca. O Grupo Tucavaca é formado por conglomerados da Formação Pacobillo, carbonatos da Formação Pororó, arenitos da Formação Bocamina e, folhelhos, argilitos e siltitos da Formação Pesenema. O grupo em questão é carente de estudos paleoambientais e a idade de sua deposição ainda é incerta. Assim, em busca dessas informações, empreenderam-se estudos isotópicos de C, O e Sr nos carbonatos da Formação Pororó. Com esse objetivo, as amostras coletadas foram previamente submetidas a análises petrográficas e por fluorescência de raios-X, a fim de selecionar as mais apropriadas para as análises isotópicas. Os carbonatos aqui estudados foram individualizados em três microfácies: dolomito fino laminado, dolomito e brecha dolomítica. Os estudos de isótopos estáveis foram realizados em todas as amostras da sequência e as amostras selecionadas para as análises de Sr foram TUCA – 1, TUCA – 3 e TUCA – 8. Os valores obtidos para $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ são negativos variando de -5,24 a -2,56‰ e -7,16 a -4,59‰, respectivamente. As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas foram de 0,707712 (TUCA – 8), 0,707925 (TUCA – 1) e 0,710183 (TUCA – 3). Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ encontram-se dentro do limite estabelecido como parâmetro para carbonatos neoproterozóicos considerados isotopicamente inalterados, determinado como $<-10\%$. Os valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$ indicam a baixa ou inexistente atividade biológica no oceano e a possível incorporação da matéria orgânica nos sedimentos carbonáticos. As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas posicionaram as rochas estudadas no final do Neoproterozóico (Ediacarano), no intervalo entre 580 e 560 Ma.

Palavras chave: Geologia isotópica. Grupo Tucavaca. Carbonatos neoproterozóicos

ABSTRACT

The study of carbonate rocks is very important for the understanding and characterization of hydrocarbonate deposits, since 50% of world oil is associated with these rocks. Bolivia is a great example, because it is today the largest exporter and has the second largest natural gas deposit in South America. The Tucavaca Group occurs in a wide area of eastern Bolivia, denominated Chiquitos-Tucavaca Aulacogen, which is considered an aborted triple junction rift, also known as Tucavaca belt. The stratigraphy of the Tucavaca basin is represented by a sequence made up, from the bottom to the top, of the Boqui Group, followed by the Murcielago Group and the Tucavaca Group. The Tucavaca Group is composed of conglomerates of the Pacobillo formation, carbonates of the Pororó formation, sandstones of the Bocamina formation and shales, mudstones and siltstones of the Pesenema formation. The group in question is devoid of paleoenvironmental studies and the age of deposition is still uncertain. So, C, O and Sr isotopes studies were carried on carbonates of the Pororó formation. For this purpose, carbonate samples were previously submitted to petrographic and X-ray fluorescence analyses in order to select the most appropriate samples for isotopic analyses. The carbonates studied here were individualized in three microfacies: laminated fine dolomite, fine dolomite and dolomitic breccia. The stable isotope studies were performed on all samples of the sequence and the samples TUCA – 1, TUCA – 3 and TUCA – 8 were selected for Sr analysis. Values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ are negative, ranging from -5.24 to -2.56‰ and -7.16 to -4.59‰, respectively. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios are 0.707712 (TUCA – 1), 0.707925 (TUCA – 8) and 0.710183 (TUCA – 3). $\delta^{18}\text{O}$ values are within the limit set as a parameter of Neoproterozoic carbonates considered isotopically preserved, determined such as $>-10\text{‰}$. The negative values of $\delta^{13}\text{C}$ indicate low or no biological activity in the ocean and the possible incorporation of organic matter in carbonate sediments. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios place the samples at the end of Neoproterozoic (Ediacaran), between 580 and 560 Ma

Key words: Isotope geology. Tucavaca Group. Neoproterozoic carbonates.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Mapas geológico e de localização da Faixa Tucavaca. Demarcação da área de detalhe e contextualização regional (A); Detalhe da área de exposição das rochas neoproterozóicas (B). ..	18
Figura 2 –	Classificação para rochas carbonáticas.	21
Figura 3 –	Terminologia para os tamanhos de cristais em calcários e dolomitos.	22
Figura 4 –	Classificação textural para dolomitos.	22
Figura 5 –	Etapas da técnica utilizada na dissolução e separação de Sr para análise isotópica – metodologia aplicada no Laboratório de Geologia Isotópica da UFPA (Pará-Iso) segundo Bailey et al. de 2000.	27
Figura 6 –	Mapas geológicos da Faixa Paraguai e Aulacógeno Chiquitos-Tucavaca (A) e da parte oriental do Aulacógeno Chiquitos-Tucavaca (B).	28
Figura 7 –	Mapa de localização das exposições do Grupo Tucavaca, juntamente com sua área tipo.	31
Figura 8 –	Colunas estratigráficas do Grupo Tucavaca proposta por diversos autores.	32
Figura 9 –	Correlação estratigráfica das Sequências Brasileiras: segundo Mitchell et al. de 1981(a), e adaptado de Hess de 1960 (b).	36
Figura 10 –	Mapa de localização do Cerro Cuarri.	39
Figura 11 –	Perfil litoestratigráfico do Cerro Cuarri. As fotografias correspondem às amostras coletadas nos respectivos níveis indicados no perfil.	40
Figura 12 –	Fotomicrografias ilustrando as microfácies presentes na seção estudada. (A) dolomito fino laminado (TUCA – 2), (B) dolomito fino (TUCA – 7) e (C) brecha dolomítica (TUCA – 6). Rocha tingida por alizarina S. Polarizador cruzado (Px).	41
Figura 13 –	Fotomicrografia de cristais de dolomita fibrosa, marcando a laminação plano paralela estromatolítica. Em (A) polarizador paralelo (P//) e (B) polarizador cruzado (Px).	42

Figura 14 –	Fotomicrografia mostrando cristais de dolomita barroca (seta vermelha) ou em sela e cristais eudrais de dolomita. Em (A) polarizador paralelo (P//) e (B) polarizador cruzado (Px).	44
Figura 15 –	Fotomicrografia mostrando microcristais de quartzo entre os cristais de dolomita fibrosa e <i>vug</i> não preenchido na porção superior central. Em (A) polarizador paralelo (P//) e (B) polarizador cruzado (Px).	45
Figura 16 –	Fotomicrografia mostrando cristal de calcita preenchendo <i>vugs</i> e fratura. Polarizador cruzado (Px).	46
Figura 17 –	Fotomicrografia mostrando matriz microespática. Polarizador cruzado (Px).	46
Figura 18 –	Fotomicrografia mostrando uma vênula de óxi-hidóxidos de Fe em matriz microespática. Polarizador cruzado (P//).	47
Figura 19 –	Fotomicrografia mostrando grãos de quartzo preenchendo fraturas. Polarizador cruzado (Px).	47
Figura 20 –	Fotomicrografia mostrando clastos de dolomito fino em subgrãos e matriz microespática. Cristal de calcita entre os clastos e a matriz. Em (A) polarizador paralelo (P//) e (B) polarizador cruzado (Px).	48
Figura 21 –	Fotomicrografia mostrando cristais de calcita e quartzo preenchendo <i>vugs</i> . Polarizador cruzado (Px).	49
Figura 22 –	Fotomicrografia mostrando um cristal de calcita preservado da dolomitização entre o clasto de dolomito fino e matriz microespática. Em (A) polarizador paralelo (P//) e (B) polarizador cruzado (Px).	50
Figura 23 –	Curva de variação secular do $\delta^{13}\text{C}$ de carbonatos marinhos. As linhas mais finas, acima e abaixo da curva central, expressam os limites de incerteza (1σ) para uma distribuição gaussiana.	58
Figura 24 –	Ciclo do carbono na Terra. O carbono que é fornecido à atmosfera e aos oceanos é proveniente das erupções vulcânicas como dióxido de carbono (CO_2), contendo cerca de 1% de ^{13}C e 99% de ^{12}C . Se a remoção do carbono contido nos oceanos ocorresse apenas devido ao soterramento de carbonato, esta razão isotópica seria mantida. No entanto, o carbono também é removido na forma de matéria orgânica, tecido mole de algas e bactérias viventes na água do mar, que fracionam esta razão isotópica, sendo empobrecida cerca de 2,5% em ^{13}C (HOFFMAN; SCHRAG de 1999).	59

Figura 25 –	Curva de variação global de $\delta^{13}\text{C}$ através do tempo, proposta para o Neoproterozóico, com idades obtidas recentemente por diversos pesquisadores, marcadas acima em Ma.	61
Figura 26 –	Variações na razão isotópica de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) de conchas carbonáticas. Incertezas (1σ) são mostradas pelas curvas mais finas, acima e abaixo da curva central. Períodos frios são indicados pelas caixas acima da curva, com idades do gelo ilustradas pelas tiras pretas. Há um aumento geral nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ com o decréscimo da idade, que pode ser devido à mudança nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ dos oceanos ou à diagênese mais intensa nas amostras mais antigas. Nota-se que os períodos frios, geralmente correspondem a elevados valores de $\delta^{18}\text{O}$, como esperado.	62
Figura 27 –	Fracionamento do oxigênio com a evaporação e a formação da calota polar.	64
Figura 28 –	Valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ X $\delta^{18}\text{O}$, mostrando valores negativos para ambos os parâmetros.	67
Figura 29 –	Variação dos valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ integrados ao perfil litoestratigráfico da seção estudada da Formação Pororó, Grupo Tucavaca.	68
Figura 30 –	Seção esquemática através da crosta da Terra mostrando as maiores fontes de suprimento de Sr dos oceanos. São plotadas também a quantidade suprida cada ano e a razão de cada fonte.	71
Figura 31 –	Curva global de variação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ desde o Toniano. A princípio foi proposta para o Fanerozóico (BURKE et al. de 1982) e posteriormente para todo o Paleozóico e final do Proterozóico (MELEZHNIK et al. de 2001; HALVERSON et al. de 2007).	72
Figura 32 –	Curva temporal de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para os carbonatos neoproterozóicos com medições realizadas por diversos pesquisadores em várias formações geológicas, ilustrando uma divergência entre as idades de 900 e 590 Ma.	73
Figura 33 –	Diagrama mostrando as razões isotópicas de Sr (em 2σ) das alíquotas de lixiviação em rocha total da amostra TUCA – 1.	75
Figura 34 –	Diagrama mostrando as razões isotópicas de Sr (em 2σ) das alíquotas de lixiviação em rocha total da amostra TUCA – 3.	76
Figura 35 –	Diagrama mostrando as razões isotópicas de Sr (em 2σ) das alíquotas de lixiviação em rocha total da amostra TUCA – 8.	77

- Figura 36 – Diagrama mostrando as razões isotópicas de Sr (em 2σ) das alíquotas de lixiviação em rocha total das três amostras analisadas (TUCA – 1, TUCA – 3 e TUCA – 8). As setas destacam algumas tendências gerais, individualizadas pelos números I, II, III, IV e V. As elipses tracejadas mostram valores fora das tendências gerais e o retângulo tracejado mostra o menor valor obtido para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 78
- Figura 37 – Comparação do intervalo de valores obtidos para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (círculos amarelos) com a curva de variação temporal global proposta por Melezhik et al. de 2001. 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados das análises químicas de amostras de carbonatos da Formação Pororó em termos de óxidos (% em peso).	53
Tabela 2 – Resultados das análises químicas obtidos em amostras de carbonatos da Formação Pororó em termos de elementos químicos (% em peso), juntamente com a classificação química com base na razão Mg/Ca.	53
Tabela 3 – Resultados das análises químicas obtidos em amostras de carbonatos da Formação Pororó em termos de elementos químicos (ppm), juntamente com as razões Fe/Sr, Mn/Sr e Rb/Sr.	55
Tabela 4 – Composição isotópica de C e O das amostras estudadas.	66
Tabela 5 – Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e desvios analíticos (2σ) das alíquotas analisadas para as amostras TUCA – 1, TUCA – 3 e TUCA – 8.	74
Tabela 6 – Comparação entre parâmetros isotópicos e aspectos litológicos entre as Formações Pororó e Mirassol d'Oeste.	82

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
3	MÉTODOS APLICADOS	20
3.1	TRABALHOS DE CAMPO	20
3.2	PETROGRAFIA	20
3.3	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	23
3.4	ESTUDOS ISOTÓPICOS	24
3.4.1	Análises isotópicas de C e O	24
3.4.2	Análises isotópicas de Sr por lixiviação	25
4	CONTEXTO GEOLÓGICO	28
4.1	INTRODUÇÃO	28
4.2	ESTRATIGRAFIA DA BACIA TUCAVACA	29
4.3	AMBIENTES DE SEDIMENTAÇÃO DA BACIA TUCAVACA	33
4.4	GEOCRONOLOGIA DO GRUPO TUCAVACA	34
4.5	RELAÇÕES ESTRATIGRÁFICAS DO GRUPO TUCAVACA	35
4.6	CORRELAÇÕES ESTRATIGRÁFICAS ENTRE BOLÍVIA E BRASIL	35
5	GEOLOGIA LOCAL	37
5.1	PERFIL ESTUDADO	37
6	PETROGRAFIA	41
6.1	DOLOMITO FINO LAMINADO	42
6.2	DOLOMITO FINO	46
6.3	BRECHA DOLOMÍTICA	48
6.4	DOLOMITIZAÇÃO	50
6.5	MINERAIS DE SÍLICA	52
6.6	CONSIDERAÇÕES DIAGENÉTICAS	52
7	ANÁLISES POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	53
8	ANÁLISES ISOTÓPICAS DE C e O	56

8.1	FUNDAMENTOS QUÍMICOS E ISOTÓPICOS	56
8.1.1	Carbono	56
8.1.2	Oxigênio	61
8.2	COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE C e O	65
8.2.1	Resultados obtidos	66
8.2.2	Discussão dos resultados	67
9	ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Sr POR LIXIVIAÇÃO	70
9.1	FUNDAMENTOS QUÍMICOS E ISOTÓPICOS DE Sr	70
9.2	COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO Sr	73
9.2.1	Resultados obtidos	74
9.2.2	Discussão dos resultados	77
10	CORRELAÇÃO ENTRE SEQUÊNCIAS SEDIMENTARES NA FRONTEIRA BOLÍVIA E BRASIL	81
11	DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	83
	REFERÊNCIAS	86

1 INTRODUÇÃO

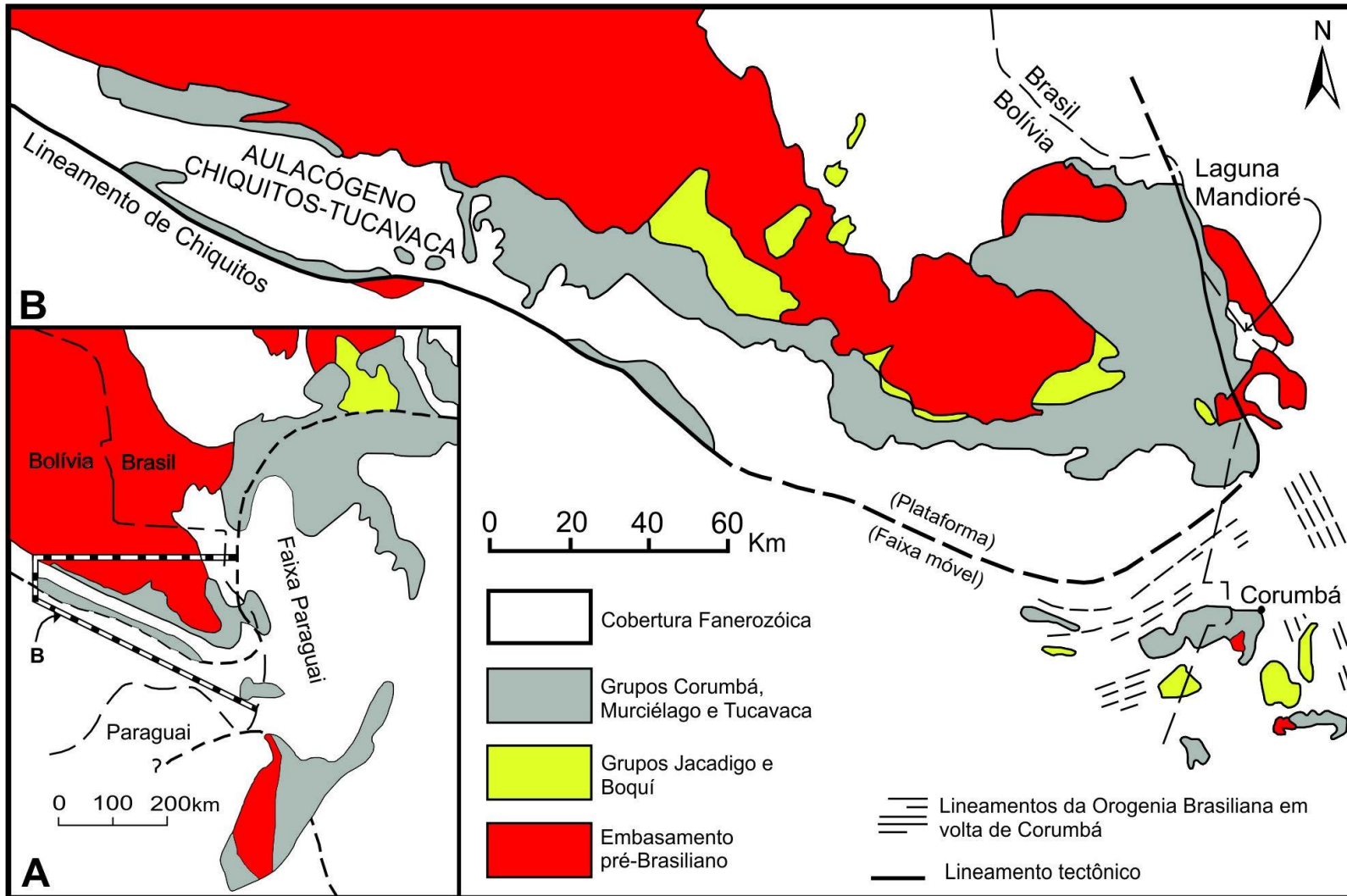
O estudo das rochas carbonáticas pré-cambrianas é de suma importância para o entendimento e caracterização de depósitos específicos a fim de se estabelecer analogias com casos conhecidos, bem como entender sua extensão. O grande interesse em estudar este tipo de rochas é justificado pelo fato das mesmas estarem associadas com cerca de 50% do petróleo mundial (SPADINI; MARÇAL, 2005). Embora saibamos que acumulações de hidrocarbonetos possam ocorrer também em folhelhos ou mesmo em rochas ígneas e metamórficas, a maior parte das reservas conhecidas encontra-se em arenitos e rochas carbonáticas.

Na Arábia Saudita, maior produtor de óleo do mundo, metade da produção de petróleo provém do supergigante campo de Ghawar (extração de cinco milhões de barris de petróleo por dia). Os campos gigantes Asmari, do Oligo-Mioceno no Irã (compostos por calcários de plataforma rasa) estão entre outros grandes produtores em reservatórios carbonáticos do Oriente Médio. Outros campos de alta capacidade de produção são Gachsaran que possui uma coluna de hidrocarbonetos de 2000 m, com reservas de 8,5 bilhões de barris e o campo de Agha Jarí, onde a produção diária alcançou 1 milhão de barris, com alguns poços produzindo 80.000 barris de óleo por dia (SPADINI; MARÇAL, op. cit.).

A Bolívia é outro grande exemplo, pois atualmente é a maior exportadora e possui a segunda maior reserva de gás natural da América do Sul. O grupo Tucavaca (objeto de estudo deste trabalho) ocorre em uma vasta área da Bolívia oriental, denominada Aulacógeno Chiquitos-Tucavaca, a qual está enquadrada em um contexto tectônico peculiar (Figura 1). Esta área é pouco estudada, principalmente do ponto de vista prospectivo de reservatórios de hidrocarbonetos e precisa de investimento em pesquisas para que haja avanço no entendimento de sua formação e da relação com as unidades similares que ocorrem no Brasil.

Este estudo está vinculado à linha de pesquisa em rochas carbonáticas voltada para a exploração de hidrocarbonetos do laboratório Pará-Iso (IG/UFGA), na qual já foram realizados trabalhos de IC, TCC e dissertação de mestrado. As metas deste trabalho de conclusão de curso deverão certamente contribuir com dados de caráter científico para a região em questão.

Figura 1 – Mapas geológico da Faixa Tucavaca. Demarcação da área de detalhe e contextualização regional (A); Detalhe da área de exposição das rochas neoproterozóicas (B).



Fonte: Modificado de Boggiani (1997).

2 OBJETIVOS

Este trabalho objetiva principalmente determinar a idade de deposição do Grupo Tucavaca (Faixa Tucavaca, Bolívia) com base na razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, por meio da utilização de curvas calibradas para carbonatos marinhos pertencentes ao Neoproterozóico–Cambriano. Outras metas pretendidas são estimar características paleoambientais com base nos isótopos de C e O ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$) e ainda verificar a possibilidade de correlação entre unidades litológicas ocorrentes na Bolívia (Faixa Tucavaca) com as do Brasil (Faixa Paraguai). O presente trabalho será focado nos carbonatos da Formação Pororó do Grupo Tucavaca, que ocorre na Bolívia.

3 MÉTODOS APLICADOS

A sistemática aplicada neste estudo, na medida do possível, segue a sequência de atividades determinada por Kaufman e Knoll (1995), a qual toma como base os critérios petrográficos e geoquímicos para a seleção de amostras de rochas carbonáticas mais adequadas para a aplicação dos estudos isotópicos.

3.1 TRABALHOS DE CAMPO

A campanha de campo foi realizada na porção leste da Bolívia no período de 08 a 14 de julho de 2010. Além da seleção de exposições (afloramentos, pedreiras, serras, etc.) das rochas carbonáticas, levantamento logístico, coleta de amostras com base em critérios como representatividade dos diferentes níveis estratigráficos e estado de preservação das rochas para realização dos estudos laboratoriais, a campanha objetivou de levantamento das características sedimentológicas para confecção de perfis estratigráficos. Esta viagem contou, além da proponente deste trabalho, com o Prof. Dr. Moacir José Buenano Macambira, o Msc. Isaac Rudnitzky e o aluno de mestrado, João Marinho Milhomem Neto, professor Ramiro Matos-Salinas e geólogo Rodrigo Fernandez-Ramirez.

Visitou-se uma exposição referente ao Grupo Tucavaca (Cerro Cuarri) onde a coleta resultou em 8 amostras de carbonatos, além da confecção de um perfil estratigráfico.


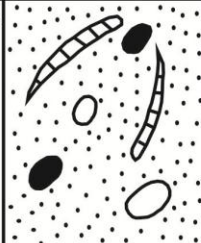
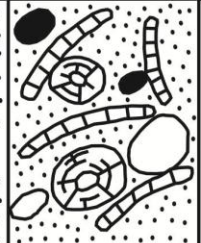
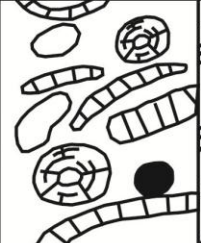

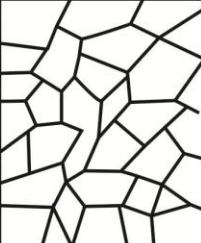
3.2 PETROGRAFIA

O estudo petrográfico foi realizado em um total de 8 lâminas delgadas descritas com o auxílio de microscópio petrográfico de luz polarizada ou transmitida do Laboratório de Petrografia da Faculdade de Geologia do Instituto de Geociências (FAGEO/IG). As lâminas utilizadas neste trabalho foram confeccionadas no Laboratório de Laminação da FAGEO, a partir das amostras pertencentes ao Grupo Tucavaca, Formação Pororó, coletadas no Cerro Cuarri.

Para este estudo foi aplicada a classificação de Dunham (1962) (Figura 2), a qual considera o arcabouço da rocha (fechado – grãos se tocam ou aberto – grãos não se tocam) bem como a presença ou ausência de matriz. As três principais

divisões são entre calcários que apresentam arcabouço suportado pela matriz, *mudstones* (arcabouço aberto com menos de 10% de aloquímicos) e *wackestones* (arcabouço aberto com mais de 10% de aloquímicos); arcabouço suportado por grãos, *packstones* (arcabouço fechado contendo matriz) e *grainstones* (arcabouço fechado e ausência de matriz), e calcários caracterizados por estruturas orgânicas crescidas *in situ*, *boundstones*. Uma quarta categoria, calcário cristalino, é também reconhecida. Esta classificação passou por adaptações para a classificação do tipo litológico estudado. Para a determinação dos tamanhos dos cristais foi empregada a escala de constituintes de Folk (1962) (Figura 3) e a classificação textural para dolomitos adotada foi proposta por Sibley e Gregg (1987), a qual tem como base a natureza e forma dos limites entre os cristais, no tamanho da população dos mesmos e no grau de preservação das estruturas (Figura 4).

Figura 2 – Classificação para rochas carbonáticas.

TEXTURA DEPOSICIONAL RECONHECÍVEL					TEXTURA DEPOSICIONAL NÃO RECONHECÍVEL
Componentes originais não “ligados” durante a deposição				Componentes originais “ligados” durante a deposição	
Contém lama (partículas com tamanho argila/silte fino)		Sem lama			
Arcabouço suportado pela matriz	Arcabouço suportado pelos grãos		Arcabouço suportado pelos grãos		
< 10% grãos	> 10% grãos				
<i>Mudstone</i>	<i>Wackstone</i>	<i>Packstone</i>	<i>Grainstone</i>	<i>Boundstone</i>	<i>Carbonato Cristalino</i>
					

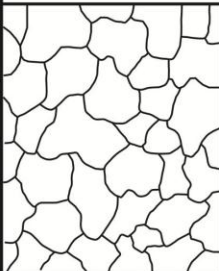
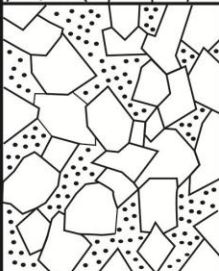
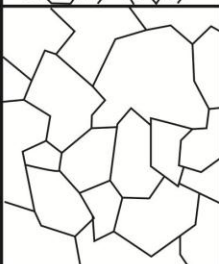
Fonte: Modificado de Dunham (1962).

Figura 3 – Terminologia para os tamanhos de cristais em calcários e dolomitos.

TAMANHO DOS CONSTITUINTES	DIÂMETRO DOS CRISTAIS
Cristais extremamente grossos	> 4 mm
Cristais muito grossos	1 - 4 mm
Cristais grossos	250 μm - 1 mm
Cristais médios	62 - 250 μm
Cristais finos	16 - 62 μm
Cristais muito finos	4 - 16 μm
Afanocristalino ou criptocristalino	< 4 μm

Fonte: Modificado de Folk (1962).

Figura 4 – Classificação textural para dolomitos.

CLASSIFICAÇÃO TEXTURAL DE DOLOMITOS		
	Fábrica não planar	Cristais anédricos compactos com limites intercristalinos em sua maioria curvados, lobados, serrilhados ou ainda irregulares (Mosaico xenotópico).
	Fábrica planar - eudral	Em sua maioria os cristais são romboedros euédricos (Mosaico idiotópico).
	Fábrica planar - subedral	Cristais subédricos a anédricos com limites retilíneos e muitas junções cristal-face (Mosaico hipidiotópico).

Fonte: Modificado de Sibley e Gregg (1987).

O estudo petrográfico detalhado foi realizado com a finalidade de separar as amostras que tenham pequena taxa de recristalização, baixa concentração de grãos siliciclásticos e que estejam mais preservadas das alterações intempéricas, fatores que influenciam os resultados dos estudos isotópicos. Foram descartadas também aquelas que apresentaram evidências de processos diagenéticos para se obter a composição isotópica mais próxima daquela original da rocha. As lâminas foram tingidas com alizarina vermelha-S para auxiliar na diferenciação entre calcita e dolomita uma vez que a dolomita geralmente é proveniente da recristalização, provocando, assim, modificação na composição isotópica original da rocha.

No entanto, com base na literatura de Litherland et al. (1986), presume-se que a recristalização destas rochas se deu de forma imediata aos processos de sedimentação e diagênese. Logo, apesar de serem litotipo dolomítico, as mesmas seriam favoráveis a aplicação dos métodos isotópicos.

3.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

As análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) foram realizadas em 7 amostras, distribuídas em sequência no perfil estudado e representativas de todas as camadas descritas, as quais forneceram dados geoquímicos usados como um importante critério para seleção de amostras potenciais à aplicação dos estudos isotópicos. Buscou-se com essas análises determinar as concentrações de elementos maiores (Ca, Mg e Fe) e traços (Mn, Rb e Sr), comumente presentes em rochas carbonáticas e amplamente utilizados por diversos autores (e.g. KAUFMAN; KNOLL, 1995, JAMES et al. 2001, NOGUEIRA et al., 2007) para discutir a natureza primária ou diagenética de razões isotópicas de C, O e Sr.

As amostras foram pulverizadas com auxílio de um graal de ágata, e analisadas em dois modos de preparação: (a) Pastilha Fundida: utilizou-se 1 g de amostra para 6 g do fundente tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Essa mistura é submetida à homogeneização e, então, fundida a 1000°C para a obtenção de um material não cristalino para a leitura de elementos maiores e (b) Pastilha Prensada: utilizou-se 3 g de amostra para 0,9 g de cera de parafina (aglomerante). Essa mistura passa por homogeneização e é prensada com uma carga de 20 toneladas para a leitura de elementos traços.

O equipamento utilizado foi o espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, ânodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência de 2,4 KW. Os dados foram adquiridos através do software SuperQ Manager, e o tratamento dos dados realizado pelo software IQ+ , ambos da PANalytical.

3.4 ESTUDOS ISOTÓPICOS

3.4.1 Análises isotópicas de C e O

Os estudos de isótopos estáveis foram realizados em todas as amostras para se estimar a variação da composição isotópica com base nas intensidades das modificações observadas na petrografia e fluorescência de raios-X. As análises de razões isotópicas do oxigênio e carbono foram executadas em porções de amostras que aparentam ter sofrido de maneira menos intensa os processos diagenéticos secundários, tal qual a dolomitização.

A aplicação da metodologia consiste na extração e análise isotópica de amostras de massa na ordem de microgramas de porções micríticas das rochas carbonáticas selecionadas. As áreas mais preservadas observadas nas lâminas delgadas foram localizadas nos respectivos blocos de rocha (amostras de mão) utilizados na confecção de cada lâmina correspondente. Ou seja, teve-se o cuidado de preservar o “espelho” de cada lâmina, o qual contém exatamente a mesma área observada microscopicamente.

As micro-amostras foram extraídas com o auxílio de uma microbroca diamantada e analisadas isotopicamente no espectrômetro de massa de fonte gasosa para isótopos estáveis (SIRAI), no Laboratório de Isótopos Estáveis (LABISE) do departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Para realização dessas análises, cada micro-amostra foi depositada em um porta-amostra (ampola), adicionando-se ácido ortofosfórico (H_3PO_4) 100% para a extração do CO_2 . Essa reação é feita a uma temperatura de 25°C, durante 3 dias. Os resultados foram registrados em notação por mil (‰), relativos aos padrões VPDB (para carbono) e VSMOW (para oxigênio). Tais padrões são o *Pee Dee Belemnite* e *Standard Mean Ocean Water*, respectivamente, ambos recalibrados pelo laboratório *International Agency of Atomic Energy from Viena*.

3.4.2 Análises isotópicas de Sr por lixiviação

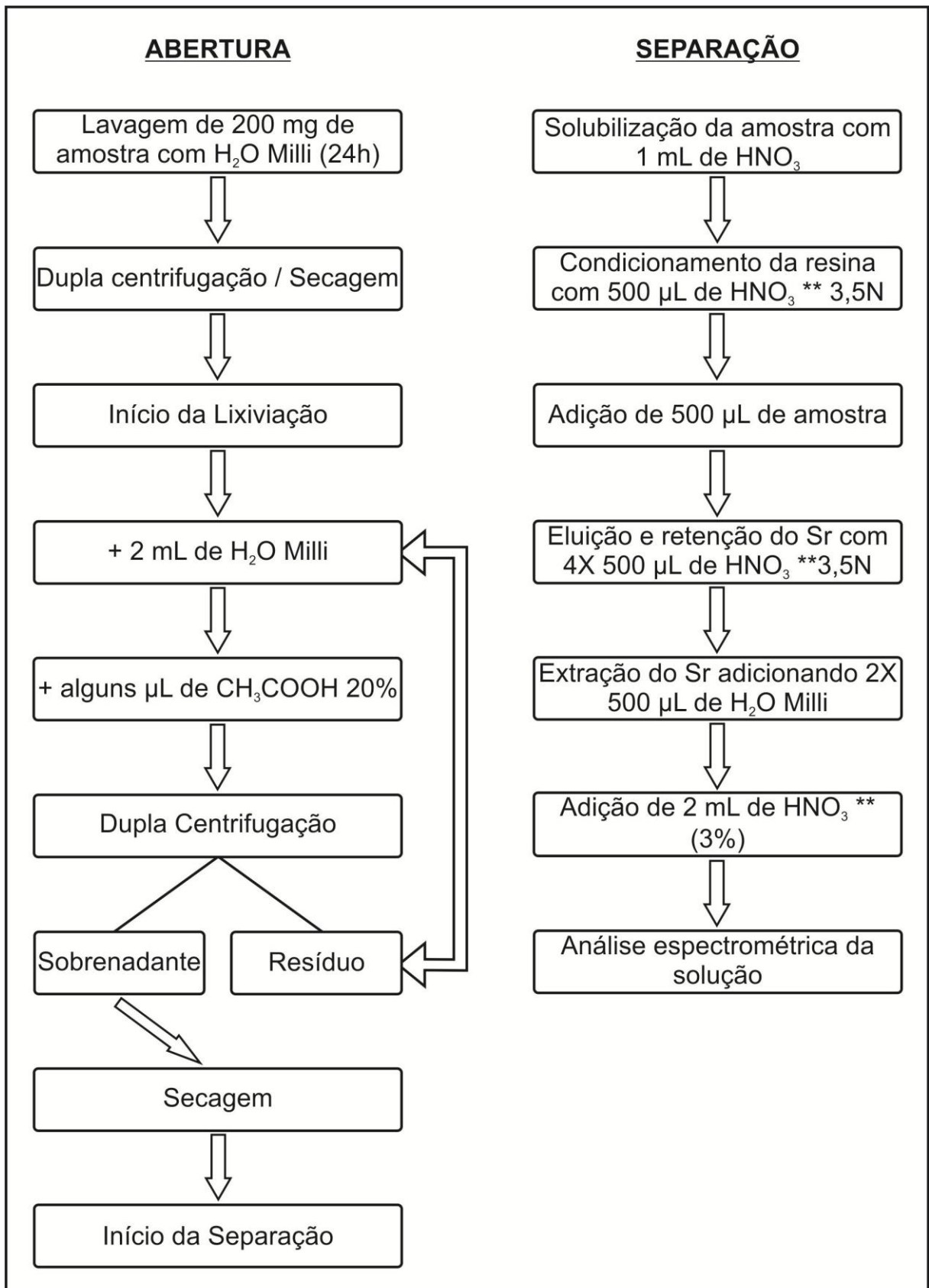
O método adotado para este trabalho corresponde ao desenvolvido por Bailey et al. (2000) que tem como base a eliminação do Sr diferente daquele precipitado junto com o carbonato, ou seja, o Sr trazido por agentes externos ou proveniente do decaimento radioativo do Rb. Este método mostrado na figura 5 é realizado por processo de lixiviação da amostra com ácido fraco (ácido acético a 20%). A seleção de amostras para esta análise isotópica seguiu o padrão revelado pela análise petrográfica. As análises isotópicas foram realizadas com um espectrômetro de massa ICP-MS, após tratamento químico.

Inicialmente, em um tubo de centrífuga, lava-se 200 mg de amostra por um período de 24h com água ultra pura (H_2O Milli). Posteriormente, esse conjunto (amostra + H_2O) passa por uma centrifugação, retira-se o sobrenadante para uma segunda etapa de centrifugação e separa-se o resíduo para posterior lixiviação com o ácido fraco. O sobrenadante da segunda centrifugação é guardado para ser analisado isotopicamente, juntamente com as alíquotas da etapa de lixiviação. Após secagem deste primeiro resíduo, é iniciado o processo de lixiviação do mesmo, adicionando-se 2 ml de H_2O Milli e algumas centenas (250) de micro litros (μ l) de ácido acético 20% por aproximadamente 20 minutos até que a reação cesse. Retira-se o sobrenadante por pipetagem depois de dupla centrifugação, de modo que nenhum resíduo seja coletado. Esse ciclo é repetido várias vezes até que toda amostra seja dissolvida. Cada alíquota coletada passa por uma secagem, antes da etapa seguinte.

Na etapa de separação cromatográfica, as alíquotas da etapa de lixiviação são solubilizadas com 1 ml de ácido nítrico (HNO_3). Na coluna de separação, após lavagem com H_2O Milli, é adicionada uma resina trocadora de íons específica Spec para Sr, a qual é condicionada pela adição de 500 μ l de HNO_3 . Em seguida é adicionado 500 μ l de amostra, cuja eluição para eliminação dos outros elementos é feita pelo acréscimo de 500 μ l de HNO_3 , por quatro vezes. A extração e coleta do Sr em béqueres específicos são então feitas com duas medidas de 500 μ l de H_2O Milli. Por fim as amostras são levadas a secagem total e condicionadas com 2 ml de HNO_3 (3%) e levadas por 10 minutos ao aparelho de ultra-som para homogeneização e em seguida para leitura no MC-ICP-MS.

As análises isotópicas da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram realizadas pelo MC-ICP-MS (*Multicollector – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*) Thermo Finnigan modelo *Neptune*, do Laboratório de Geologia Isotópica da UFPA (Pará-Iso). O aparelho que conta com um analisador de Energia (ESA) e analisador de massa de setor magnético. As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas no padrão NBS 987 neste equipamento apresentam um valor médio de $0,710240 \pm 0,00009$. O sistema de detecção é equipado com nove coletores tipo Faraday, seis contadores de íons (MIC) e um multiplicador de elétrons (SEM). As operações de rotina foram realizadas sob as seguintes condições: Energia da Rádio frequência (RF) = 1100 Watts; Gás de resfriamento = 15 L/min.; Gás auxiliar = 0.70 L/min.; Fluxo de gás na amostra = 1 L/min.; Configuração dos detectores: ^{88}Sr = H2-F, ^{87}Sr = H1-F, ^{86}Sr = centro-F/S, ^{84}Sr = L2-F, ^{85}Rb = L1-F, ^{83}Kr = L3-F e ^{82}Kr = L4-F. Foram realizadas dez leituras para cada bloco, sendo, em geral, feitos sete blocos.

Figura 5 – Etapas da técnica utilizada na dissolução e separação de Sr para análise isotópica – metodologia aplicada no Laboratório de Geologia Isotópica da UFPA (Pará-Iso) segundo Bailey et al. de 2000.



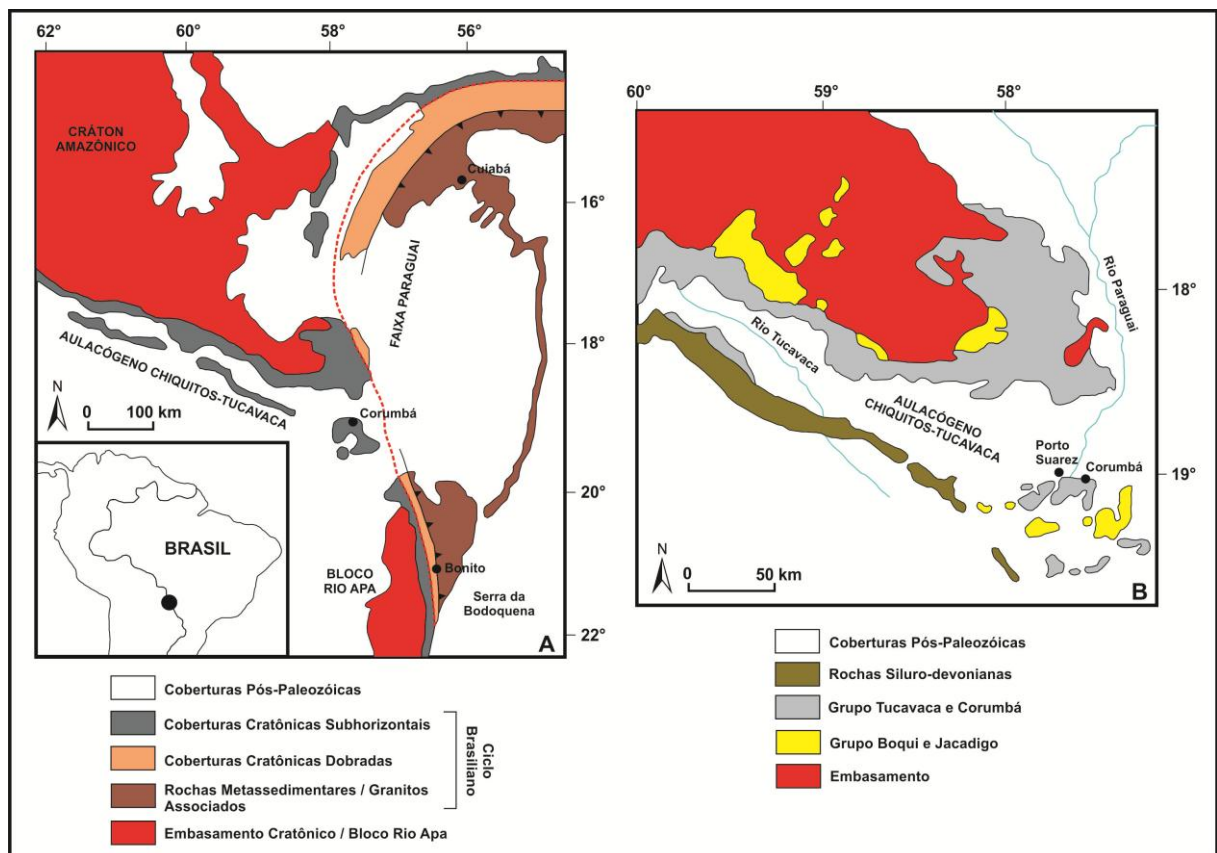
Fonte: Modificado de Milhomem Neto (2010).

4 CONTEXTO GEOLÓGICO

4.1 INTRODUÇÃO

A Faixa Tucavaca é tida como um prolongamento da Faixa Paraguai e, segundo Alvarenga e Trompette (1993), Brito Neves et al. (1985), Cordani et al. (2009), Ruiz et al. (2005) e Trompette, Alvarenga e Walde (1998), é um *rift* abortado - Aulacógeno Chiquitos-Tucavaca - de uma junção tríplice, constituindo um sinclinal que separa o Cráton Amazônico do Bloco Rio Apa (BIZZI et al., 2003) (Figura 6). A faixa encontra-se orientada segundo a direção WNW-ESE e ocorre desde a cidade de Corumbá-MS, no Brasil, até o interior da Bolívia (ALVARENGA et al., 2000; LITHERLAND et al., 1986).

Figura 6 – Mapas geológicos da Faixa Paraguai e Aulacógeno Chiquitos-Tucavaca (A), e da parte oriental do Aulacógeno Chiquitos-Tucavaca (B).



Fonte: Modificado de Trompette, Alvarenga e Walde (1998).

Rochas da Faixa Tucavaca são observadas ao longo da estrada de ferro entre Santa Cruz de La Sierra (Bolívia) e Corumbá (Brasil) e foram estudadas

inicialmente por Hess (1959). Seus afloramentos se dividem em dois grupos: (a) o primeiro é observado próximo à fronteira Brasil-Bolívia em continuidade com a Faixa Paraguai, do lado brasileiro. Estes afloramentos compreendem, segundo Chamot (1963), um espesso pacote de rochas do Grupo Boquí sobreposto por carbonatos do Grupo Murciélagu, equivalentes aos Grupos Jacadigo e Corumbá, respectivamente, da Faixa Paraguai; (b) o segundo grupo de afloramentos corresponde à Faixa Tucavaca, como denominado originalmente por Hess (1959), e que se estende de forma alongada por mais de 500 km. Estas rochas são alinhadas na direção NW-SE, diferentemente das rochas da Faixa Paraguai que apresentam direção N-S.

A sequência estratigráfica da bacia, em geral, está preservada de eventos metamórficos. No entanto, tem sido correlacionada com unidades estratigráficas que sofreram influência do Ciclo Orogênico Brasileiro (900-500 Ma), as quais são encontradas como sequências metamorizadas em alguns cinturões dobrados e unidades não metamorizadas cobrindo áreas cratônicas adjacentes, no domínio dos cinturões Paraguai (LITHERLAND et al., 1986) e Araguaia, no Brasil.

4.2 ESTRATIGRAFIA DA BACIA TUCAVACA

Na Bolívia oriental o registro de uma sedimentação neoproterozóica-cambriana(?) é representado por uma espessa sequência do Grupo Boquí seguida pelo Grupo Murciélagu, ocorrentes na Faixa Paraguai, e o Grupo Tucavaca, ocorrente na Faixa Tucavaca (BOGGIANI, 1997; LITHERLAND et al., op. cit.; LITHERLAND; BLOOMFIELD, 1981).

O Grupo Boquí, denominado por Mitchell et al. (1981), representa a unidade mais basal desta sequência e exhibe rochas depositadas discordantemente em ambientes de *rift* paralelamente ao Vale Tucavaca, recobrando as rochas do embasamento cratonizadas na Orogenia Sunsás. Sua estratigrafia é representada pelas formações San Francisco (≤ 1500 m de espessura), composta de arenitos arcoseanos grosseiros e conglomerados polimíticos; Colmena (≤ 900 m de espessura) com intercalação entre arenitos, siltitos e carbonatos finos; Cahama (≤ 2000 m de espessura) constituída de diamictitos e subordinadamente arenitos e siltitos. Tais formações representam, respectivamente, três ambientes de deposição contemporâneos, os quais são fanconglomerados, sedimentos intermaré e lagunais e fluxos de lama submarinos (LITHERLAND et al., op. cit.).

Na região de Porto Suarez e Mutún (Bolívia, próximo à fronteira com o Brasil), observa-se uma unidade basal de origem vulcânica abaixo da seqüência de rochas incluídas no Grupo Jacadigo que seria equivalente à Formação Cuarrí e ao Grupo Boquí. Esta unidade vulcânica foi denominada de Formação Pimienta (O'CONNOR; WALDE, 1986¹ apud LITHERLAND et al., 1986) e as rochas que a sobrepõem foram interpretadas como tilitos e incluem ainda outros depósitos glaciais/periglaciais como formações ferríferas e de manganês da Formação Urucum do Grupo Corumbá (Faixa Paraguai, no lado brasileiro).

Hess (1959) definiu o Grupo Tucavaca como uma unidade formada por carbonatos e arenitos resistentes ao intemperismo que geram escarpas contrastantes com os sedimentos terciários do entorno. Este grupo se diferencia em duas grandes áreas de afloramentos, onde ambas seguem um *trend* WNW-ESE. No entanto, encontram-se separadas pelas bacias cenozóicas de Laguna Concepción e Vale Tucavaca.

Em detalhe, o Grupo Tucavaca é formado por uma seqüência com cerca de 2500 m de espessura sobreposta à Formação Cahama (unidade mais jovem do Grupo Boquí) e ao embasamento gnáissico do Grupo San Diablo. Sua distribuição geográfica é concentrada na porção noroeste do Vale Tucavaca, tendo sua maior exposição no lado norte do mesmo, representada pela Serrania Sunsás e morros isolados como Cerro Cuarri, Tatóe e San Ignacio. A área tipo do Grupo Tucavaca é representada pela Serrania Santiago (Figura 7).

A seqüência do Grupo Tucavaca é representada por conglomerados da Formação Pacobillo (≤ 100 m de espessura) presentes no setor da Serrania Sunsás, carbonatos finamente laminados da Formação Pororó (50-200 m de espessura), seqüências de arenitos médios a grosseiros com granodecrescência ascendente da Formação Bocamina (≤ 500 m de espessura) e, por fim, folhelhos, argilitos e siltitos da Formação Pesenema (≤ 800 m na porção oeste e ≤ 2000 m no setor da Serrania Santiago) com intercalações de material clástico (membro Tarumã). A Formação Bocamina é correlacionada estratigraficamente às formações Motacú (constituída por folhelhos e arenitos) e Piococa (arcósios), que ocorrem entre as localidades de Taperas e Quimoné (LITHERLAND et al., op. cit.) (Figura 8).

¹ O'CONNOR, E.A. e WALDE, D.G.H. Recognition of an Eocambrian orogenic cycle in SW Brazil and SE Bolivia. *Zentralbl. Geol. Palaontol.* Special volume on Latin America, v. 9, n. 10, p. 1441 – 1456. 1986.

Figura 7 – Mapa de localização das exposições do Grupo Tucavaca, juntamente com sua área tipo.

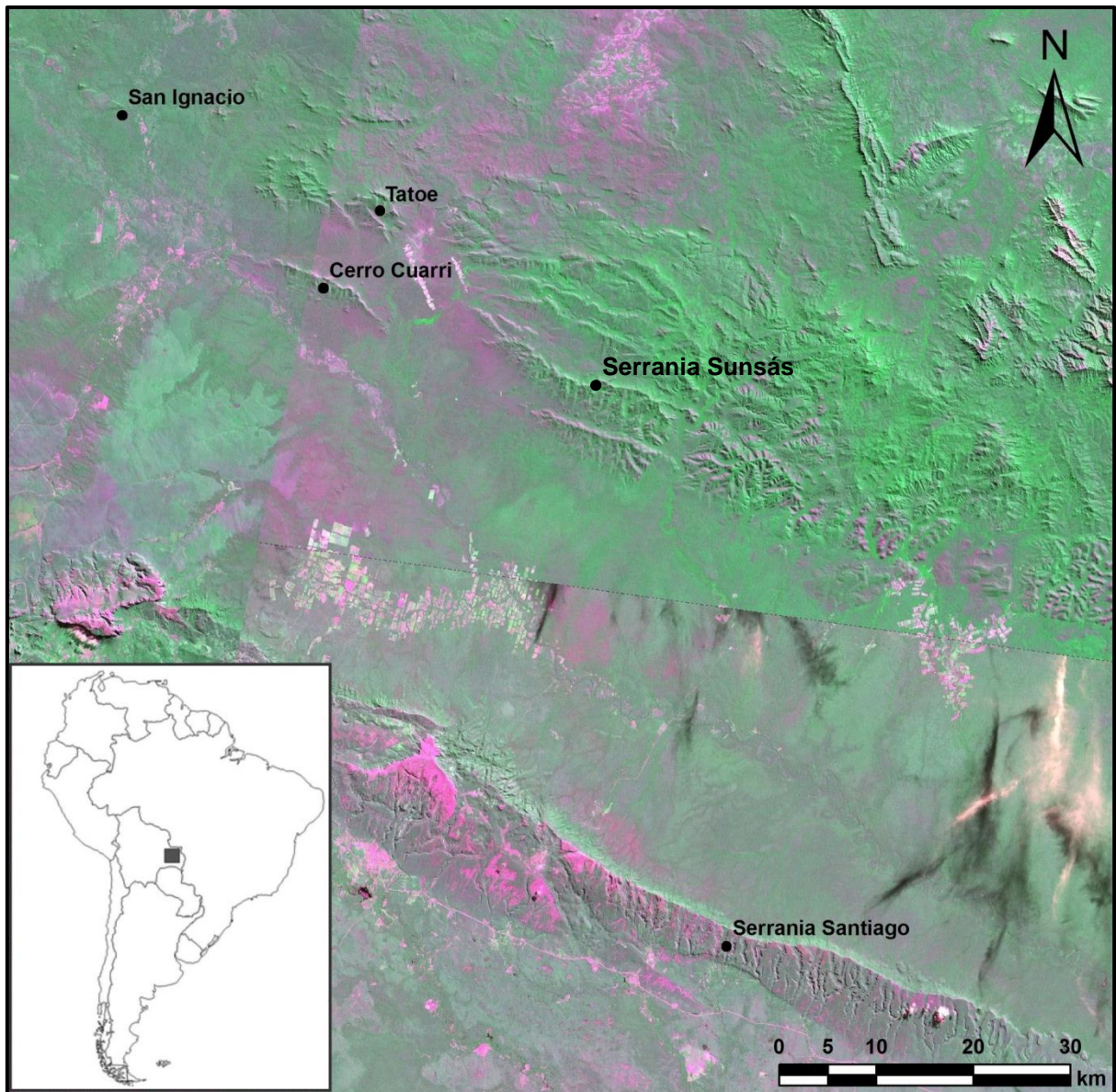
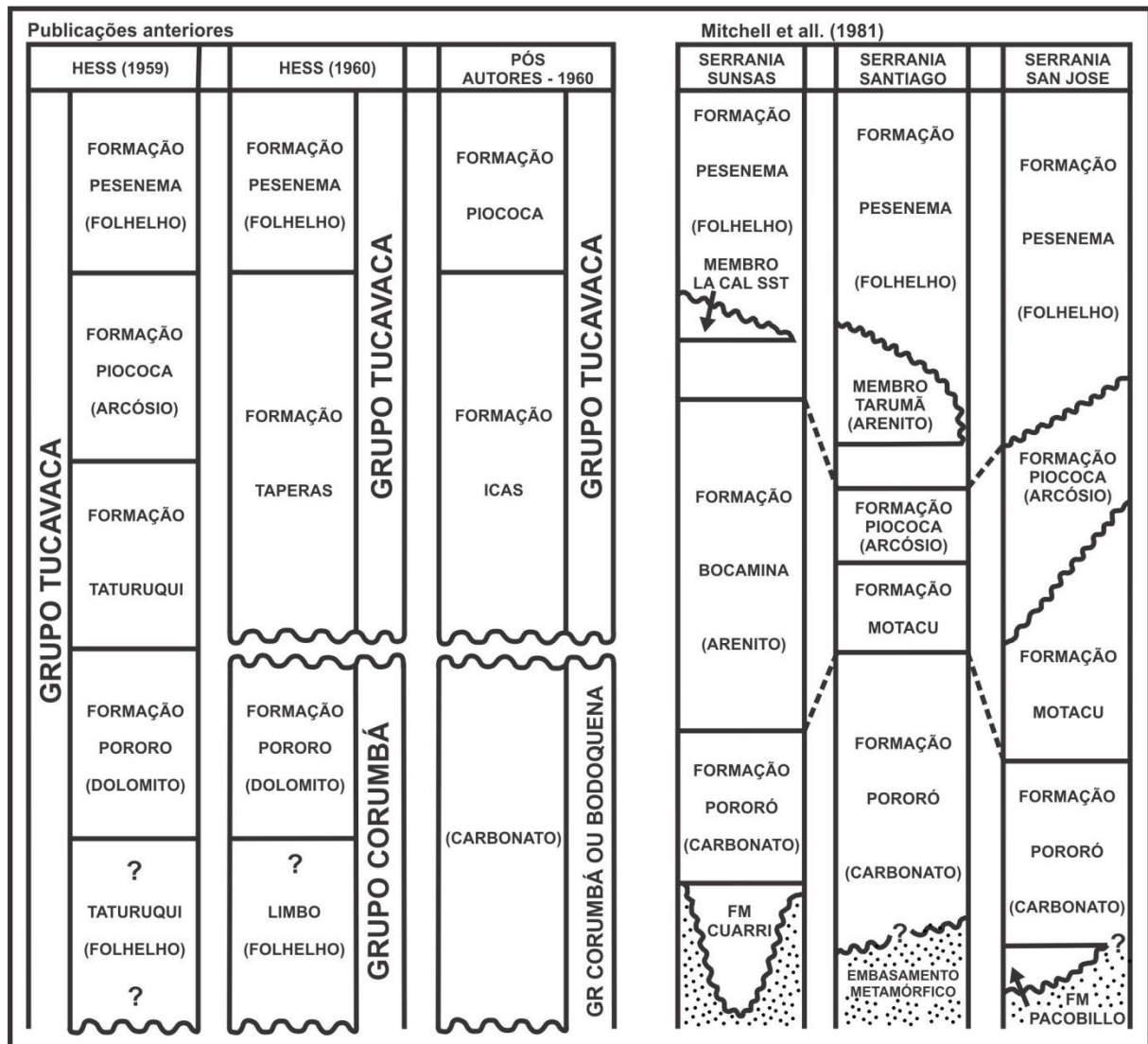


Figura 8 – Colunas estratigráficas do Grupo Tucavaca propostas por diversos autores.



Fonte: Modificado de Litherland et al. (1986).

Na região de Porto Suarez, foram identificados arenitos e calcários próximos da localidade de Murciélago, o que motivou a definição do grupo homônimo (CASTILLO et al., 1971² *apud* LITHERLAND et al., 1986). O Grupo Murciélago inclui calcários que estão colocados discordantemente acima dos grupos Boquí e Tucavaca, essencialmente horizontais. Estas rochas foram correlacionadas com a Formação Pororó do Grupo Tucavaca (HESS, 1960³ *apud* LITHERLAND et al. op. cit.).

² CASTILLO, J. M. DEL; MARTINEZ, C.; TOMASI, P.; SUBIETA, T. Perfil geológico realizado entre las localidades de Roboré y Santo Corazon. *Ser. Geol. Bolivia*. v. 15, p 16-21. 1971.

³ HESS, W. A. Resumé of the geology of the Santiago-Santo Corazon area, Chiquitos, Bolivia. *Geol. Memo Bolivian Gulf Oil Company, Santa Cruz*. n. GR 02-39. 1960. [Não Publicado].

O Grupo Murciélago possui cerca de 500m de espessura divididos em duas fácies litológicas: calcários recifais e não-recifais. Os calcários recifais se dispõem em estreitas e contínuas colinas, devido sua resistência a erosão e podem elevar-se até 300 m acima do nível de superfície dos calcários não-recifais. Os indícios de idade deste Grupo são baseados em datações de estruturas algais encontradas nos carbonatos do Grupo Corumbá (BEURLEN; SOMMER, 1957⁴ *apud* LITHERLAND et al., 1986).

4.3 AMBIENTES DE SEDIMENTAÇÃO DA BACIA TUCAVACA

A configuração original de deposição da bacia deve ser, mais ou menos, coincidente com a configuração atual do Vale Tucavaca segundo Litherland et al. (op. cit.). A semelhança mais marcante entre as sequências no norte e sul do vale, é a consistência na ordem de mudança litológica dentre elas. Isso indica não só uma alta taxa de estabilidade crustal durante a deposição, como também uma fonte de detritos que permaneceu inalterada no decorrer deste período.

Estruturas sedimentares e litotipos ocorrentes no Grupo Boquí indicam um ambiente de deposição que muda de plataforma rasa a continental na Formação San Francisco, e a marinho na Formação Cahama. Os três ambientes propostos para as formações San Francisco, Colmena e Cahama são, respectivamente, fanconglomerados, sedimentos de intermaré e lagunais e fluxos de lama submarino.

As rochas sedimentares do Grupo Tucavaca mostram litologias e estruturas sedimentares indicativas de uma deposição em ambiente de águas marinhas rasas (nerítico) e parcialmente costeiro. A Formação Pacobillo, primeira unidade do Grupo Tucavaca a ser depositada, teve seus sedimentos clásticos colocados como cunhas que se acumulavam na base dos taludes. Esta unidade foi depositada em um momento de instabilidade tectônica da bacia e, com a estabilização desta, um período de deposição de carbonatos se inicia.

A sedimentação carbonática caracteriza a Formação Pororó, a qual sofreu soterramento, que provavelmente ocasionou a recristalização destas rochas, convertendo-as para dolomitos devido à contaminação com o magnésio presente da

⁴ BEURLEN, K.; SOMMER, F. W. Observações estratigráficas e paleontológicas sobre o Calcária Corumbá. *Serv. Graf. Inst. Bras. Geogr. Estatística*, Rio de Janeiro, n. 168, 18p. 1957.

água do mar. Sua deposição se deu em ambiente de águas rasas de acordo com a ocorrência das estruturas e de colônias estromatolíticas.

O fim da sedimentação carbonática foi seguido de um influxo de detritos grosseiros, que se tornam mais finos em direção ao topo, derivados de rochas fontes de composição ácida pertencentes ao embasamento gnáissico. A parada das incursões de areia deu lugar a condições mais calmas no meio da bacia, o que possibilitou a deposição dos folhelhos, argilitos e siltitos da Formação Pesenema.

A deposição das rochas do Grupo Murciélago foi influenciada por movimentação tectônica que produziram irregularidades no leito do mar, sobre o qual cresceram os recifes, sendo estes mantidos sempre com a mesma forma devido às sucessivas camadas de tapetes de algas.

4.4 GEOCRONOLOGIA DO GRUPO TUCAVACA

A maioria das evidências para a idade do grupo Tucavaca são imprecisas, dificultando a obtenção de outras idades que sejam acima do limite Neoproterozóico-Fanerozóico. Segundo Mitchell (1979), a idade adotada é neoproterozóica, baseada nas relações entre as idades de rochas adjacentes às do Grupo Tucavaca, visto que a única idade referente a este grupo indica 406 Ma, como será visto em seguida.

Os dados geocronológicos disponíveis na Bolívia incluem análises K-Ar em três gnaisses do embasamento que foram atingidos pela deformação cambro-ordoviciana (LITHERLAND et al., 1986). As idades obtidas variam de 550 Ma a 500 Ma e indicam um importante evento térmico associado ao Ciclo Orogênico Brasileiro. Análises K-Ar em filitos do Grupo Tucavaca indicam uma idade de 406 Ma, sendo esta a única idade referente a este grupo. Outras três idades K-Ar obtidas em amostras coletadas em zonas miloníticas do embasamento indicam idades de 590 Ma e 488 Ma, sugerindo importante atividade tectônica contemporânea ao evento térmico (LITHERLAND et al., op. cit.). Além disso, uma amostra de riolito intrudido em rochas do embasamento do Cráton Amazônico indicou idade K-Ar de 572 Ma (LITHERLAND et al., op. cit.), sugerindo atividade vulcânica provavelmente correlacionada ao período inicial do *rift* responsável pela abertura da bacia de deposição dos grupos Boquí e Tucavaca.

4.5 RELAÇÕES ESTRATIGRÁFICAS DO GRUPO TUCAVACA

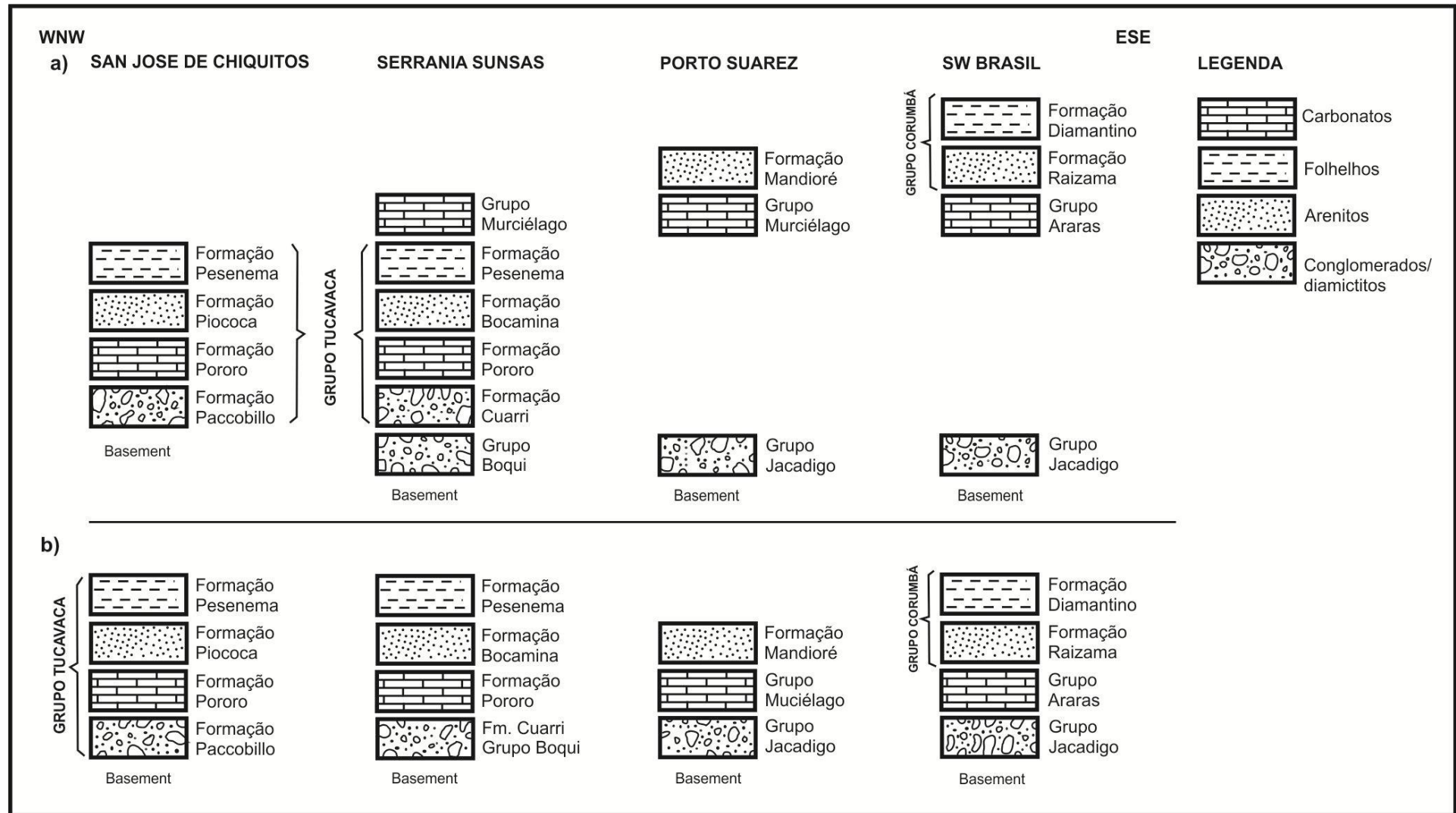
As relações entre os grupos adjacentes ao Grupo Tucavaca proporcionam uma calibração quanto à idade de deposição compensando assim a ausência do conteúdo fossilífero e dos poucos dados geocronológicos disponíveis. Têm-se conhecimento que rochas de idade siluro-devoniana recobrem discordantemente as rochas do Grupo Tucavaca na Serrania Santiago e que as rochas do Grupo Murciélagos recobrem o Grupo Tucavaca em uma evidente discordância indicando que o mesmo apresenta no mínimo a idade pré meso-cambriano. Há registros que o Grupo Tucavaca se sobreponha discordantemente sobre o Grupo San Diablo (Mesoproterozóico?) e seja sucedido pelo Grupo San José (Siluriano), com discordância angular (O'CONNOR, 1979).

4.6 CORRELAÇÕES ESTRATIGRÁFICAS ENTRE BOLÍVIA E BRASIL

A figura 9 ilustra as principais correlações indicadas por Mitchel et al. (1981) que são entre o Grupo Boquí (Bolívia) e o Grupo Jacadigo (Brasil) e entre as unidades do Grupo Murciélagos e Grupo Araras (Brasil). Isto justifica a ausência do Grupo Tucavaca próximo a fronteira com o Brasil. Antes, a proposta existente era a de Hess (1960⁵ *apud* LITHERLAND, et al.,1986) que propunha que a Formação Pororó (Grupo Tucavaca) e os grupos Murciélagos e Araras seriam correlacionáveis entre si.

⁵ HESS, W. A. Resumé of the geology of the Santiago-Santo Corazon area, Chiquitos, Bolivia. *Geol. Memo Bolivian Gulf Oil Company, Santa Cruz*. n. GR 02-39. 1960. [Não Publicado].

Figura 9 – Correlação estratigráfica das Sequências Brasileanas: segundo Mitchell et al. de 1981 (a); adaptado de Hess de 1960 (b).



Fonte: Modificado de Litherland et al. (1986).

5 GEOLOGIA LOCAL

O Grupo Tucavaca foi o primeiro grupo estudado e definido por Hess (1959). Bem como os demais grupos citados neste trabalho, os primeiros dados obtidos foram resultantes de um mapeamento geológico do pré-cambriano da Bolívia que abrangeu um levantamento extensivo dos recursos minerais (e.g. LITHERLAND et al., 1986). De acordo com informações citadas acima, as melhores exposições das rochas deste grupo, que tem a Serrania Santiago como sua área tipo, são representadas pela Serrania Sunsás e morros isolados como Cerro Cuarri, Tatoe e San Ignacio.

As rochas da Formação Pororó ocorrem na porção basal da Serrania Santiago (área tipo), porção sul do Vale Tucavaca, onde atingem espessuras entre 150 e 200 m, e na Serrania Sunsás, porção norte do vale, onde atingem espessuras máximas de 60 m. Ocorrem ainda na Serrania San José, no topo do Cerro Cuarri e sobre os conglomerados da Formação Paccobillo.

De acordo com Mitchell (1979), macroscopicamente, os carbonatos apresentam-se na coloração rosada, azul esverdeado claro ou marrom creme, geralmente com laminação fina e de granulação fina, reagindo fracamente a ácidos. Mostram alto grau de recristalização e, em algumas porções é visível uma substituição irregular de micritos carbonáticos porcelânicos por um mosaico de quartzo microcristalino. Veios de quartzo calcadônico, paralelos ou discordantes à laminação, são vistos principalmente em seções da Serrania Santiago. Os carbonatos desta são mais arenosos que aqueles ocorrentes na Serrania Sunsás que, na maioria das vezes, apresentam horizontes oolíticos.

São vistas ocasionalmente estratificações cruzadas de pequena escala e, no Cerro Cuarri, os calcários exibem laminações convolutas que são provavelmente estromatolíticas em sua origem. Sua laminação paralela também pode ter sido produzida por algas (provas indubitáveis da ocorrência de colônias estromatolíticas no Cerro Cuarri).

5.1 PERFIL ESTUDADO

Este estudo resultou na composição de um perfil estratigráfico e um total de 8 amostras coletadas no Cerro Cuarri, pertencentes à Formação Pororó, Grupo

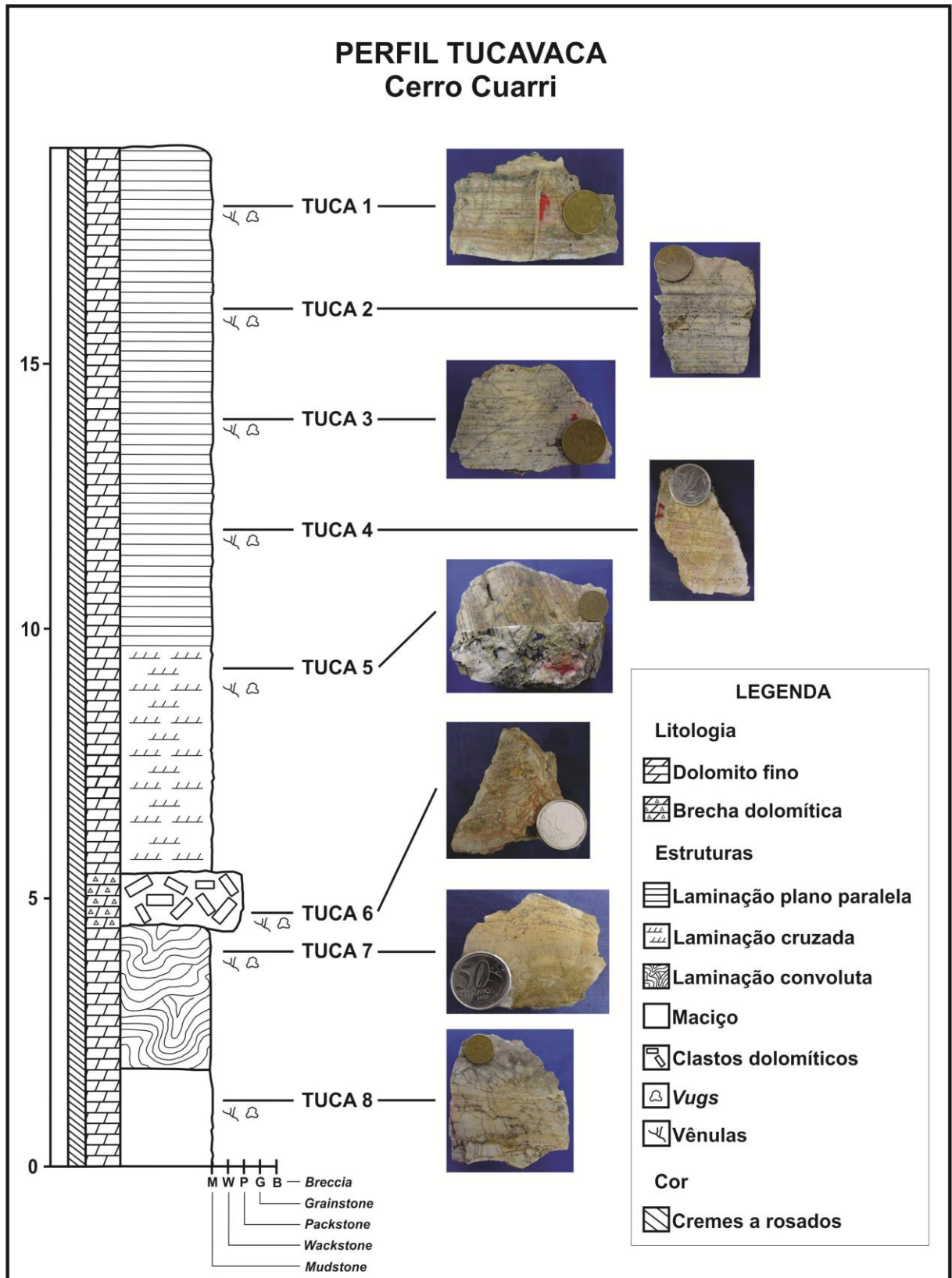
Tucavaca. Sua localização fica próximo ao povoado San Juan de Chiquitos, de onde parte-se seguindo em direção leste por aproximadamente 17 km até a entrada da picada, que leva, após mais 2-3 km em direção sul, até o Cerro Cuarri (Figura 10). As exposições das rochas encontram-se fortemente intemperizadas, com difícil acesso devido à quantidade de vegetação que recobre as porções aflorantes. A porção exposta referente à formação de interesse corresponde ao topo do Cerro Cuarri e totaliza 19 m, sendo possível a individualização de cinco camadas segundo o perfil estratigráfico confeccionado (Figura 11).

A seção do Cerro Cuarri é composta por dolomitos finos de coloração creme a rosados que, da base para o topo, apresentam-se maciços, com laminações convolutas, laminação cruzada e laminações plano-paralelas. Ainda há uma brecha dolomítica intercalada aos dolomitos finos. *Vugs* e vênulas são freqüentes nestas rochas e podem estar preenchidos ou não por quartzo. Apesar de a seção encontrar-se dolomitizada, pode oferecer condições satisfatórias para a realização de estudos isotópicos e fornecer dados seguros para a definição de uma idade referente à Formação Pororó do Grupo Tucavaca, visto que sua dolomitização ocorreu imediatamente à sedimentação e diagênese. Tal afirmação é feita com base na preservação de estruturas primárias, além do conhecimento bibliográfico. Outro fator de destaque é a presença de *vugs*, caracterizando um perfil de rocha relativamente porosa, que podem representar reservatórios em potencial para hidrocarbonetos.

Figura 10 – Mapa de localização do Cerro Cuarri.



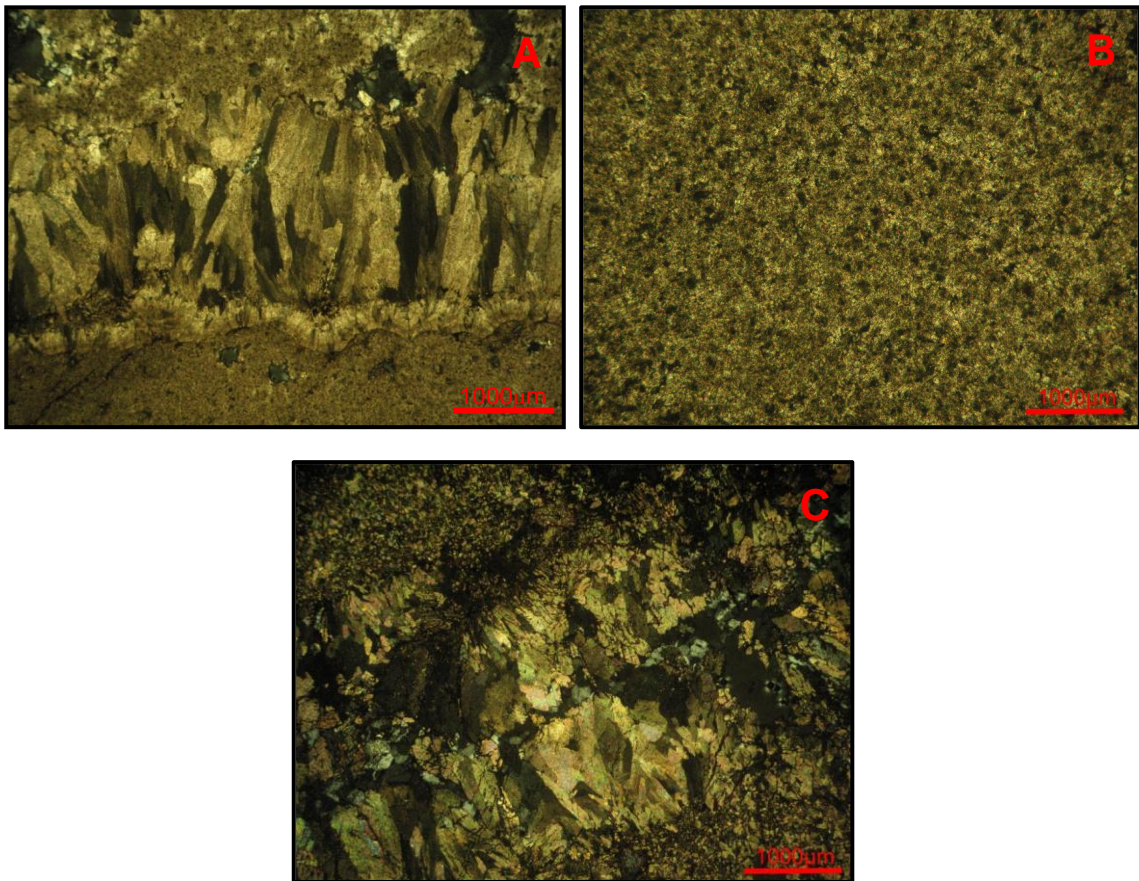
Figura 11 – Perfil litoestratigráfico do Cerro Cuarri. As fotografias correspondem às amostras coletadas nos respectivos níveis indicados no perfil.



6. PETROGRAFIA

A análise microscópica foi realizada em oito lâminas delgadas de amostras coletadas ao longo do perfil do Cerro Cuarri. Dentre as amostras estudadas foram identificadas três microfácies com base na classificação de Dunham (1962), as quais são dolomito fino laminado (62%) (Figura 12-A), dolomito fino (25%) (Figura 12-B) e brecha dolomítica (13%) (Figura 12-C).

Figura 12 – Fotomicrografias ilustrando as microfácies presentes na seção estudada. (A) dolomito fino laminado (TUCA – 2), (B) dolomito fino (TUCA – 8) e (C) brecha dolomítica (TUCA – 6). Rocha tingida por alizarina S. Polarizador cruzado (Px).



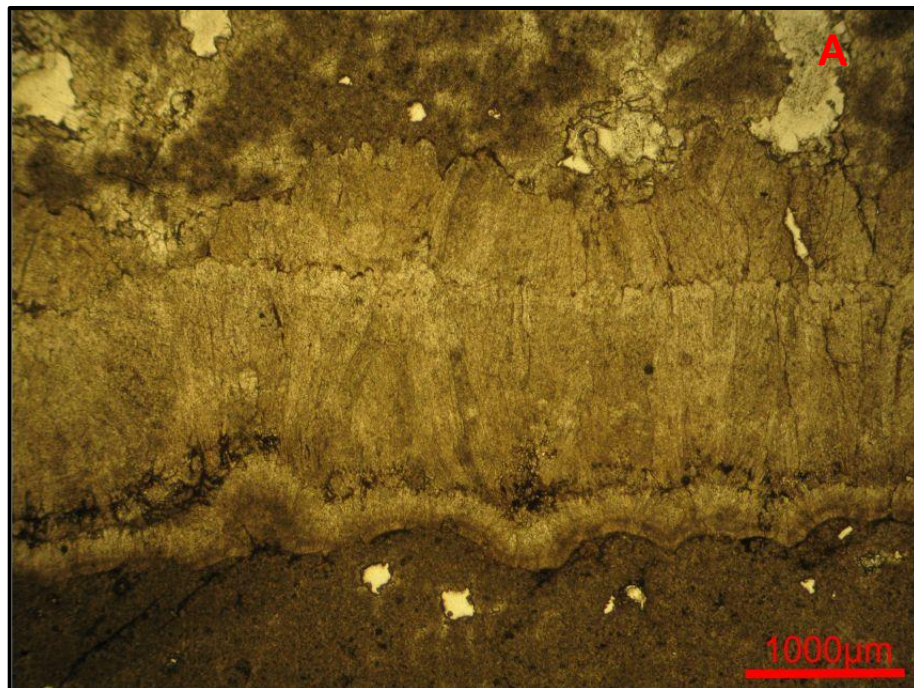
Baseado em elementos texturais e nas estruturas sedimentares identificadas, tais como laminação plano-paralela, definiu-se o ambiente deposicional como um ambiente marinho raso a lagunar, caracterizado por processos deposicionais de suspensão e precipitação em um ambiente de baixa a moderada energia com reduzida ação de correntes, ainda dentro da zona fótica devido à presença da laminação estromatolítica.

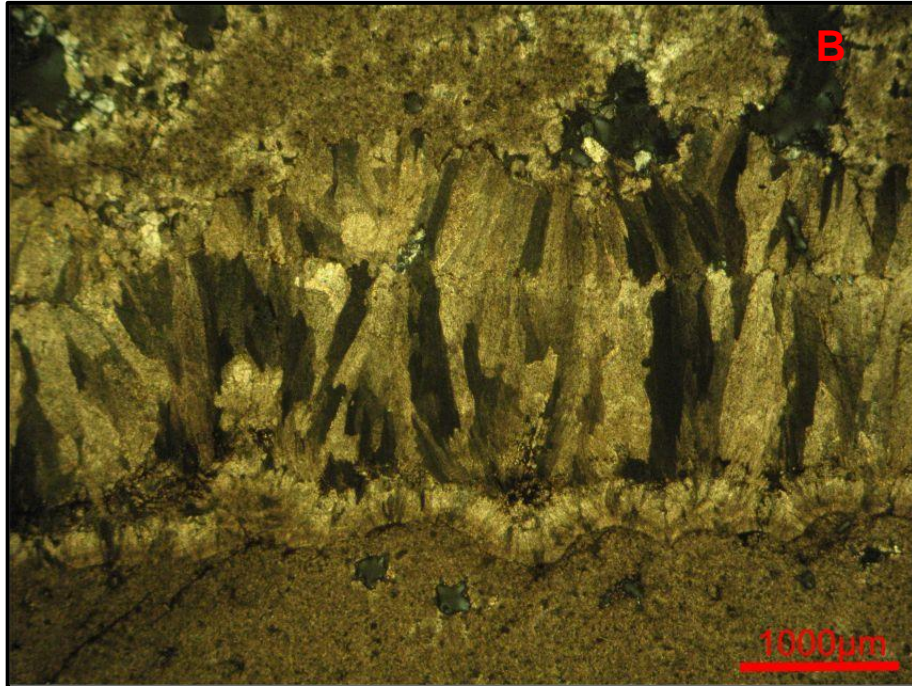
6.1 DOLOMITO FINO LAMINADO

O termo *mudstone* é aplicado a rochas com arcabouço suportado pela matriz, composta por lama carbonática, com poucos grãos terrígenos (< 10%). A lama carbonática, também conhecida como micrito, apresenta cristais afanocristalinos (< 4 μm), os quais são bastante suscetíveis à alterações diagenéticas, geralmente substituídos por um mosaico de microesparitos (5 a 30 μm) (FOLK, 1962).

Esta microfácies é caracterizada por laminação plano-paralela microbiana marcada, ora por dolomita fibrosa (Figura 13) de granulometria média a grossa, variando de 100 a 700 μm , ora por dolomitas romboédricas de granulometria fina a média, variando de 30 a 100 μm e matriz microespática, variando de 10 a 20 μm , sob textura xenotópica a porfirotópica. Na matriz existem alguns cristais maiores que 50 μm , distribuídos nas bordas dos *vugs* e por vezes preenchendo os mesmos.

Figura 13 – Fotomicrografia de cristais de dolomita fibrosa, marcando a laminação plano paralela microbiana. Em (A) polarizador paralelo (P//) e (B) polarizador cruzado (Px).





Esta laminação plano-paralela é considerada estromatolítica em sua origem e, segundo Tucker (2003), nos estromatólitos planares a origem microbiana das lâminas é indicada por pequenos enrugamentos e pequenas ondulações e espessamento preferencial sobre irregularidades de superfície de pequeno porte. As lâminas são geralmente quebradas e interrompidas por meio de dessecação, e elas podem mostrar novo crescimento sobre fragmentos da esteira microbiana, além da geração de intraclastos a partir da dessecação e exposição.

Cristais de dolomita em sela ou dolomita barroca são visíveis nas extremidades dos *vugs* (Figura 14). Índícios de óxidos e hidróxidos de ferro ocorrem nas proximidades dos *vugs* ou por vezes em vênulas. Cristais de quartzo preenchendo *vugs* e vênulas e, por vezes, cristais de microquartzo (Figura 15) ocorrem em cavidades deixadas pelos cristais de dolomita fibrosa. Na amostra TUCA - 5 ocorrem raros cristais de calcita em *vugs* e fraturas (Figura 16).

Figura 14 – Fotomicrografia mostrando cristais de dolomita barroca (seta vermelha) ou em sela e cristais euedrais de dolomita. Em (A) polarizador paralelo (P//) e (B) polarizador cruzado (Px).

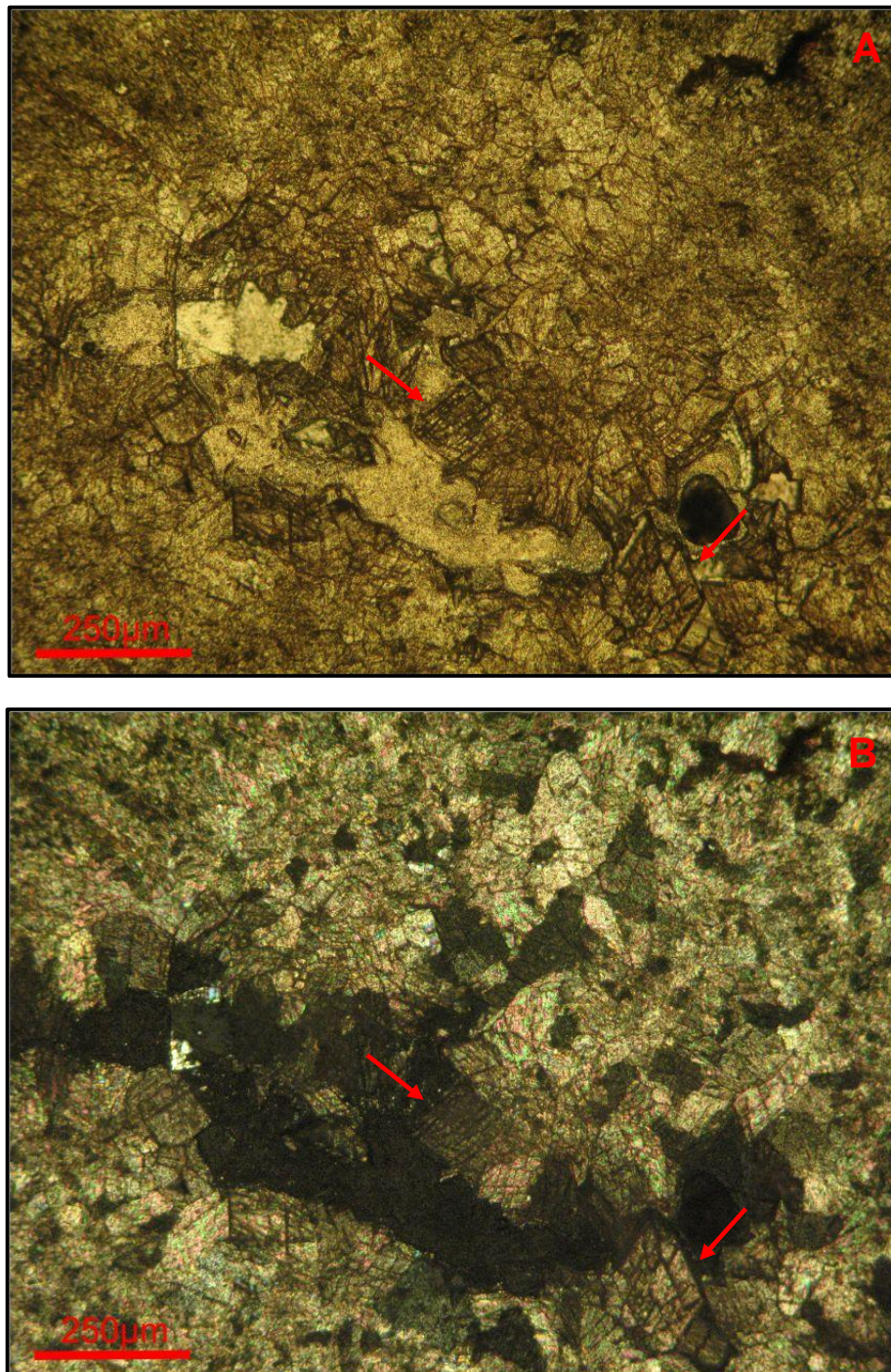


Figura 15 – Fotomicrografia mostrando microcristais de quartzo entre os cristais de dolomita fibrosa e *vug* não preenchido na porção superior central. Em (A) polarizador paralelo (P//) e (B) polarizador cruzado (Px).

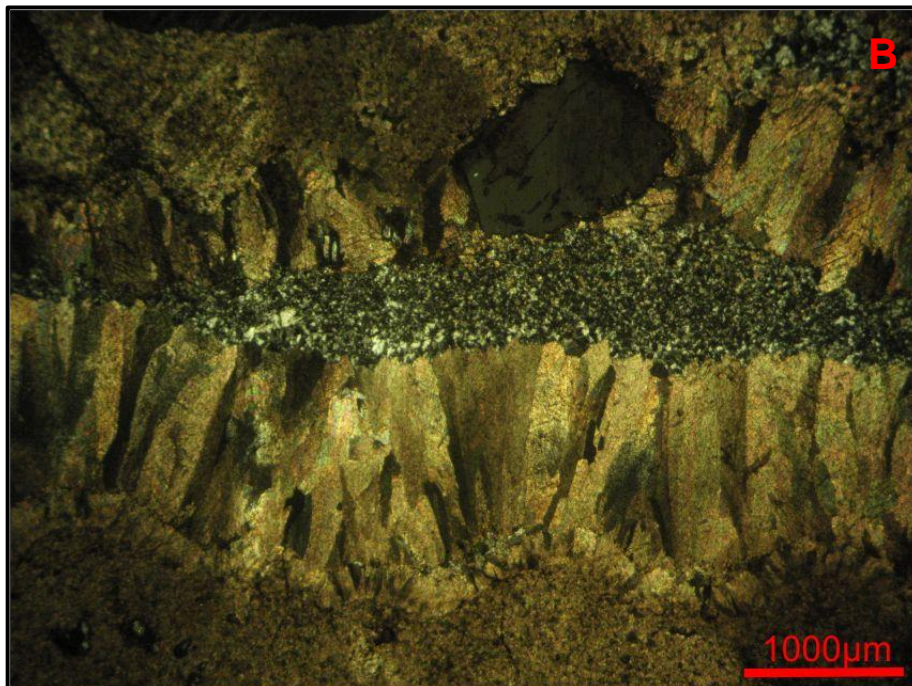
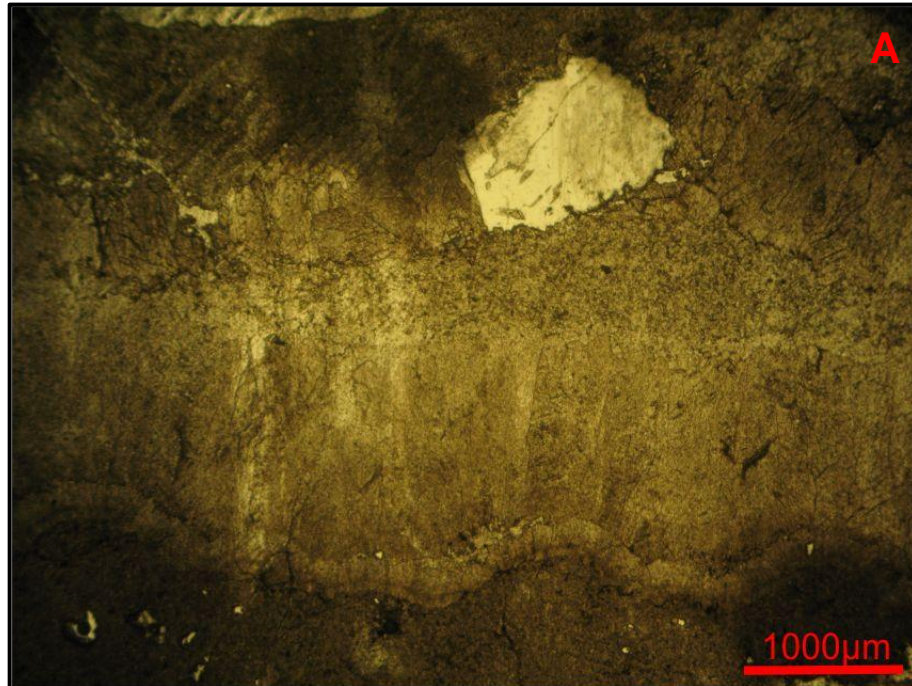
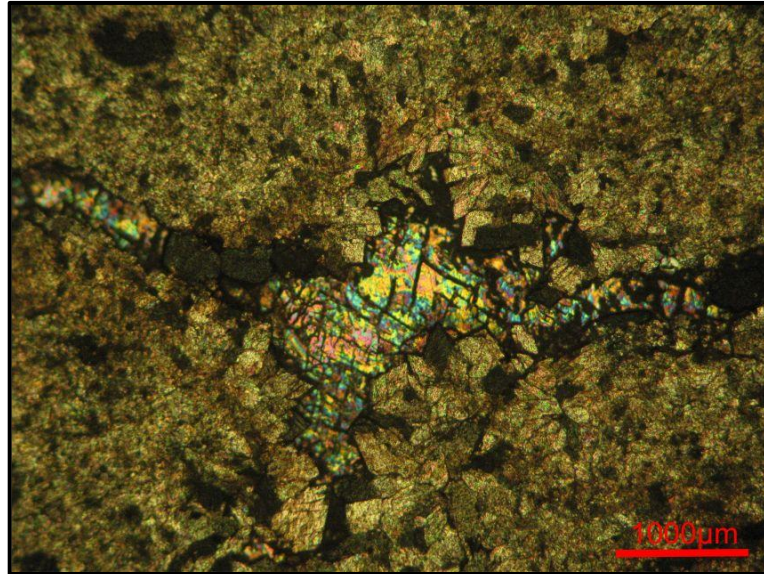


Figura 16 – Fotomicrografia mostrando cristal de calcita preenchendo *vugs* e fratura. Polarizador cruzado (Px).



6.2 DOLOMITO FINO

Esta microfácies é caracterizada por uma matriz microespática maciça (Figura 17), sob textura xenotópica a porfirotopica, com cristais variando de 10 a 30 μm e alguns alcançando 50 μm . Os cristais maiores ocorrem concentrados em algumas porções. Ocorrem também indícios de óxido e hidróxido de ferro em vênulas (Figura 18) e nos arredores dos *vugs*, bem como, cristais de quartzo preenchendo *vugs* e fraturas (Figura 19).

Figura 17 – Fotomicrografia mostrando matriz microespática. Polarizador cruzado (Px).

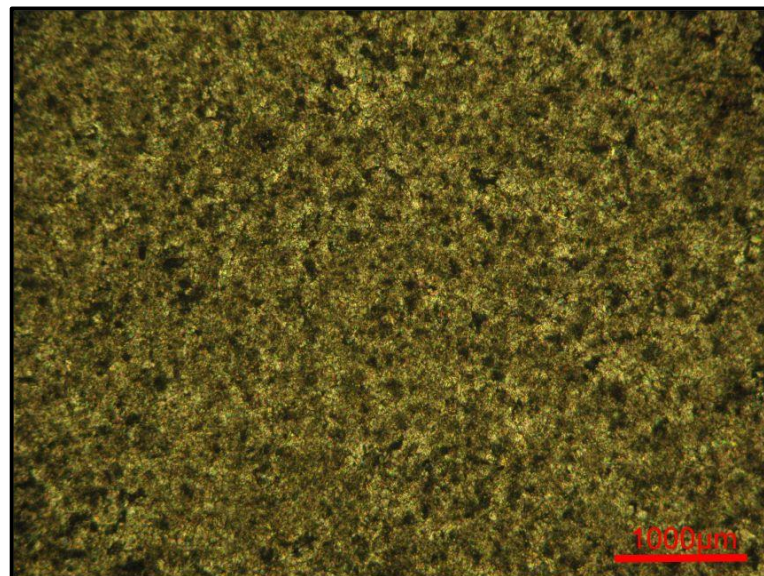


Figura 18 – Fotomicrografia mostrando uma vênula de óxi-hidóxidos de Fe em matriz microespática. Polarizador cruzado (P//).

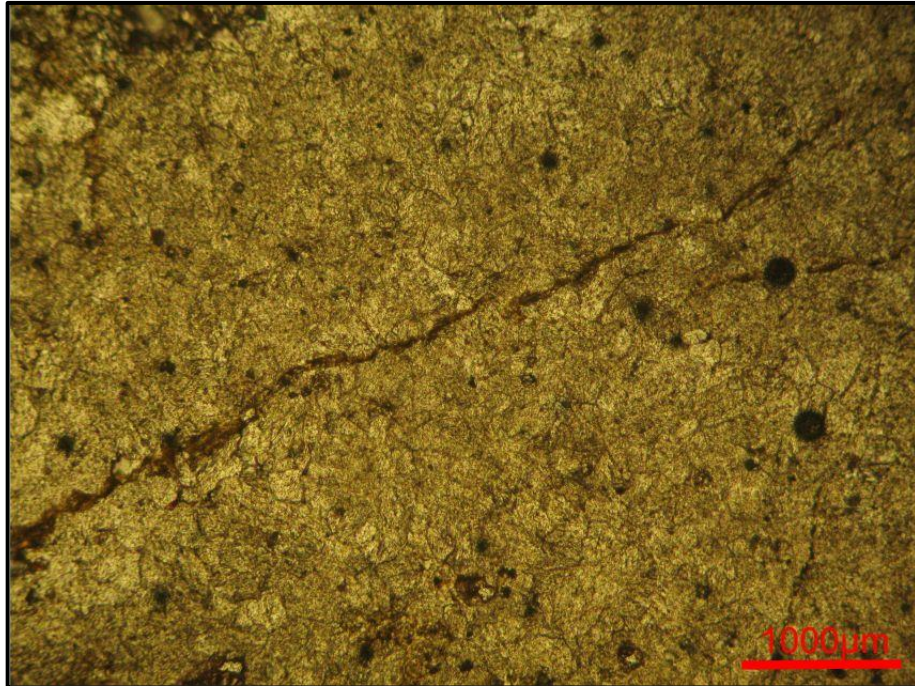
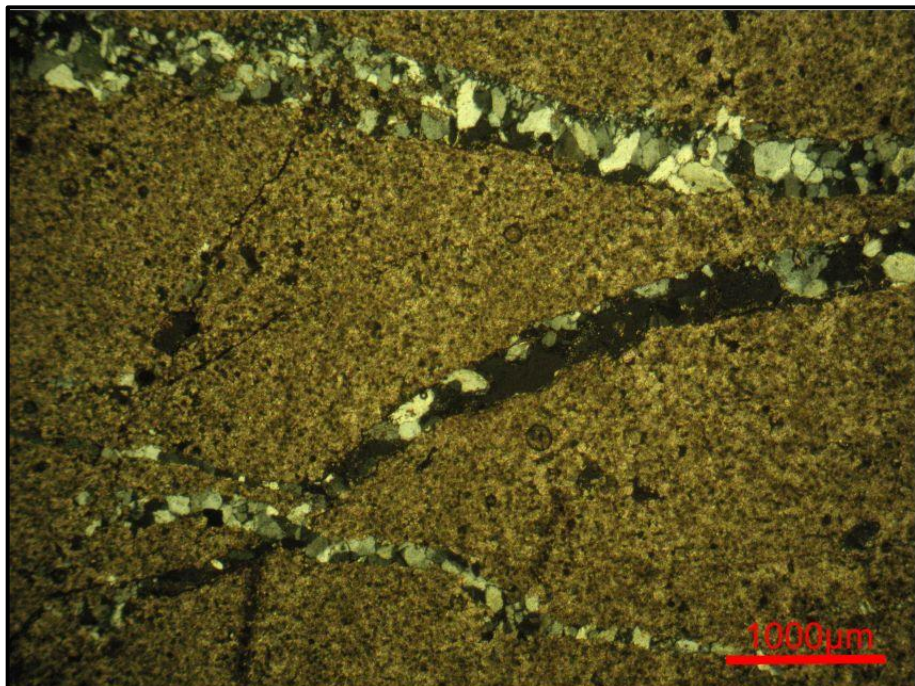


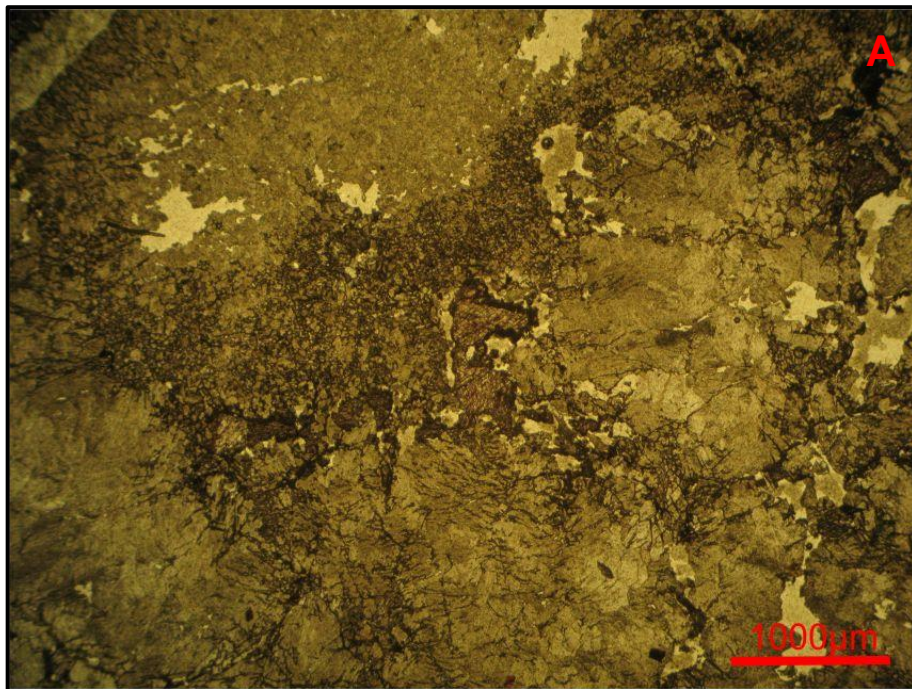
Figura 19 – Fotomicrografia mostrando grãos de quartzo preenchendo fraturas. Polarizador cruzado (Px).



6.3 BRECHA DOLOMÍTICA

Esta microfácies é caracterizada por clastos de dolomito fino e matriz de composição dolomítica (Figura 20), em algumas porções são encontrados grãos de calcita que não foram dolomitizados (Figura 20). Os clastos encontram-se corroídos mostrando subgrãos que atingem 500 μm , e alguns destes clastos foram dissolvidos, originando *vugs* e vênulas que se encontram preenchidos por quartzo e/ou pela calcita (Figura 21). Sinais de oxidação nas bordas dos clastos são frequentes. A matriz microespática apresenta textura xenotópica com granulometria variando de 10 a 30 μm . Os grãos de calcita são subedrais e podem atingir 1000 μm , e encontram-se, principalmente, nas bordas dos clastos (Figura 22) ou em fraturas.

Figura 20 – Fotomicrografia mostrando clastos de dolomito fino em subgrãos e matriz microespática. Cristal de calcita entre os clastos e a matriz. Em (A) polarizador paralelo (P//) e (B) polarizador cruzado (Px).



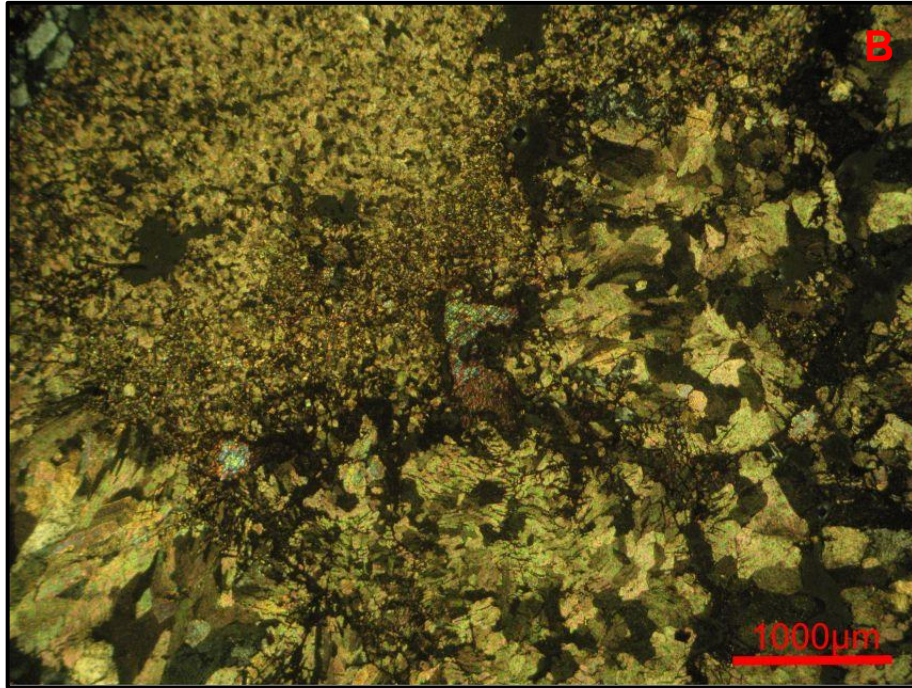


Figura 21 – Fotomicrografia mostrando cristais de calcita e quartzo preenchendo *vugs*. Polarizador cruzado (Px).

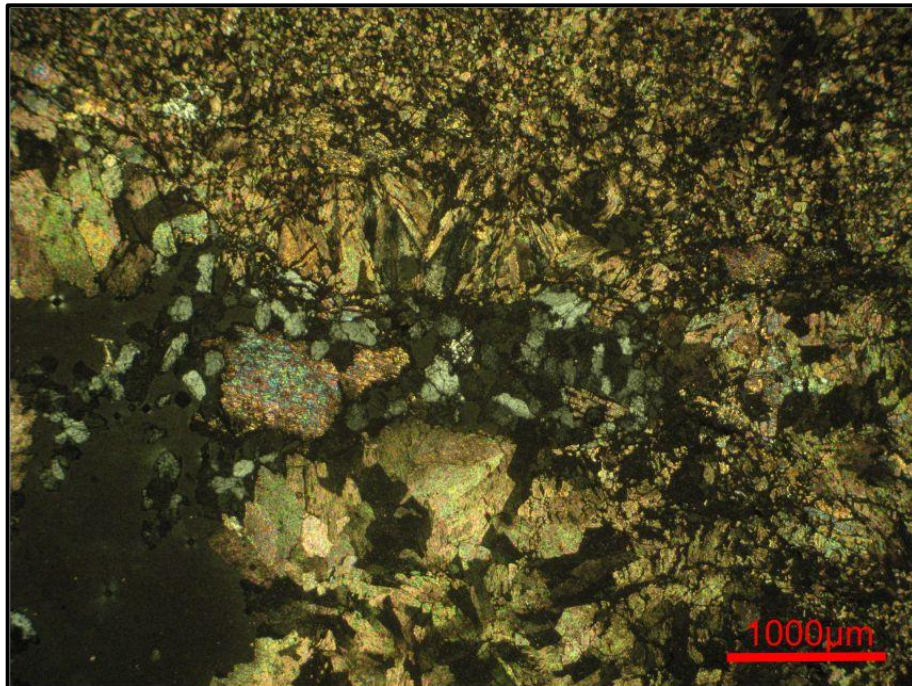
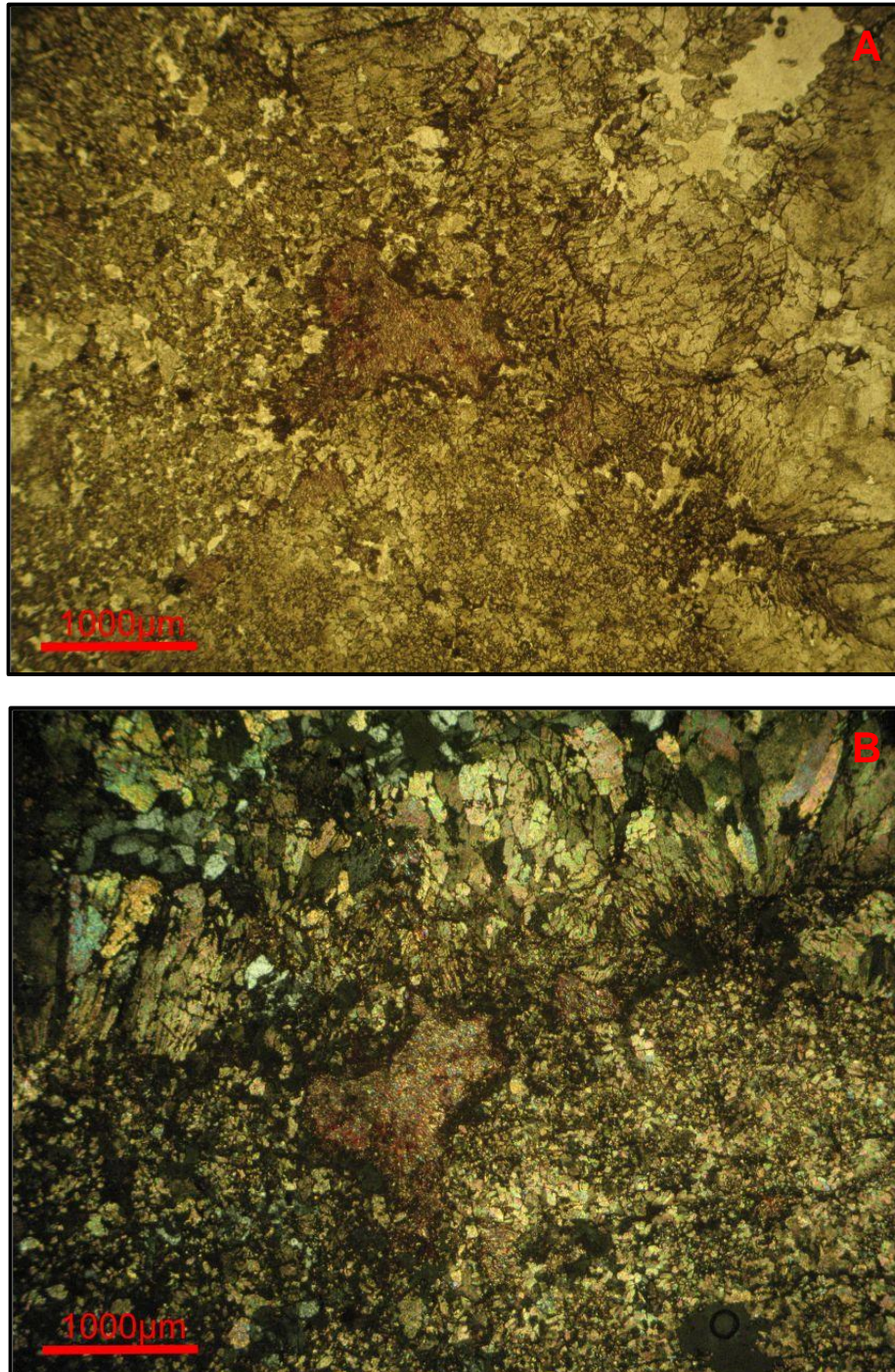


Figura 22 – Fotomicrografia mostrando um cristal de calcita preservado da dolomitização entre o clasto de dolomito fino e matriz microespática. Em (A) polarizador paralelo (P//) e (B) polarizador cruzado (Px).



6.4 DOLOMITIZAÇÃO

Os dolomitos são, na grande maioria, originados por processos secundários, e sua formação diagenética se dá através da substituição (*replacement*) ou pela cimentação de carbonatos. Existem dois tipos de dolomita secundária: dolomita

precoce (*early diagenetic*) e dolomita epigenética (*late diagenetic*). A primeira é formada abaixo da interface água/sedimento penecontemporaneamente com a deposição, enquanto a segunda é produto de substituição de carbonato de cálcio durante ou após a litificação do sedimento (apostilas de petrologia sedimentar⁶).

Os modelos de dolomitização são diversos e cada um envolve: 1) uma fonte de Mg, 2) mecanismo de movimentação de grandes volumes de água e 3) redução dos efeitos cinéticos que inibem a precipitação do micrito (TUCKER, 1992). De acordo com Folk (1974) a formação de dolomitos finos se dá em ambientes hipersalinos com razão Mg/Ca > 5, onde a cristalização rápida e competitiva impede o desenvolvimento de grandes cristais de dolomita.

Na seção estudada a dolomitização atingiu quase a totalidade das camadas de forma intensa, tendo duas exceções, onde o processo foi moderado. Estas exceções exibem raros cristais de calcita que são encontrados nas bordas de *vugs*, em fraturas e entre os clastos da brecha dolomítica. Nestes dolomitos foram individualizadas duas texturas principais: 1) não planar, formada por mosaicos xenotópicos e 2) planar-S, caracterizada por mosaicos hipidiotópicos.

Na matriz microespática, a fábrica dominante é não planar e localmente são visíveis mosaicos hipidiotópicos e até mesmo romboedros euédricos isolados. Nos clastos de dolomita, a fábrica presente é planar-S, e os cristais de dolomita preservam a morfologia fibrosa da calcita. Esta morfologia fibrosa também é encontrada nas laminações estromatolíticas, representada por um mosaico planar-S.

Outro tipo de dolomita é a dolomita barroca ou dolomita em sela (*barroque dolomite* ou *saddle dolomite*), ricas em Ca e Fe, ocorrentes em cavidades ou como substituição. Apresenta textura xenotópica com cristais de limites irregulares e curvados. Segundo Radke e Mathis (1980⁷ *apud* TUCKER e WRIGHT, 1990) a dolomita barroca é comumente associada a hidrocarbonetos e sua formação acontece dentro do campo de temperatura de formação do petróleo (60° - 150°C). Tais condições sugerem precipitação durante soterramentos mais profundos (mesodiagênese).

⁶ TRUCKENBRODT, W. Apostilas de Petrologia Sedimentar – Petrografia de Carbonatos.

⁷ RADKE, B. M.; MATHIS, R. L. On the formation and occurrence of saddle dolomite. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 50, p. 1149 – 1168. 1980.

6.5 MINERAIS DE SÍLICA

Os minerais de sílica identificados no perfil do Cerro Cuarri foram originados pela percolação de fluidos, provavelmente durante o processo de compactação física, e silicificação secundária. No primeiro processo, os fluidos contendo minerais dissolvidos percolam por fraturas e *vugs* e aprisionam-se, tendo tempo e espaço para a precipitação de sílica na forma de quartzo. Um dos tipos ocorrentes é o quartzo autigênico, classificado como microquartzo (ver Figura 15). É caracterizado por sua extinção típica denominada *pinpoint*, onde forma um mosaico de diminutos cristais de granulometria $<4 \mu\text{m}$ ou pequenos prismas subedrais $< 20 \mu\text{m}$. Ocorre no interior de cavidades deixadas pelo desenvolvimento das laminações estromatolíticas.

6.6 CONSIDERAÇÕES DIAGENÉTICAS

A seção estudada foi afetada por diversos processos diagenéticos, dentre eles, micritização, dolomitização e silicificação. Durante o estágio sinsedimentar foram originados os micritos e conforme avançava para o estágio de soterramento raso, a dolomita fina era formada. Esta dolomita é considerada de origem singenética ou diagenética precoce (FOLK, 1974) e é formada abaixo da interface sedimento/água, contemporaneamente com a deposição. Os raros cristais de calcita encontrados mostram que a calcita foi substituída de forma seletiva durante a dolomitização.

As laminações são interpretadas como resultado da assimilação de micrito pelos tapetes de algas. Este tipo de estrutura sugere um ambiente marinho raso de baixa energia e reduzida ação de correntes, ainda dentro da zona fótica. O processo de compactação mecânica ocorre durante o avanço do soterramento gerando dissolução nos contatos e um fraturamento com o gradual aumento da pressão litostática permitindo que, durante a diagênese, a rocha se quebre e permita a percolação de fluidos.

7 ANÁLISES POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Os resultados das análises geoquímicas realizadas nos carbonatos estão apresentados na tabela 1 em termos de óxidos e na tabela 2 em termos de elementos. Nesta última, também é apresentada a classificação química com base na razão Mg/Ca que, segundo Figueiredo (2006), divide-se em: calcário (Mg/Ca <0,02), calcário magnesiano (Mg/Ca 0,02 a 0,08), calcário dolomítico (Mg/ca 0,08 a 0,25), dolomito calcítico (Mg/Ca 0,25 a 0,56) e dolomito (Mg/Ca >0,56). De acordo com a classificação proposta, os dolomitos ocorrem em todo o perfil com exceção do nível representado pela amostra TUCA – 6 que seria um dolomito calcítico.

Tabela 1 – Resultados das análises químicas de amostras de carbonatos da Formação Pororó em termos de óxidos (% em peso).

Amostras	SiO₂ %	Al₂O₃ %	Fe₂O₃ %	MgO %	CaO %	P₂O₅ %	MnO %	P.F. %	Soma %
TUCA - 1	0,66	0,17	0,13	23,35	29,77	0,05	-	45,87	100
TUCA - 3	2,16	0,21	0,16	21,57	30,54	0,09	0,09	45,19	100,01
TUCA - 4	4,77	0,17	0,51	20,88	29,15	0,10	0,17	44,23	99,98
TUCA - 5	3,01	0,20	0,24	21,86	29,60	0,10	0,14	44,85	100,00
TUCA - 6	6,53	0,92	0,39	16,70	33,14	0,04	0,11	42,17	100,00
TUCA - 7	2,16	0,27	0,50	21,57	30,37	0,17	0,19	44,76	99,99
TUCA - 8	6,96	0,13	0,16	20,91	29,05	0,03	-	42,77	100,01

P.F.: Perda ao Fogo

Tabela 2 – Resultados das análises químicas obtidos em amostras de carbonatos da Formação Pororó em termos de elementos químicos (% em peso), juntamente com a classificação química com base na razão Mg/Ca.

Amostras	Mg %	Ca %	Mg/Ca	Classificação Química
TUCA - 1	14,08	21,28	0,66	Dolomito
TUCA - 3	13,01	21,83	0,59	Dolomito
TUCA - 4	12,59	20,83	0,60	Dolomito
TUCA - 5	13,18	21,15	0,62	Dolomito
TUCA - 6	10,07	23,68	0,42	Dolomito calcítico
TUCA - 7	13,01	21,70	0,60	Dolomito
TUCA - 8	12,61	20,76	0,61	Dolomito

De um modo geral, as amostras apresentam valores relativamente baixos de SiO₂ (0,66% a 6,96%), o que justifica a pequena quantidade de minerais de sílica identificados nas observações petrográficas. As amostras apresentam teores elevados de CaO, os quais associados aos teores, também elevados, de MgO explicam a abundância do mineral dolomita. Os teores de CaO e MgO, na maioria perfazem mais de 50% em peso e refletem a mineralogia predominante das rochas estudadas. Os baixos teores de Fe₂O₃ podem indicar que há substituição do Mg pelo Fe na solução sólida das dolomitas e podem ainda indicar a presença de minerais óxidos/ hidróxidos de Fe. Para o conjunto de amostras, os teores obtidos para a perda ao fogo são valores próximos aos esperados para dolomitas, uma vez que em sua composição média, 21,86% corresponde ao MgO e 30,41% corresponde ao CaO logo, restando aproximadamente 47,73% referentes à liberação de CO₂ durante a calcinação deste mineral.

A avaliação geoquímica convencional para a alteração pós-deposicional dos carbonatos é baseada em grande parte pela abundância relativa de Mn, Fe, Rb e Sr (Brand and Veizer, 1980⁸; Gorokhov, 1996⁹ *apud* Melezhik et al. 2001). As razões como Mn/Sr, Fe/Sr, Ca/Sr e Rb/Sr são utilizados como critérios geoquímicos para revelar e avaliar a extensão da alteração diagenética. Segundo Melezhik et al. (2001), alguns autores utilizam diferentes combinações destas razões para identificar amostras inalteradas: Asmerom et al. (1991)¹⁰ utilizam Mn/Sr <1,5 e Rb/Sr <0,004, enquanto que Derry et al. (1992)¹¹ sugerem Mn/Sr <1, Rb/Sr <0,002 e Ca/Sr <1000; Kaufman et al. (1993)¹² sugerem Mn/Sr <1,5 e Rb/Sr <0,0005, enquanto que

⁸ BRAND, U.; VEIZER, J. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system – 1: Trace elements. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 50, p. 1219 – 1236. 1980.

⁹ GOROKHOV, I. M. Diagenesis of carbonate sediments: the behavior of trace elements and the strontium isotopes. In: Yu. L. Verba [ed], *Lithology and Paleogeography*. Russia: St. Petersburg State University. v. 4, p. 141 – 164. 1996.

¹⁰ ASMERON, Y.; JACOBSEN, S.; KNOLL, A. H.; BUTTERFIELD, N. J.; SWETT, K. Strontium isotope variations of neoproterozoic seawater: implications for crustal evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, p. 2883 – 2894. 1991.

¹¹ DERRY, L. A.; KAUFMAN, A. J.; JACOBSEN, S. B. Sedimentary cycling and environmental changes in the Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, p. 1317 – 1329. 1992.

¹² KAUFMAN, A.J.; JACOBSEN, S. B.; KNOLL, A. H. The Vendian record of Sr and C isotopic variations in seawater: Implications for tectonics and paleoclimate. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 120, p. 409 – 430. 1993.

Kuznetsov et al. (1997)¹³ e Semikhatov et al. (1998)¹⁴ adotam $Mn/Sr \leq 0,2$, $Fe/Sr \leq 5,0$ e $Rb/Sr \leq 0,0010$. No entanto, em todos os casos, as escolhas das razões e os seus respectivos valores são empíricos e arbitrários.

As amostras aqui analisadas apresentam razões Mn/Sr , Fe/Sr e Rb/Sr (Tabela 3) com valores acima dos propostos pelos autores acima citados, logo todas teriam sido fortemente influenciadas pela dolomitização, ou seja, são consideradas alteradas. No entanto, estes valores adotados pelos diversos autores são controversos uma vez que existem amostras que não obedecem esta premissa, mas podem ter a razão próxima da original assim como as amostras deste trabalho. De fato, persiste a possibilidade das amostras estudadas serem dolomitos precipitados como tal, ou transformados para dolomitos logo após sua deposição, como discutido adiante.

Tabela 3 – Resultados das análises químicas obtidos em amostras de carbonatos da Formação Pororó em termos de elementos químicos (ppm), juntamente com as razões Fe/Sr , Mn/Sr e Rb/Sr .

Amostras	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Fe/Sr	Mn/Sr	Rb/Sr
TUCA - 1	340	554	12	26	13,1	21,3	0,46
TUCA - 3	420	626	13	26	16,1	24,1	0,50
TUCA - 4	1330	1462	10	27	49,2	54,1	0,37
TUCA - 5	630	701	13	26	24,2	26,9	0,50
TUCA - 6	1020	376	21	19	53,7	19,8	1,10
TUCA - 7	1310	1261	14	23	56,9	54,8	0,60
TUCA - 8	420	498	13	23	18,3	21,6	0,56

¹³ KUZNETSOV, A. B.; GOROKHOV, I.M., SEMIKHATOV, M.A.; MELNIKOV, N.M.; KOZLOV, V.I. Strontium isotopic composition from the Inzer Formation limestones, the Upper Riphean type section in southern Urals. *Trans. Russian Acad. Sci., Earth Sci. Sections*, v. 353, p. 319 – 324. 1997.

¹⁴ SEMIKHATOV, M. A.; GOROKHOV, I. M.; KUZNETSOV, A. B. The strontium isotopic composition in early LATE Riphean seawater : Limestones of the Lakhandia Group, the Uchur-Maya region, Siberia. *Trans (Dokl.) Russian Acad. Sci/ Earth Sci. Sections*, v 360. P. 488 – 492. 1998.

8 ANÁLISES ISOTÓPICAS DE C e O

Os isótopos são átomos de um mesmo elemento químico que apresentam o mesmo número atômico, porém diferentes números de nêutrons, o que resulta em diferentes massas atômicas (ALLÈGRE, 2008). Os isótopos estáveis, em muitos elementos, são fracionados durante a mudança nos seus estados de agregação e por reações químicas entre os componentes nos quais os elementos ocorrem (FAURE; MENSING, 2005). Nos elementos com massa atômica menor que 40, o fracionamento isotópico de um dado elemento se dá por processos físicos em função da diferença de massa entre os isótopos. Mas, nos elementos com massa atômica maior que 40 esse fracionamento é mínimo.

A extensão do fracionamento entre dois isótopos de um mesmo elemento é controlada primeiramente pela diferença de massa atômica e, pela temperatura do ambiente. Os resultados das variações isotópicas conferem informações de processos físicos, químicos e bioquímicos que atuaram nestes elementos e em seus compostos (FAURE; MENSING, op. cit.).

A abundância isotópica dos isótopos estáveis leves é dada pela notação δ (EQUAÇÃO 1) o que representa um desvio em relação a um valor padrão expresso em partes por mil. A proporção isotópica é expressa com o isótopo mais pesado no numerador. Se δ for positivo, a amostra é enriquecida no isótopo pesado em relação ao padrão e se δ for negativo então a amostra é empobrecida no isótopo pesado em relação ao padrão (ALLÈGRE, op. cit.).

$$(1) \quad \delta\text{‰} = \frac{[(\text{razão isotópica})_{\text{amostra}} - (\text{razão isotópica})_{\text{padrão}}]}{(\text{razão isotópica})_{\text{padrão}}} \times 10^3$$

8.1 FUNDAMENTOS QUÍMICOS E ISOTÓPICOS

8.1.1 Carbono

O carbono possui número atômico igual a seis ($z=6$), é classificado como um elemento não metálico que pertence ao grupo IV-A da tabela periódica. Possui dois isótopos estáveis (^{12}C – 98,90% e ^{13}C – 1,10%) e um isótopo radiogênico (^{14}C , meia

vida = 5.730 anos). Trata-se de um dos elementos mais abundantes do Universo e se encontra presente na biosfera, hidrosfera, atmosfera, crosta e manto da Terra (NIER, 1950¹⁵ *apud* HOEFS, 1997). Ocorre em sua forma reduzida como compostos orgânicos, ou em seu estado oxidado, como dióxido de carbono, íons carbonatos em soluções aquosas e em minerais carbonáticos. Na forma nativa, está presente na natureza como grafite ou diamante.

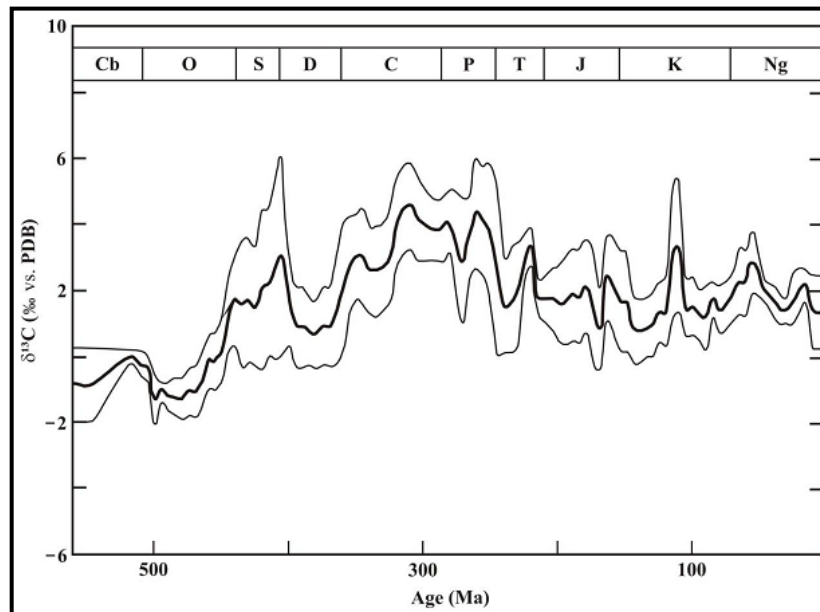
A composição isotópica do carbono, a exemplo dos outros isótopos estáveis leves, é representada pela notação delta seguida do isótopo menos abundante (mais pesado) - $\delta^{13}\text{C}$ - que exprime a razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra em relação a um padrão, segundo a equação (2). Como o gás de referência utilizado na definição da equação (2) foi obtido a partir da reação de ácido ortofosfórico a 100% com *belemnites* de idade cretácea da Formação *Pee Dee* (Carolina do Sul, EUA), a diferença entre a composição isotópica da amostra, em relação ao padrão, é expressa em ‰ PDB (*Pee Dee Belemnites*).

$$(2) \quad \delta^{13}\text{C}\text{‰} = \frac{[(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{amostra}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrão}}]}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrão}}} \times 10^3$$

Os estudos quimioestratigráficos com base em $\delta^{13}\text{C}$ têm como fundamento o fato de que o carbonato é depositado em equilíbrio isotópico com a água do mar e que as mudanças (climáticas, tectônicas e na evolução da vida) sofridas na Terra ao longo de sua história, provocariam alterações no ciclo de C e, conseqüentemente, na composição da água do mar. Com base nestes princípios, o estudo isotópico de carbono de carbonatos marinhos de várias idades permitiu reconstruir as variações no ciclo de carbono, por meio de curvas de variação secular de $\delta^{13}\text{C}$ da água do mar (Figura 23) (BENNER, 1989; NARBONNE et al., 1994; KAUFMAN; KNOLL, 1995; KNOLL et al., 1996; HOFFMAN et al., 1998; JACOBSEN; KAUFMAN, 1999; VEIZER et al., 1999; entre outros).

¹⁵ NIER, A. O. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium. *Phys. Rev.* v. 77, p. 879 – 793. 1950.

Figura 23 – Curva de variação secular do $\delta^{13}\text{C}$ de carbonatos marinhos. As linhas mais finas, acima e abaixo da curva central, expressam os limites de incerteza (1σ) para uma distribuição gaussiana.



Fonte: Veizer et al. (1999)

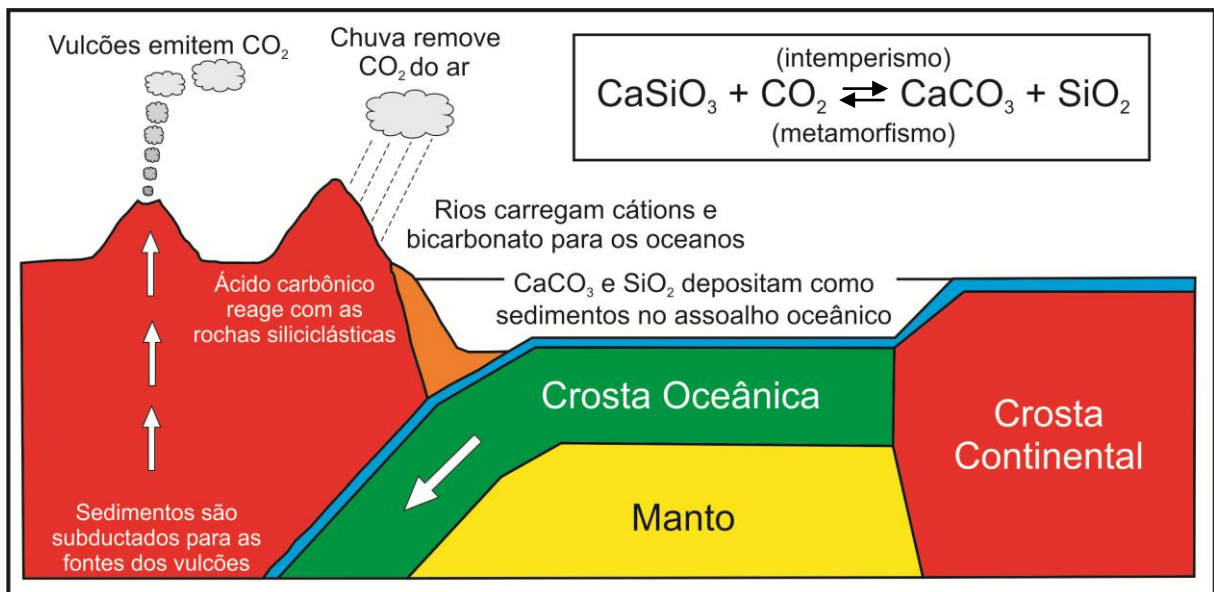
O principal mecanismo responsável pelo fracionamento isotópico do carbono é a produção de matéria orgânica, que ocorre principalmente através da fotossíntese. O processo de fotossíntese é responsável pelo enriquecimento do isótopo ^{12}C nos organismos, pois durante a fixação autotrófica de CO_2 , o ^{12}C é incorporado preferencialmente ao ^{13}C devido propriedades cinéticas das enzimas fixadoras de CO_2 ocasionando um enriquecimento de ^{13}C no meio (e.g. água do mar) e, portanto, uma elevação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (SCHIDLowski et al., 1983).

Então, no ambiente marinho em épocas de intensa produtividade orgânica as massas d'água concentram quantidades anômalas de ^{13}C , logo os valores para $\delta^{13}\text{C}$ são positivos e conseqüentemente registrados nos carbonatos precipitados a partir destas. Caso a atividade biológica seja muito baixa ou até mesmo inexistente, o meio apresentará valores negativos para $\delta^{13}\text{C}$, bem como o registro dos carbonatos precipitados nesta região.

Ao observar o ciclo do carbono (Figura 24) é possível notar que as modificações no fluxo do C inorgânico são decorrentes de grandes eventos tectônicos, os quais resultariam em modificações na taxa de intemperismo, e/ou alterações sofridas no manto da Terra (diferenciação). O aumento da taxa de dissolução do C orgânico em relação ao inorgânico é resultante da extinção, aparecimento de espécies, mortandade em massa, ou ainda mutação de

organismos, causadas por alterações nas condições ambientais. As grandes oscilações positivas estão sempre relacionadas ao aparecimento ou explosão de determinadas espécies, enquanto que as excursões negativas, à extinção ou mortandade em massa. Com base nestas observações pode-se concluir que as grandes modificações na composição da água do mar em termos de $\delta^{13}\text{C}$, ao longo da evolução da Terra, se devem a mudanças diretas ou indiretas na biosfera (MILHOMEM NETO, 2010).

Figura 24 – Ciclo do carbono na Terra. O carbono que é fornecido à atmosfera e aos oceanos é proveniente das erupções vulcânicas como dióxido de carbono (CO_2), contendo cerca de 1% de ^{13}C e 99% de ^{12}C . Se a remoção do carbono contido nos oceanos ocorresse apenas devido ao soterramento de carbonato, esta razão isotópica seria mantida. No entanto, o carbono também é removido na forma de matéria orgânica, tecido mole de algas e bactérias viventes na água do mar, que fracionam esta razão isotópica, sendo empobrecida cerca de 2,5% em ^{13}C (HOFFMAN; SCHRAG de 1999).



Fonte: Modificado de Figueiredo (2006).

Outros fatores que poderiam causar variações na razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ são a mudança na taxa de soterramento de matéria orgânica e do C dos carbonatos (KARTHUR, 1993). Ou seja, as condições de nível do mar baixo, a intensa circulação oceânica e a oxigenação das águas profundas não iriam favorecer a deposição de matéria orgânica, logo concentrariam ^{12}C na água e precipitariam carbonatos com $\delta^{13}\text{C}$ negativo. Já em condições de mar alto, a matéria orgânica seria soterrada, causando um enriquecimento da água do mar em ^{13}C , o que resultaria em carbonatos com $\delta^{13}\text{C}$ positivo.

Em estudos realizados em ambientes marinhos recentes constatou-se que a razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ pode também apresentar variações decorrentes da profundidade, uma vez que a fotossíntese é restrita à zona fótica (BROECKER; PENG, 1982), enquanto que a oxidação da matéria orgânica produzida pela fotossíntese ocorre através da coluna d'água. Segundo Steinmetz (1994¹⁶ *apud* ANTUNES, 1997) as oscilações isotópicas do carbono podem fornecer indicações relativas às variações de fertilidade dos oceanos (produção primária), aos modelos de circulação de massas d'água e à disponibilidade global deste elemento químico em uma determinada época do tempo geológico.

A existência de ambientes mais restritos é outro fator contribuinte com a variação na razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, onde os valores de $\delta^{13}\text{C}$ têm uma distribuição heterogênea e aleatória, variando independentemente, devido a diversos fatores, tais qual o acúmulo localizado de matéria orgânica ou a sua decomposição em ambiente anóxico durante a precipitação, enriquecendo a água em ^{13}C (THUNELL et al., 1987).

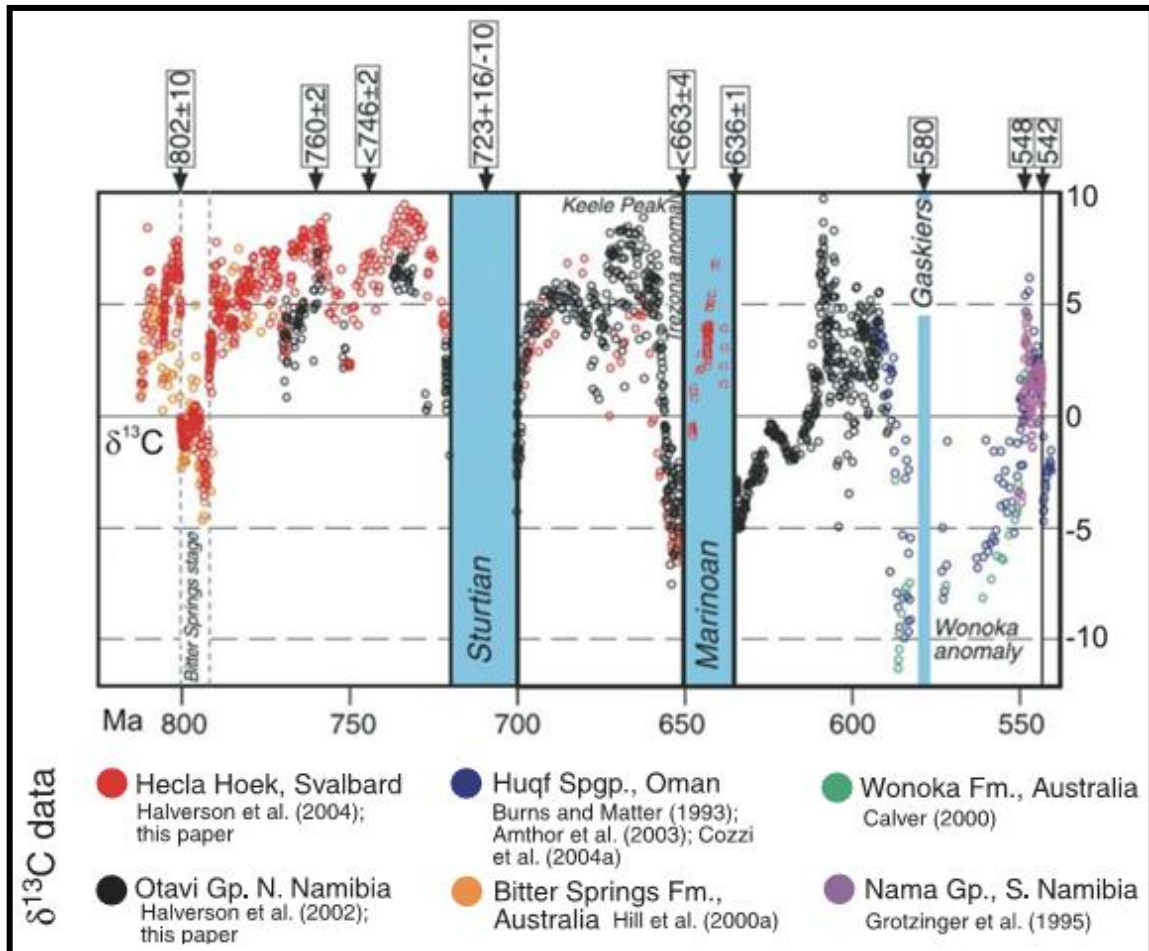
As sequências carbonáticas neoproterozóicas não apresentaram nenhuma variação nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ em função das fácies carbonáticas (mar raso ou profundo), mesmo ao longo de quilômetros, levando ao pressuposto de que os carbonatos neoproterozóicos teriam sido depositados em condições de intensa mistura oceânica (KAUFMAN; KNOLL, 1995). A possibilidade de precipitação orgânica por secreção metabólica de conchas com razões isotópicas de C diferente da água do mar parece influenciar a partir do Cambriano, visto que os carbonatos neoproterozóicos são na quase totalidade, não esqueletais (GRANT, 1992¹⁷; KNOLL; SWETT, 1990¹⁸ *apud* FIGUEIREDO, 2006). Vários autores propõem uma curva da variação temporal do $\delta^{13}\text{C}$, sintetizada por Halverson et al., 2005 (Figura 25). O valor de $\delta^{13}\text{C}$ é usado para fornecer um arcabouço quimioestratigráfico e uma consequente correlação com outras unidades. (JACOBSEN; KAUFMAN, 1999; NOGUEIRA et al., 2007 e HALVERSON et al., 2007).

¹⁶ STEINMETZ, J. - Stable Isotopes in modern coccolithophores. In: WINTER, A.; SIESSER, W. (eds) - *Coccolithophores*. Cambridge: Cambridge University Press, p. 219 – 230. 1994.

¹⁷ GRANT, S. W. F. Carbon isotopic vital effect and organic diagenesis, Lower Cambrian Forteau Formation, northwest Newfoundland: Implications for $\delta^{13}\text{C}$ chemostratigraphy. *Geology*. v. 20, p. 243 – 246. 1992.

¹⁸ KNOLL, A.H; SWETT, K. Carbonate deposition during the later Proterozoic Era: An example from Spitsbergen. *American Journal of Science*, v. 290, p. 104 – 132. 1990.

Figura 25 – Curva de variação global de $\delta^{13}\text{C}$ através do tempo, proposta para o Neoproterozóico, com idades obtidas recentemente por diversos pesquisadores, marcadas acima em Ma.



Fonte: Halverson et al. (2005).

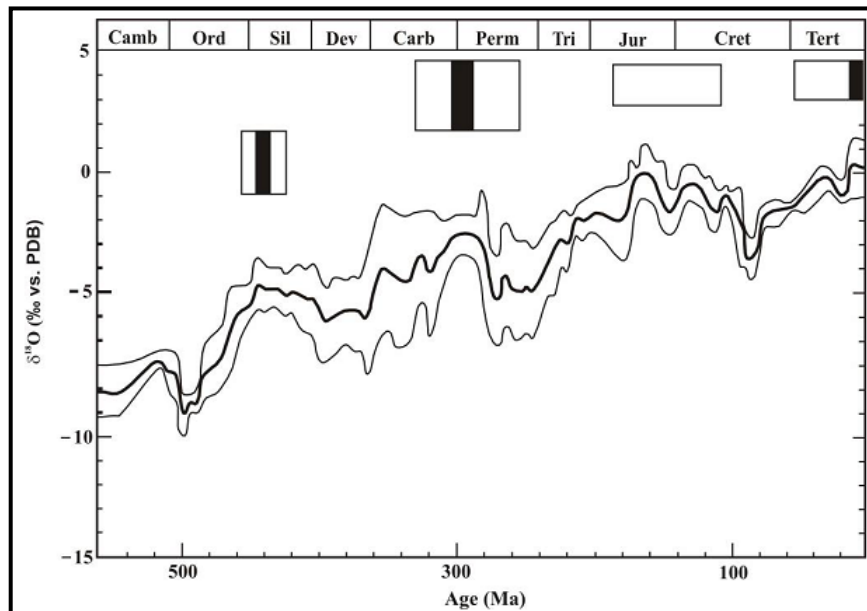
8.1.2 Oxigênio

O oxigênio possui um número atômico igual a oito ($z=8$), é classificado como um elemento não metálico pertencente ao grupo VI-A da tabela periódica. Compreende três isótopos estáveis (^{16}O – 99,763% , ^{17}O – 0,0375% e ^{18}O – 0,1995%), os quais são encontrados na atmosfera, hidrosfera, biosfera e litosfera (GARLICK, 1969¹⁹ *apud* HOEFS, 1997). Como o carbono e demais isótopos de elementos leves, o oxigênio tem sua composição isotópica representada pela notação δ seguida do isótopo mais pesado ($\delta^{18}\text{O}$), que traduz a razão entre o isótopo mais pesado e o mais leve ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) em relação a um padrão, como exemplificado para o carbono na equação (2).

¹⁹ GARLICK, G. D. "The stable isotopes of oxygen". In Wedepohl KH (ed). *Handbook of Geochemistry*. Berlin: Springer. 1969.

No tempo de formação das rochas carbonáticas e dos organismos marinhos a composição isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ fica registrada mostrando a composição isotópica do oceano naquele momento (Figura 26). As flutuações nas razões de isótopos de oxigênio se mostram como flutuações nos carbonatos e fósseis marinhos. Esta razão isotópica nos carbonatos reflete a temperatura e a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ da água na qual esses carbonatos se formaram.

Figura 26 – Variações na razão isotópica de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) de conchas carbonáticas. Incertezas (1σ) são mostradas pelas curvas mais finas, acima e abaixo da curva central. Períodos frios são indicados pelas caixas acima da curva, com idades do gelo ilustradas pelas tiras pretas. Há um aumento geral nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ com o decréscimo da idade, que pode ser devido à mudança nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ dos oceanos ou à diagênese mais intensa nas amostras mais antigas. Nota-se que os períodos frios, geralmente correspondem a elevados valores de $\delta^{18}\text{O}$, como esperado.



Fonte: Veizer et al. (1999)

Dois padrões isotópicos principais são atualmente usados. O padrão comumente usado para os isótopos de oxigênio é o PDB da Universidade de Chicago usado para medidas de baixas temperaturas. O PDB refere-se a um fóssil particular de *belemnite* da Formação *Pee Dee* (*Pee Dee Belemnite*) da Carolina do Sul, EUA (HOEFS, 1997). O desvio por mil, referido como $\delta^{18}\text{O}$, é expresso pela relação mostrada na equação (3).

$$(3) \quad \delta^{18}\text{O}\text{‰} = \frac{[(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{amostra}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{padrão-PDB}}]}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{padrão-PDB}}} \times 10^3$$

O outro padrão é relativo à concentração média da água do mar, SMOW (*Standard Mean Ocean Water*). Usa-se correntemente um padrão oferecido pela *International Agency of Atomic Energy from Viena*, conhecido como V-SMOW, que tem uma razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ idêntica ao SMOW.

As equações de conversão de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ para $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ e vice-versa (COPLEN et al., 1983²⁰ *apud* HOEFS, 1997) são:

$$(4) \quad \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1,03091 \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30,91$$

$$(5) \quad \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = 0,97002 \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} - 29,98$$

A estratigrafia de isótopos de oxigênio é baseada no fato de que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ em carbonatos biogênicos marinhos refletem a temperatura e a composição isotópica da água de onde a calcita foi precipitada. Ambos os fatores são função do clima. Portanto, as flutuações nos registros de isótopos de oxigênio marinho resultam, em parte, de mudanças na temperatura da água oceânica e em parte do volume de gelo na Terra.

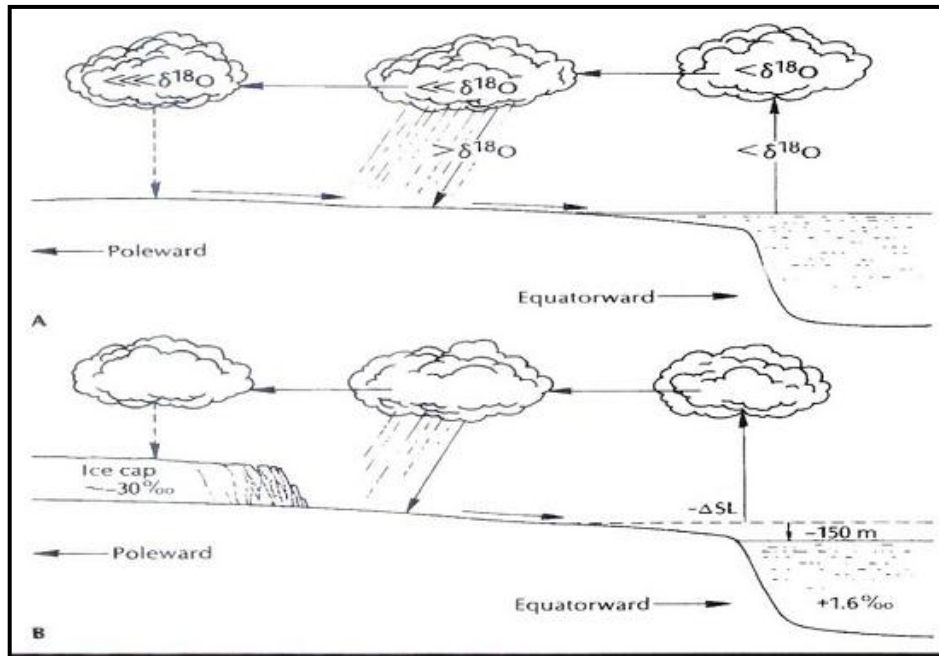
Quando a água evapora da superfície dos oceanos e mares, o isótopo leve de oxigênio (^{16}O) é preferencialmente incorporado no vapor d'água, deixando uma proporção maior de isótopos mais pesados (^{18}O) no oceano do que existia originalmente (Figura 27). No processo inverso, ou seja, quando este vapor é precipitado e a água condensada retorna ao sistema, devolve para o mesmo o ^{16}O retirado. Entretanto, se o vapor não é precipitado, a água remanescente do sistema (fase líquida) fica relativamente enriquecida em ^{18}O , isótopo mais pesado.

Este processo de fracionamento causa, assim, um decréscimo em ^{18}O no vapor de água com respeito à água do mar da qual ele evaporou. Quando o vapor de água das nuvens condensa para formar água ou neve, a água contendo oxigênio mais pesado tenderá a precipitar em primeiro lugar, deixando o vapor remanescente mais empobrecido em ^{18}O em relação à composição do vapor inicial. Assim, a chuva que cai próximo às costas dos continentes e a água que corre de volta para o oceano conterão mais oxigênio pesado do que aquela que cai no interior dos

²⁰ COPLEN, T. B.; KENDALL, C.; HOPPLE, J. Comparison of stable isotope reference samples. *Nature*. v. 302, p 236 – 238. 1983.

continentes ou em regiões polares, onde a água retorna mais lentamente para o oceano.

Figura 27 – Fracionamento do oxigênio com a evaporação e a formação da calota polar.



Fonte: Siegenthaler (1979²¹ apud HOEFS, 1997).

O volume de gelo é responsável por cerca de 70% da amplitude total da curva das variações isotópicas de oxigênio registradas por foraminíferos bentônicos. Maiores volumes de gelo e água com temperaturas muito baixas produzem razões $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ mais altas nas conchas de organismos. Portanto, uma relação isotópica obtida em carapaças de microfósseis, enriquecida em ^{18}O , indica um resfriamento à época de formação do organismo. Em contrapartida, quando se observa um enriquecimento relativo de ^{16}O , o desenvolvimento do organismo se deu em uma época de clima mais quente (inter-glacial).

Além dos processos de glaciação/deglaciação, destaca-se a evaporação da água, que é o principal processo responsável pelo aumento da salinidade. Durante o processo, o vapor é enriquecido em ^{16}O , causando um enriquecimento relativo em ^{18}O na água do mar remanescente, e elevando assim seu $\delta^{18}\text{O}$, bem como dos carbonatos eventualmente depositados neste intervalo (ALLAN; MATTHEWS, 1982). Segundo Thunell et al. (1987), em zonas litorâneas os valores de $\delta^{18}\text{O}$ são menores

²¹ SIEGENTHALER, U. Stable hydrogen and oxygen isotopes in the water cycle. In: JÄGUER, E.; HUNZIKER, J.C. (eds). *Lectures in Isotope Geology*. p. 264-284. 1979.

devido à diluição com água doce. Já em bacias restritas, os valores para $\delta^{18}\text{O}$ são maiores devido à evaporação intensa.

Outro fator influenciador na razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ é a temperatura, pois esta interfere na incorporação dos isótopos de oxigênio na calcita, onde o aumento da temperatura leva a uma maior incorporação de ^{16}O , enquanto que a diminuição da temperatura resulta na incorporação de ^{18}O . De acordo com Veizer et al. (1980) e Burdett et al. (1990), quanto mais antigo o carbonato, menores são os valores de $\delta^{18}\text{O}$, levando à hipótese de que os oceanos antigos seriam empobrecidos em ^{18}O , ou que a temperatura destes oceanos seria maior.

Por fim, a diagênese modifica a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de forma que esses valores reflitam a temperatura de soterramento e a troca com fluídos meteóricos e hidrotermais. Quanto mais alta a temperatura for, maior será a incorporação de ^{16}O , logo, valores menores para $\delta^{18}\text{O}$ de carbonatos antigos podem estar relacionados ao profundo soterramento que sofreram de acordo com a demonstração de Tucker (1986) que estudou carbonatos proterozóicos, com valores de $\delta^{18}\text{O}$ mais negativos que -10‰ , compostos inicialmente por aragonita, a qual foi transformada em calcita devido ao soterramento.

Alguns autores utilizam os valores de $\delta^{18}\text{O}$ em intervalos de tempos mais antigos, como o Neoproterozóico, apenas como um indicador sensível de alteração diagenética e térmica (BRASIER et al., 1992; JACOBSEN; KAUFMAN, 1999; KAUFMAN; KNOLL, 1995; NOGUEIRA et al., 2007; TUCKER, 1986). Para valores muito negativos ($< -11\text{‰}$) ocorreria alteração diagenética a ponto de modificar as razões isotópicas de C e Sr (BRASIER et al., 1992; KAUFMAN; KNOLL, 1995).

8.2 COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE C e O

Os eventos químicos, especialmente aqueles com assinaturas isotópicas, tornam-se cada vez mais conhecidos no registro marinho. Os isótopos de carbono têm se mostrado especialmente sensíveis a vários eventos geológicos, em diferentes escalas. Os isótopos de oxigênio são, por sua vez, de grande utilidade como indicadores diagenéticos e térmicos.

Como mencionado anteriormente (item 3.4.1), os estudos de isótopos estáveis foram realizados em todas as amostras coletadas, com o objetivo de se

estimar também a variação da composição isotópica com base nas intensidades dos processos de modificação química observados na petrografia. Neste trabalho, as incertezas das medidas de isótopos foram 0,1‰ para o carbono e 0,2‰ para o oxigênio, baseado em múltiplas análises do padrão interno do laboratório da UFPE, o BSC (Borborema *Skarn Calcite*) (SOARES, 2008).

8.2.1 Resultados Obtidos

Os resultados obtidos a partir das análises isotópicas são representados na tabela 3 e nas figuras 28 e 29. Todas as amostras analisadas apresentam valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ próximos de -5‰, com uma média de -5,46‰, com exceção das amostras TUCA – 6 e TUCA - 7, que apresentam valores de -7,16 e -4,59‰, respectivamente. Nota-se que a distribuição geral dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ varia de -5,24 a -2,56‰, com uma média de -3,20‰.

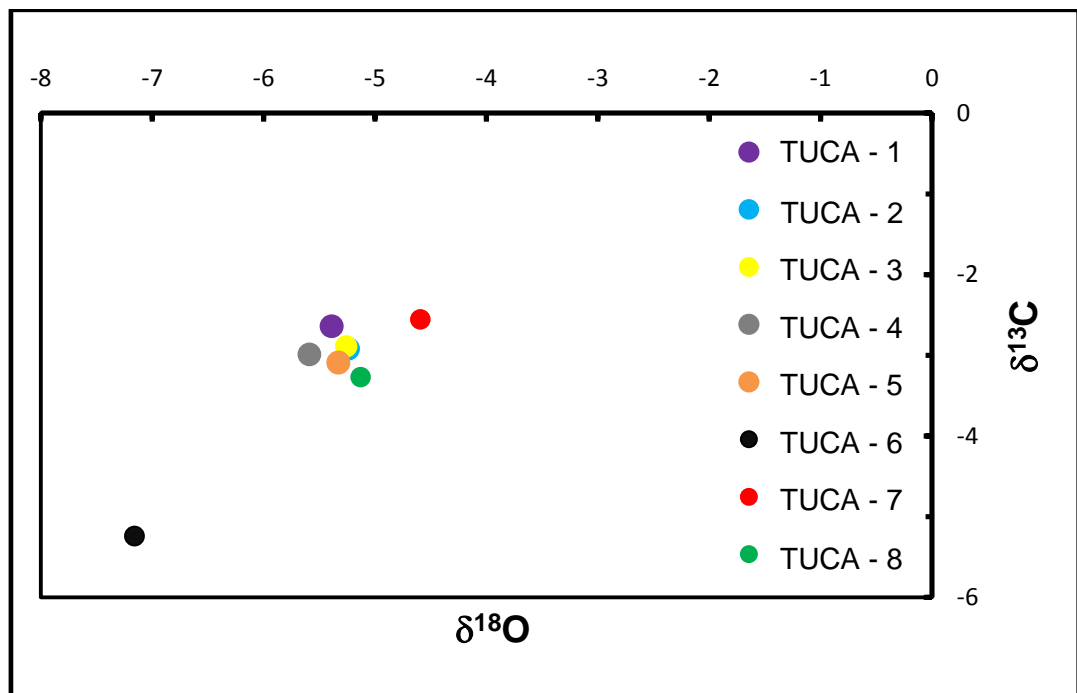
Tabela 3 – Composição isotópica de C e O das amostras estudadas.

AMOSTRA	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ ‰
TUCA - 1	-2,64	-5,39
TUCA - 2	-2,92	-5,24
TUCA - 3	-2,89	-5,26
TUCA - 4	-2,99	-5,59
TUCA - 5	-3,09	-5,33
TUCA - 6	-5,24	-7,16
TUCA - 7	-2,56	-4,59
TUCA - 8	-3,27	-5,13

Para a melhor visualização do sinal isotópico foi feito um gráfico de $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ para verificar se há existência de correlação nos valores das composições de C e O (Figura 28). Nota-se que as amostras, com exceção de duas (TUCA – 6 e TUCA – 7), podem ser agrupadas e mostram a não covariância, sugerindo que os sinais isotópicos de carbono e oxigênio são primários. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ permanecem quase constantes em torno de -2,5‰ e -3‰, e -5‰, respectivamente, o que também sugere a preservação de ambos os sinais isotópicos. As amostras TUCA – 6 e TUCA – 7, possivelmente têm seus sinais

isotópicos influenciados por processos diagenéticos quando comparadas às demais amostras correspondentes a outra fácies deposicional. Observa-se também que a curva para $\delta^{18}\text{O}$ apresenta um comportamento semelhante ao da curva para $\delta^{13}\text{C}$, com exceção da parte superior correspondente a amostra TUCA - 1, onde são simétricas (Figura 29).

Figura 28 – Valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ X $\delta^{18}\text{O}$, mostrando valores negativos para ambos os parâmetros.



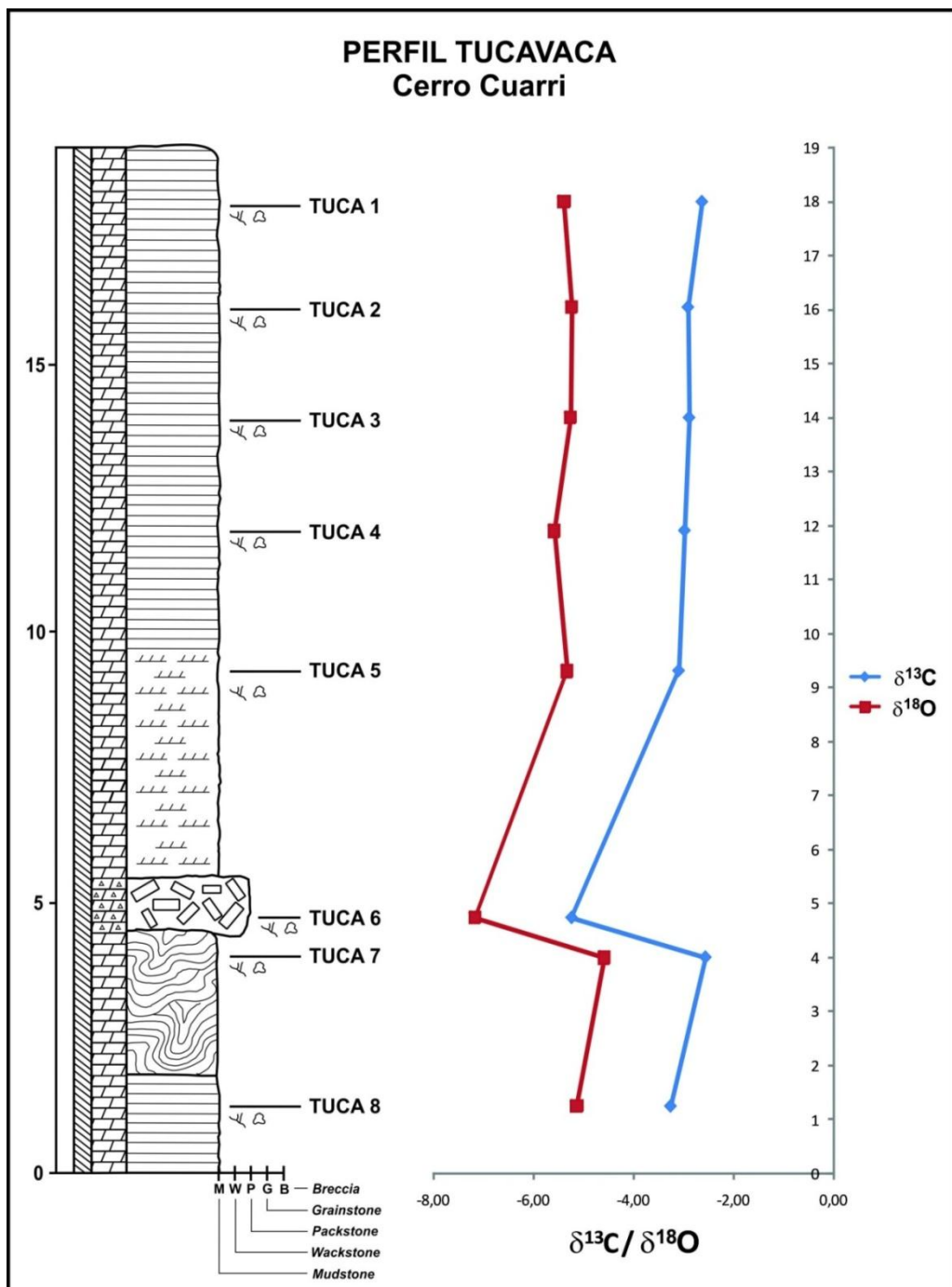
8.2.2 Discussão dos resultados

As amostras analisadas neste trabalho apresentam texturas sedimentares primárias, indicando que foram pouco afetadas por processos diagenéticos, os quais provavelmente poderiam alterar o sinal isotópico original. Além desta evidência, o gráfico de $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ mostra uma não covariância, e as curvas e valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ variam sistematicamente e quase constantes, com exceção de duas amostras correspondentes a duas fácies distintas entre si e também das demais amostras.

Valores de $\delta^{18}\text{O}$ de carbonatos são indicadores diagenéticos muito sensíveis revelando interações fluido-rocha tardias que modificam a composição encontrada em carbonatos. Numerosos estudos mostraram que, enquanto os isótopos de O

podem ser facilmente alterados pela diagênese, os isótopos de C tendem a preservar os valores originais da rocha (KAUFMAN; KNOLL, 1995; JACOBSEN; KAUFMAN, 1999). Portanto, as rochas que tenham sofrido significantes mudanças isotópicas de oxigênio podem ainda preservar valores isotópicos primários para o carbono.

Figura 29 – Variação dos valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ integrados ao perfil litoestratigráfico da seção estudada da Formação Pororó, Grupo Tucavaca.



O valor limite de $\delta^{18}\text{O}$ separando os carbonatos neoproterozóicos alterados daqueles não alterados foi proposto como sendo -10‰ (JACOBSEN; KAUFMAN, 1999). Amostras abaixo deste valor estariam alteradas e, se a rocha apresentar valores acima deste limite indicaria sinais isotópicos primários. Dessa forma, as amostras estudadas foram consideradas como isotopicamente preservadas.

A respeito dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, pode-se dizer que são utilizados como ferramenta para fornecer um arcabouço quimioestratigráfico e uma consequente correlação com outras unidades. (JACOBSEN; KAUFMAN, 1999; NOGUEIRA et al., 2007 e HALVERSON et al., 2007). Logo, os dolomitos estudados, que se apresentam com valores de $\delta^{13}\text{C}$ negativos, poderiam indicar a baixa ou inexistente atividade biológica no oceano o que é sugerido pela reduzida presença de restos de organismos. O intervalo em que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ apresentam-se com valores aproximadamente constantes sugerem um período de estabilização na bioatividade existente, podendo refletir condições ambientais de deposição (luminosidade, temperatura, etc.) estáveis durante um intervalo de tempo.

Além disto, os valores negativos para $\delta^{13}\text{C}$ poderiam indicar uma mudança na taxa de soterramento dos carbonatos em condições de mar baixo, com intensa circulação oceânica e oxigenação das águas profundas, desfavorecendo a deposição de matéria orgânica e consequente enriquecimento de ^{12}C na água. Caso haja soterramento de matéria orgânica ocasionando uma incorporação da mesma nos sedimentos carbonáticos, os valores para $\delta^{13}\text{C}$ seriam mais negativos uma vez que o ^{12}C estaria enriquecido na matéria orgânica soterrada.

9 ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Sr POR LIXIVIAÇÃO

Os isótopos radiogênicos são isótopos oriundos da desintegração de elementos “pais” em elementos “filhos” durante um período de tempo específico (WHITE, 1997). O ^{87}Sr é oriundo da desintegração do ^{87}Rb contido nas rochas através do decaimento beta. Quando estas rochas sofrem alterações intempéricas, liberam, dentre outros elementos, o Sr nelas contido, com sua respectiva composição isotópica, para o ciclo hidrológico (FAURE, 1986). As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são homogeneizadas no oceano, reservatório final, durante o período de residência do Sr na água que seria de 4 Ma, o qual é maior que o período de homogeneização inter-oceânica que é de 1500 anos (BROECKER; PENG, 1982; ELDERFIELD; GREAVES, 1982). As rochas depositadas nestes oceanos incorporam a composição isotópica da água no momento da deposição, assim como a dos isótopos estáveis.

9.1 FUNDAMENTOS QUÍMICOS E ISOTÓPICOS DO Sr

O estrôncio (Sr) é um metal alcalino terroso pertencente ao grupo IIA e apresenta um número atômico igual a 38 ($z=38$). Substitui o cálcio (Ca) em muitos minerais, tais como plagioclásio, apatita e carbonatos de cálcio em razão de possuir um raio iônico ligeiramente maior que o do Ca. É composto por quatro isótopos de ocorrência natural, correspondente, ao que se encontra dissolvido na água mar atualmente a: ^{88}Sr (82,53%), ^{87}Sr (7,04%), ^{86}Sr (9,87%) e ^{84}Sr (0,56%), todos estáveis (Veizer, 1983). É um dos elementos traços de maior abundância nos oceanos. Sua composição isotópica depende das rochas fontes das crostas continentais e oceânicas, as quais contribuem para a incorporação deste elemento nas águas do mar.

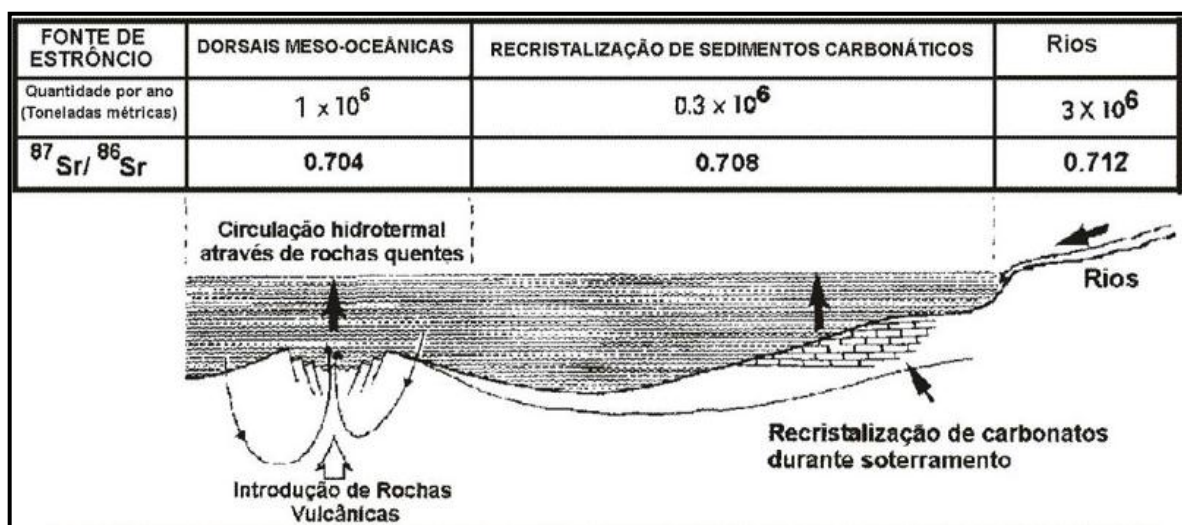
A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de estrôncio contido na água do mar atualmente é considerada como igual a $0,70910 \pm 0,00004$, a qual representa a média derivada de diversas análises a partir de 42 amostras de carbonatos marinhos recentes realizada por Burke et al. (1982). Essa razão pode ser influenciada por diversos mecanismos, dentre eles a atividade hidrotermal das cadeias meso-oceânicas que é conduzida pela mudança nas razões de espalhamento do assoalho oceânico. Acréscimos do

espalhamento, ou seja, durante a construção de crosta oceânica provocam razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nos carbonatos notavelmente baixas (JONES et al., 1994).

Outros mecanismos que afetam a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são aqueles que controlam o ciclo sedimentar, tais quais: 1) a orogênese e seus efeitos como o aumento da taxa de intemperismo físico-químico de rochas exumadas com alta razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; 2) as variações climáticas, especialmente as glaciações; 3) as variações no nível do mar (BANNER, 2004).

Segundo Thomaz-Filho (1996), uma importante causa dessas variações é relacionada à maior razão Rb/Sr observada na crosta continental sílica, em relação às rochas de origem mantélica (rochas máficas e crosta oceânica). Esse fato permite inferir que a transferência constante do estrôncio derivado das rochas fonte continentais tende a aumentar a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos oceanos. Nos períodos de grandes rifteamentos continentais, associados a quebras de supercontinentes, o predomínio de formação de rochas magmáticas máficas tende a produzir diminuição das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos carbonatos marinhos depositados na época. Por outro lado, os períodos de encontro de placas, e de conseqüente acresção continental, tendem a aumentar a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ devido a maior exposição superficial de rochas sílicas da crosta continental (Figura 30).

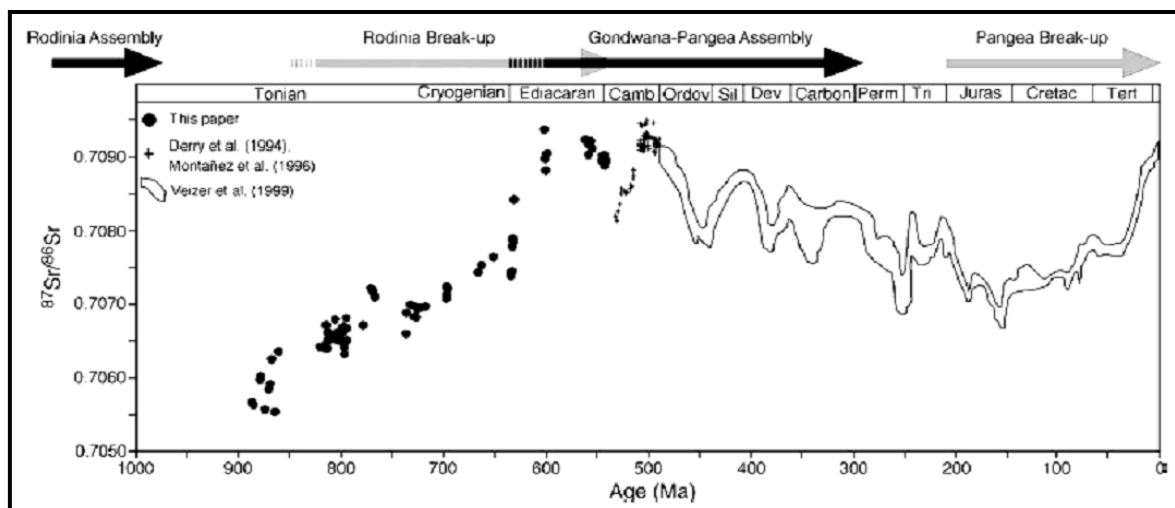
Figura 30 – Seção esquemática através da crosta da Terra mostrando as maiores fontes de suprimento de Sr dos oceanos. São plotadas também a quantidade suprida cada ano e a razão de cada fonte.



Fonte: McArthur (1992).

Curvas de variações da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para rochas carbonáticas marinhas, durante a evolução do tempo geológico têm sido construídas por diversos autores (Figura 31). Para a construção dessas curvas e sua comparação com as respectivas razões obtidas para as rochas analisadas, é importante que seja assumida a premissa de que as razões das rochas carbonáticas marinhas representem a razão da água do mar, quando da sua precipitação. As curvas registram razões isotópicas desde o Arqueano até o Recente, embora os dados isotópicos sejam mais esparsos para o Arqueano e Proterozóico, devido a limitada biota, logo isso requer o uso da quimioestratigrafia como importante ferramenta na correlação de suas sequências (BANNER, 2004).

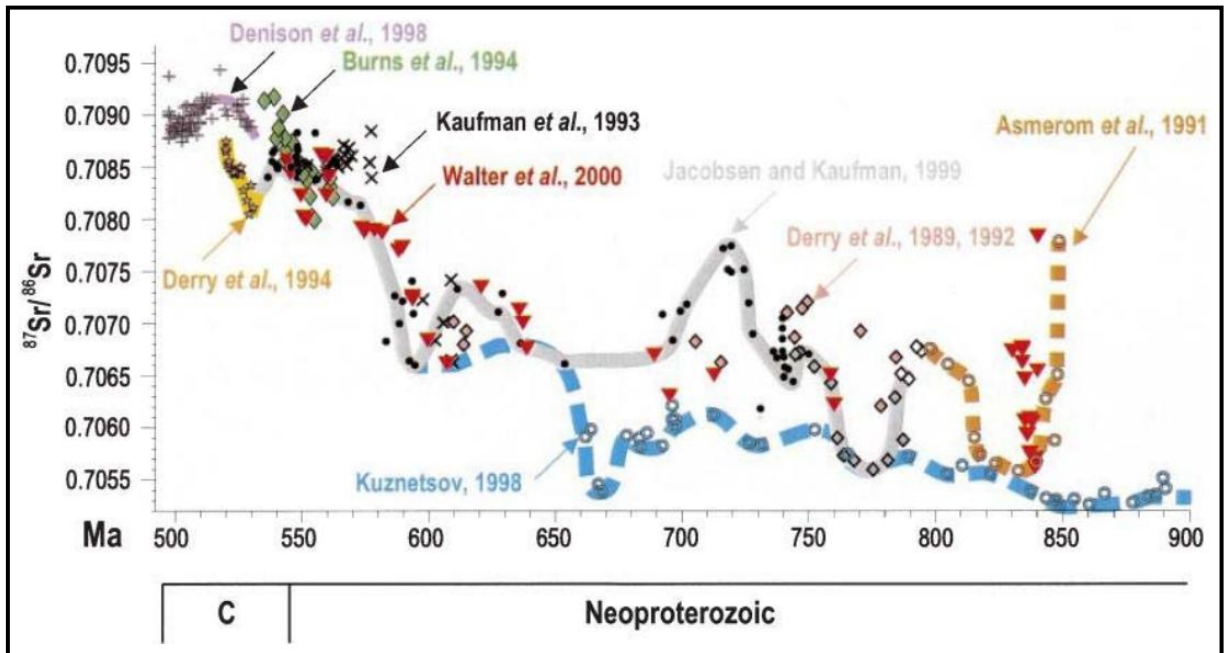
Figura 31 – Curva global de variação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ desde o Toniano. A princípio foi proposta para o Fanerozóico (BURKE et al. de 1982) e posteriormente para todo o Paleozóico e final do Proterozóico (MELEZHNIK et al. de 2001; HALVERSON et al. de 2007).



Fonte: Halverson et al. (2007).

A curva temporal de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para os carbonatos neoproterozóicos (Figura 32) compilada por Melezhik et al. (2001), pode ser dividida em duas partes: a mais jovem, bem estabelecida, demonstra uma relativa elevação nas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,7066 em 590 Ma para 0,7085 na transição com o Cambriano, de acordo com a curva de Jacobsen e Kaufman (1999) e; a mais antiga, ao contrário, apresenta razões mais baixas, mas demonstra que não há consenso entre os pesquisadores quanto às razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em carbonatos depositados entre 850 e 590 Ma (MELEZHNIK et al., 2001).

Figura 32 – Curva temporal de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para os carbonatos neoproterozóicos com medições realizadas por diversos pesquisadores em várias formações geológicas, ilustrando uma divergência entre as idades de 900 e 590 Ma.



Fonte: Melezhik et al. (2001), com compilações de: Asmerom et al. (1991), Burns et al. (1994), Denison et al. (1998), Derry et al. (1989, 1992, 1994), Jacobsen e Kaufman (1999), Kaufman et al. (1993), Kuznetsov (1998), Walter et al. (2000).

9.2 COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO Sr

As amostras selecionadas para a aplicação do método de dissolução em rocha total (lixiviação) para a análise isotópica de Sr, proposto por Bailey et al. (2000), foram as amostras TUCA – 1, TUCA – 3 e TUCA – 8. Essa seleção foi baseada, dentro do possível, nos critérios sugeridos por Kaufman e Knoll (1995), que priorizam a escolha de amostras que não tenham passado por nenhum processo de modificação da composição isotópica original da rocha, desde a sua deposição até os dias atuais.

A amostra TUCA - 8 faz parte da porção inferior da seção estudada e foi classificada como um dolomito fino, de matriz microespática. As amostra TUCA - 1 e TUCA - 3 fazem parte do topo do perfil, foram classificadas como dolomito fino laminado, compostas por dolomitas fibrosas e romboédricas, laminação plano-paralela e estromatolítica.

9.2.1 Resultados obtidos

O processo de lixiviação, descrito detalhadamente no item 3.4.2 deste trabalho, gera um número variável de alíquotas (sobrenadante) para cada amostra, a depender da sua reatividade ao ácido usado determinada por sua composição mineralógica. Para padronizar os resultados, optou-se por analisar as 5 alíquotas obtidas para cada amostra, e permitir a observação de qualquer modificação no padrão das razões isotópicas. A tabela 5 e as figuras 33, 34 e 35 sumarizam os resultados obtidos. De um modo geral, os desvios experimentais são elevados devido aos baixos sinais produzidos pelas massas do Sr durante as análises isotópicas, produto da baixa concentração desse elemento nas amostras.

Tabela 5 – Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e desvios analíticos (2σ) das alíquotas analisadas para as amostras TUCA – 1, TUCA – 3 e TUCA – 8.

AMOSTRA	ALÍQUOTAS	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ
TUCA - 1	1.1	0,710658	0,000147
	1.2	0,709799	0,000372
	1.3	0,710124	0,000505
	1.4	0,708317	0,000207
	1.5	0,707925	0,000375
TUCA - 3	3.1	0,711820	0,000753
	3.2	0,710183	0,000530
	3.3	0,711452	0,001092
	3.4	0,711629	0,000414
	3.5	0,710364	0,000409
TUCA - 8	8.1	0,709281	0,000881
	8.2	0,712342	0,000767
	8.3	0,707712	0,000472
	8.4	0,710713	0,000737
	8.5	0,709651	0,000430

A figura 33 mostra que os valores obtidos nas cinco alíquotas analisadas para a amostra TUCA – 1, apresentam uma tendência decrescente, de acordo com o grau de dissolução da amostra, com exceção da alíquota 1.3. A menor razão isotópica obtida foi para a alíquota 1.5, com valores de $0,707925 \pm 0,000375$. Os valores isotópicos obtidos nas cinco alíquotas referentes a amostra TUCA – 3,

mostram no geral, uma tendência irregular, sendo possível diferenciar dois conjuntos de resultados discretamente distintos (Figura 34), o primeiro abrange as alíquotas 3.1, 3.3 e 3.4 com razões isotópicas mais elevadas e o segundo grupo com as demais alíquotas registrando os menores valores isotópicos, $0,710183 \pm 0,000530$ e $0,710364 \pm 0,000409$ (3.2 e 3.5, respectivamente). Cada grupo mostra razões quase constantes entre si.

Para a amostra TUCA – 8, os valores obtidos nas cinco alíquotas mostram, no geral, uma tendência decrescente (Figura 35), sendo possível a individualização em dois grupos distintos: o primeiro abrange as alíquotas 8.2, 8.4 e 8.5 e o segundo com as alíquotas 8.1 e 8.3. As alíquotas 8.2 e 8.3 destacam-se a maior e a menor razão isotópica obtidas, com valores de $0,712342 \pm 0,000767$ e $0,707712 \pm 0,000472$, respectivamente.

Figura 33 – Diagrama mostrando as razões isotópicas de Sr (em 2σ) das alíquotas de lixiviação em rocha total da amostra TUCA – 1.

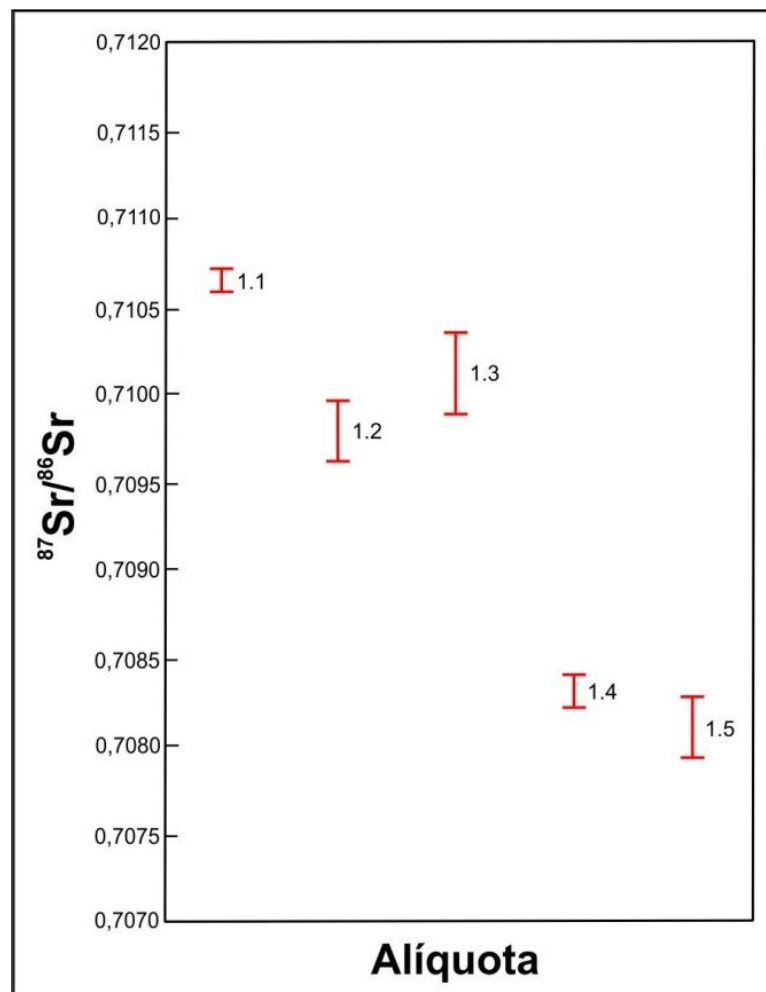


Figura 34 – Diagrama mostrando as razões isotópicas de Sr (em 2σ) das alíquotas de lixiviação em rocha total da amostra TUCA – 3.

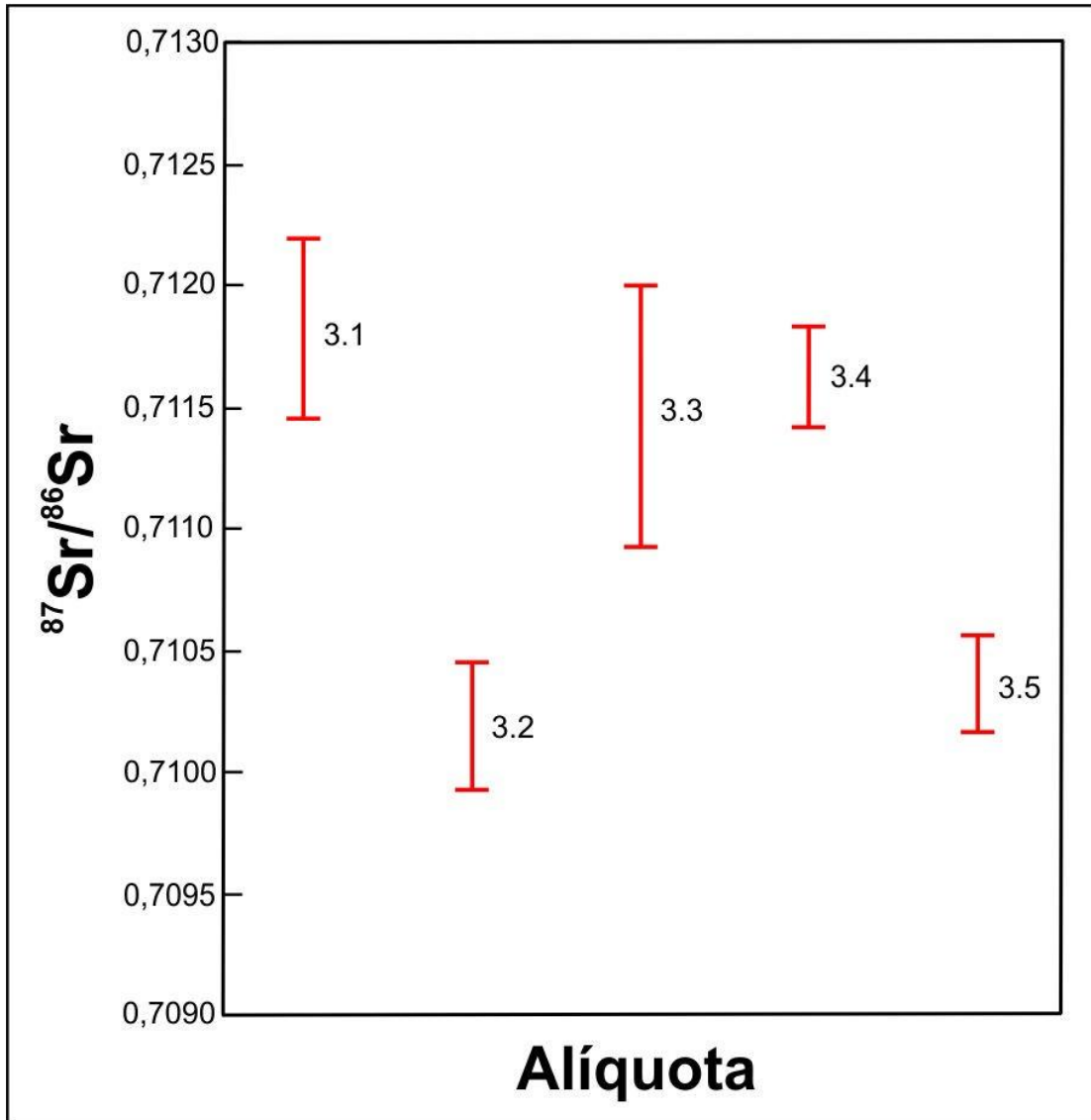
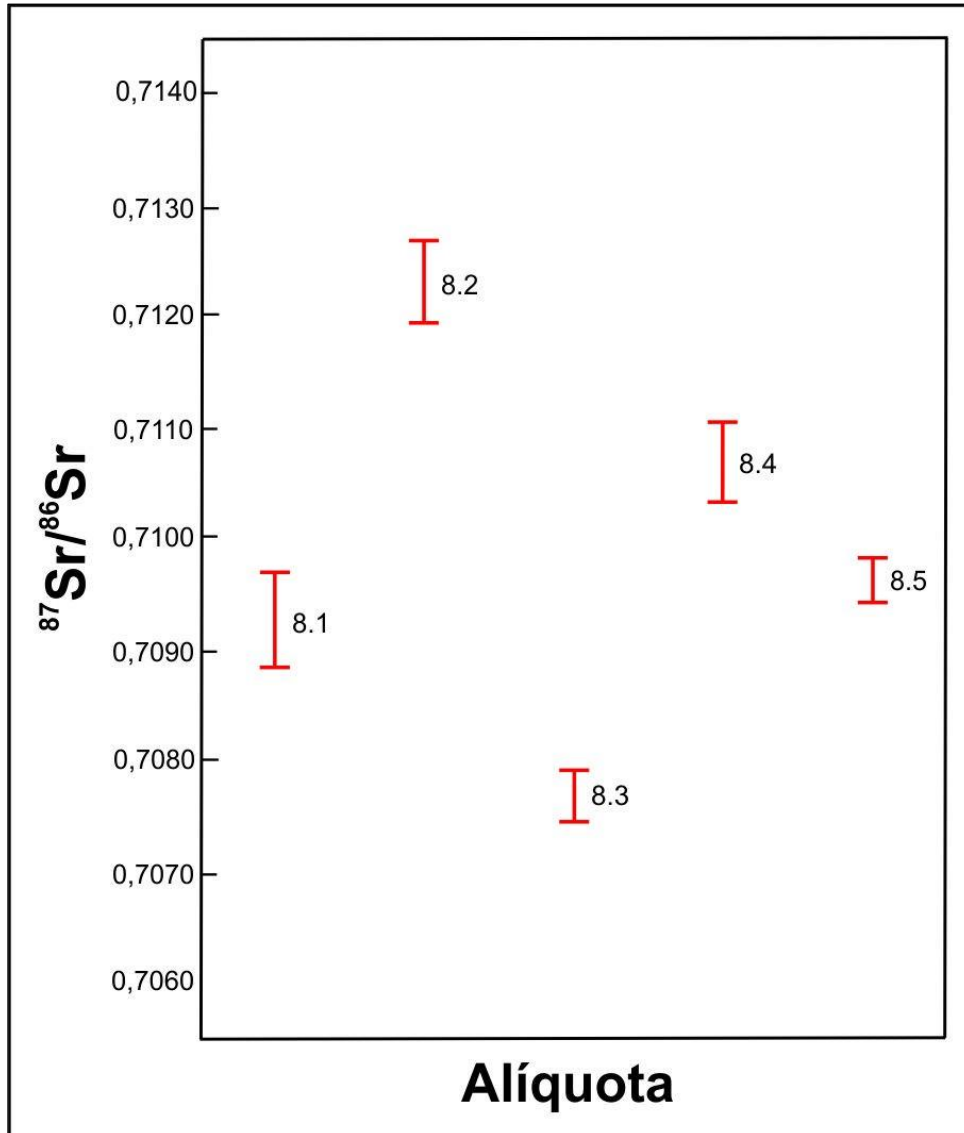


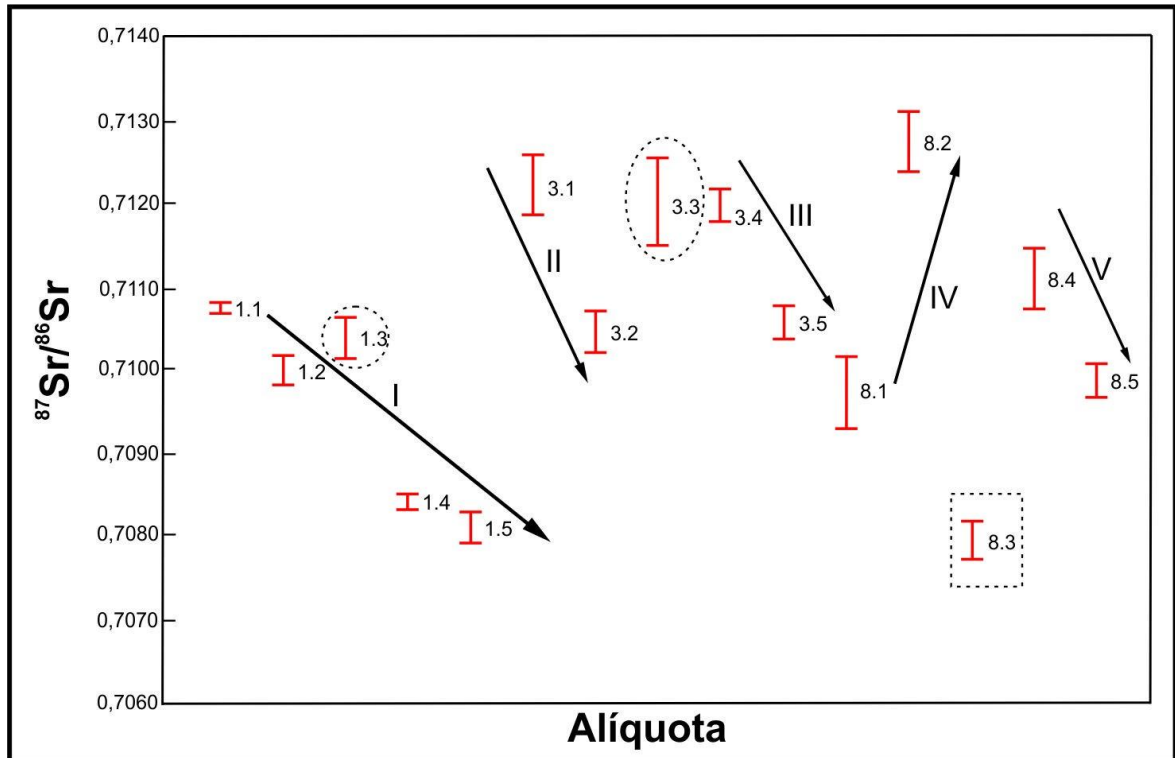
Figura 35 – Diagrama mostrando as razões isotópicas de Sr (em 2σ) das alíquotas de lixiviação em rocha total da amostra TUCA – 8.



9.2.2 Discussão dos resultados

Os resultados isotópicos obtidos, apesar de apresentarem erros experimentais elevados, mostraram valores analiticamente distintos e coerentes com o padrão apresentado para os carbonatos marinhos de idade neoproterozóica. Para uma melhor visualização e entendimento desses dados, passaremos a tratá-los de maneira conjunta, de acordo com a figura 36.

Figura 36 – Diagrama mostrando as razões isotópicas de Sr (em 2σ) das alíquotas de lixiviação em rocha total das três amostras analisadas (TUCA – 1, TUCA – 3 e TUCA – 8). As setas destacam algumas tendências gerais, individualizadas pelos números I, II, III, IV e V. As elipses tracejadas mostram valores fora das tendências gerais e o retângulo traceja mostra o menor valor obtido para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.



A tendência decrescente (I) verificada nas alíquotas 1.1, 1.2, 1.4 e 1.5 da amostra TUCA – 1 obedece ao padrão esperado, pois se comportam de maneira continuamente decrescente, indicando que ocorre uma dissolução progressiva da parte mais externa e contaminada dos grãos, refletindo diretamente na composição isotópica. A exceção se faz a alíquota 1.3 (elipse tracejada) que apresenta uma tendência crescente, ou seja, fugindo do esperado. As alíquotas 1.1 e 1.3 possuem razões isotópicas que corresponderiam à constante retirada do material contaminante trazido por fluidos percolantes mais enriquecidos em ^{87}Sr , conseqüentemente influenciadas por essa contaminação. Na medida em que o consumo dos grãos vai progredindo até as proximidades dos seus núcleos, mais livres de contaminações, obtêm-se então a razões isotópicas mais próximas a original (mais baixas).

As razões isotópicas da amostra TUCA – 3 mostram um padrão semelhante ao descrito anteriormente para a amostra TUCA – 1, com tendências decrescentes (II e III). A exceção também se faz para a alíquota 3.3 que apresenta razão acima das demais. No entanto, há uma distinção no fato de que as alíquotas que registram

as menores razões são 3.5 e 3.2, respectivamente, mostrando incoerência com o fato de que as alíquotas que dariam valores mais baixos, portanto valores mais próximos das razões originais, seriam as últimas.

A amostra TUCA – 8 apresenta um padrão totalmente distinto das amostras anteriores, mostrando uma tendência inicialmente crescente (IV) seguida de uma brusca queda, representada pela alíquota 8.3, e novamente uma tendência decrescente (V). Neste caso a alíquota que registra a menor razão é a 8.3, também representando uma incoerência às alíquotas 8.4 e 8.5 que deveriam registrar os menores valores e que se encontram cima até da primeira alíquota.

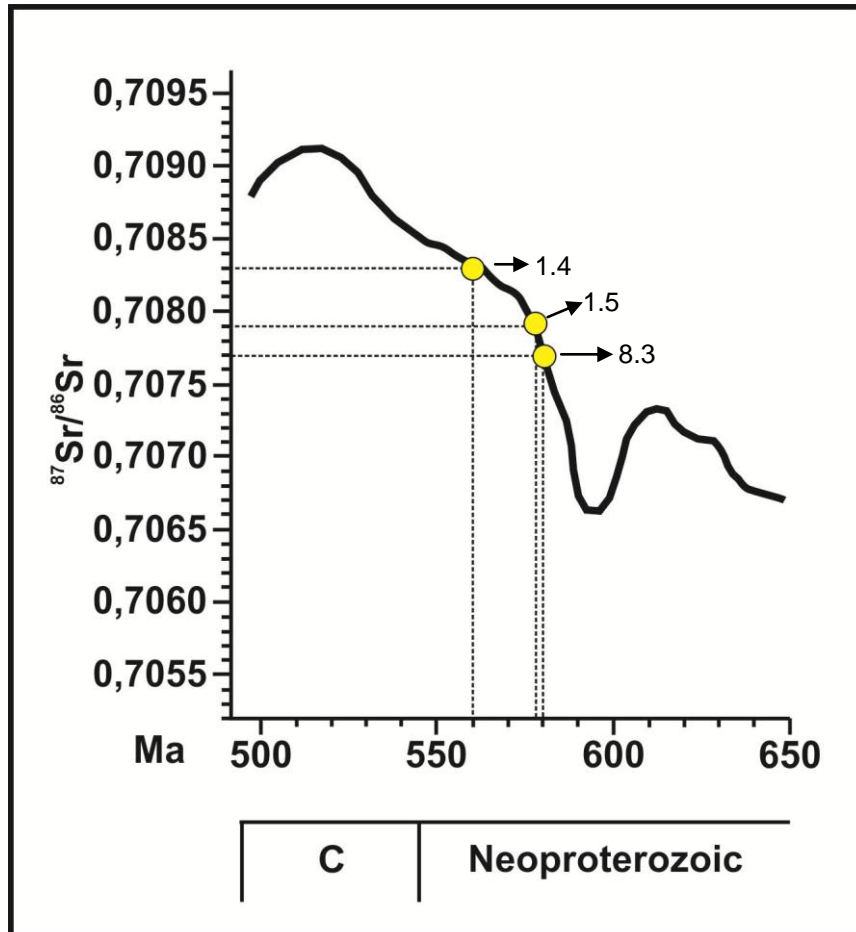
Observando-se a figura 36 é possível perceber que as amostras apresentam padrão irregular, no entanto verificam-se tendências decrescentes para cada amostra individualmente. A amostra TUCA – 8 apresenta a razão mais elevada com a alíquota 8.2 seguida da amostra TUCA – 3 com a alíquota 3.1 e as menores razões são representadas pelas alíquotas 8.3 e 1.5, extraídas das amostras TUCA – 8 e TUCA – 1, respectivamente. O padrão identificado, aliado à posição estratigráfica de cada amostra, permite supor que os processos de modificação isotópica teriam sido desordenados, atingindo de maneira heterogênea a sequência estudada. Nesse caso, as amostras selecionadas não serviriam como padrão para a sequência como um todo.

A idade de deposição de uma determinada sequência carbonática marinha pode ser estimada a partir da comparação do valor da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtida para uma determinada amostra àqueles fixados para carbonatos marinhos de idade neoproterozóica conforme a curva proposta por Melezhik et al. (2001). A figura 37 mostra as razões obtidas neste trabalho comparadas às curvas existentes para o Neoproterozóico, indicando idades entre 580 e 560 Ma. As alíquotas utilizadas foram 1.4 ($0,708317 \pm 0,000207$) e 1.5 ($0,707925 \pm 0,000375$) referente a amostras TUCA – 1 e 8.3 ($0,707712 \pm 0,000472$) referente a amostra TUCA – 8. A amostra TUCA - 3 não foi utilizada por mostrar razões muito elevadas e consideradas radiogênicas.

Sendo assim, essas análises realizadas em rocha total vêm servir para o refinamento da idade de deposição das rochas carbonáticas da Formação Pororó, Grupo Tucavaca, enquadrando a unidade no Neoproterozóico, uma vez que a única idade obtida até o presente momento era de 406 Ma obtida pelo método K-Ar em filitos pertencentes ao grupo. Além disto, vêm contribuir com as discussões que

envolvem as técnicas de seleção de amostras para estudos isotópicos frente aos possíveis processos de modificação da composição isotópica original de carbonatos.

Figura 37 – Comparação do intervalo de valores obtidos para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (círculos amarelos) com a curva de variação temporal global proposta por Melezhik et al. de 2001.



10 CORRELAÇÃO ENTRE SEQUÊNCIAS SEDIMENTARES NA FRONTEIRA BOLÍVIA E BRASIL

A primeira correlação entre sequências sedimentares que ocorrem na fronteira entre a Bolívia e o Brasil foi proposta por Hess em 1960. Nesta proposta a Formação Pororó (Grupo Tucavaca) e os grupos Murciélagos e Araras seriam correlacionáveis entre si, com base na sua composição litológica. Em 1981, Mitchel e colaboradores propuseram a correlação entre o Grupo Boquí na Bolívia e o Grupo Jacadigo no Brasil e ainda entre as unidades do Grupo Murciélagos e do Grupo Araras, o que poderia justificar a ausência do Grupo Tucavaca próximo a fronteira com o Brasil.

Estudos recentes das unidades brasileiras mostram que o Grupo Araras é composto por quatro formações, sendo da base para o topo: Formação Mirassol d'Oeste, constituída por dolomito fino (*dolomudstone*), dolomito com pelóides (*dolomudstone* com pelóides) e estromatólitos; Formação Guia, composta por calcários finos (*mudstones* calcíferos) e folhelhos, por vezes dolomitizados; Formação Serra do Quilombo, formada por dolomitos e calcários finos e brechas cimentadas por dolomita; e, Formação Nobres, caracterizada por dolomito fino (*dolomudstone*), brecha intraclástica dolomítica e dolomito fino com estromatólito, (NOGUEIRA; RICCOMINI, 2006).

Segundo Alvarenga et al. (2004), as rochas da Formação Mirassol d'Oeste apresentam valores isotópicos para $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -10,5 e -2,7‰, para $\delta^{18}\text{O}$ entre -3,4 e -7,9‰ e valores de razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,70803 e 0,70852. As rochas da Formação Guia apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -5,3 e +3,8‰ e $\delta^{18}\text{O}$ variando entre -14,9 e -7,1‰ e razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,70964 e 0,71219. Outros valores obtidos para a Formação Guia são, em relação a $\delta^{13}\text{C}$, -4 a -1‰, para $\delta^{18}\text{O}$, < -10‰ e para razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,71151 (RICCOMINI et al., 2007).

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para os carbonatos do Grupo Araras variam de -5 a -2‰ nas capas dolomítica (Formação Mirassol d'Oeste) e calcária (Formação Guia); a Formação Serra do Quilombo mostra valores próximos de 0‰ e a Formação Nobres leves incursões negativas. Para $\delta^{18}\text{O}$, são registrados valores entre -12,9 e -2,8‰. Os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para a Formação Mirassol d'Oeste são em torno de

0,7076; nas formações Guia e Serra do Quilombo chegam a 0,7080 e na Formação Nobres são em torno de 0,7088 (NOGUEIRA et al., 2007).

Soares (2008) estudou a capa carbonática de Tangará da Serra, e obteve valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -7,52 e -4,99‰, $\delta^{18}\text{O}$ entre -4,77 e -1,45‰. Os valores obtidos por Figueiredo (2006) para a Formação Guia são: $\delta^{13}\text{C}$ entre -1,7 e +0,03‰, $\delta^{18}\text{O}$ entre -8,8 e -6,5‰ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0,70747 e 0,70779. Para a Formação Nobres obteve para $\delta^{13}\text{C}$ valores entre -1,34 e +3,97‰, $\delta^{18}\text{O}$ entre -8,3 e -3,2‰ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,70763 e 0,70779.

Tendo como base os valores acima citados e os dados obtidos neste trabalho, a possível correlação entre as unidades ocorrentes na Bolívia e no Brasil, tanto em relação ao litotipo apresentado quanto em relação aos valores isotópicos registrados ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) seriam entre a Formação Pororó e a Formação Mirassol d'Oeste devido às semelhanças litológicas e aos valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Tabela 6 – Comparação entre parâmetros isotópicos e aspectos litológicos entre as Formações Pororó e Mirassol d'Oeste.

	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ ‰	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Litologia
Formação Pororó	-5,24 a -2,56	-7,16 a -4,59	0,7079 e 0,7077	Dolomitos finos com laminação estromatolítica e brecha dolomítica
Formação Mirassol d'Oeste	-5 a -2 *	-12,9 a -2,8 *	0,7076 *	Dolomito fino (dolomudstone), dolomito com pelóides (dolomudstone com pelóides) e estromatólitos **

*Nogueira et al. (2007).

** Nogueira; Riccomini (2006).

11 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos por meio do trabalho de campo, dos estudos petrográficos, de fluorescência de raios-X e isotópicos aqui apresentados, as seguintes conclusões foram alcançadas sobre as rochas da Formação Pororó:

- A seção do Cerro Cuarri, quando analisada de forma macroscópica, pode ser individualizada em cinco camadas com base principalmente nas estruturas observadas. Ela é composta por dolomitos finos de coloração creme a rosados que, da base para o topo, apresentam-se maciços, com laminações convolutas, cruzada e plano-paralela, e por uma camada de brecha dolomítica intercalada aos dolomitos finos. Estas rochas apresentam frequentemente *vugs* e vênulas que podem estar preenchidos ou não por sílica.

- O estudo petrográfico resultou na identificação de três microfácies, as quais são dolomito fino laminado (62%), dolomito fino (25%) e brecha dolomítica (13%). Os dolomitos finos laminados são caracterizados por laminação plano-paralela microbiana, a qual é considerada estromatolítica em sua origem. Alguns cristais de dolomita em sela ou dolomita barroca são visíveis, bem como *vugs* e vênulas, preenchidos ou não por sílica. Indícios de óxidos e hidróxidos de ferro, bem como raros cristais de calcita na amostra TUCA – 5. O *dolomudstone* apresenta-se maciço com presença de *vugs*, vênulas e fraturas, bem como indícios de óxidos e hidróxidos de ferro. A brecha dolomítica é caracterizada por clastos de *dolomudstone* e matriz de composição dolomítica, apresentando porções em que grãos de calcita foram preservados.

- Baseado em elementos texturais e nas estruturas sedimentares identificadas, tais como laminação plano-paralela, definiu-se o ambiente deposicional como um ambiente marinho raso a lagunar, caracterizado por processos deposicionais de suspensão e precipitação em um ambiente de baixa a moderada energia com reduzida ação de correntes, ainda dentro da zona fótica devido a presença da laminação estromatolítica.

- As análises por fluorescência de raios-X permitiram a classificação química com base na razão Mg/Ca. De acordo com essa classificação, os dolomitos seriam predominantes e, subordinadamente ocorreria dolomito calcítico. De um modo geral, os baixos valores de SiO₂ comprovam a pequena quantidade de minerais de sílica identificados na petrografia. Os teores elevados de CaO associados aos teores,

também elevados, de MgO explicam a abundância do mineral dolomita. Os baixos teores de Fe₂O₃ podem indicar que há substituição do Mg pelo Fe na solução sólida das dolomitas e podem ainda indicar a presença de minerais óxidos/ hidróxidos de Fe. Os teores obtidos para a perda ao fogo são valores próximos aos esperados para dolomitas, cujos cerca de 48% são referentes a liberação de CO₂ durante a calcinação deste mineral.

- As amostras analisadas neste trabalho apresentam texturas sedimentares primárias, indicando que foram pouco afetadas pelos processos diagenéticos, os quais provavelmente poderiam alterar o sinal isotópico original. Além desta evidência mostram curvas e valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ variando sistematicamente e quase constantes. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ encontram-se dentro do limite estabelecido como parâmetro para carbonatos neoproterozóicos considerados isotopicamente inalterados, estabelecido como $<-10\text{‰}$.

- Todas as amostras analisadas apresentam valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ próximos de -5‰ com exceção da amostra TUCA – 6 e TUCA - 7, apresentam valores de $-7,16$ e $-4,59\text{‰}$. Os valores deste parâmetro variam sistematicamente com os valores de $\delta^{13}\text{C}$. Nota-se que a distribuição geral dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ varia de $-5,24$ a $-2,56\text{‰}$, com uma média de $-3,20\text{‰}$. O gráfico de $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ mostra um agrupamento das amostras e a não covariância das mesmas, sugerindo que o sinais isotópicos são primários.

- Os valores negativos obtidos para $\delta^{13}\text{C}$ poderiam indicar a baixa ou inexistente atividade biológica no oceano o que é sugerido pela reduzida presença de restos de organismos. O intervalo em que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ apresentam-se com valores aproximadamente constantes sugerem um período de estabilização na bioatividade existente, podendo refletir condições ambientais de deposição (luminosidade, temperatura, etc.) estáveis durante um intervalo de tempo. Além disto, os valores negativos para $\delta^{13}\text{C}$ podem indicar uma mudança na taxa de soterramento dos carbonatos em condições de mar baixo, com intensa circulação oceânica e oxigenação das águas profundas, desfavorecendo a deposição de matéria orgânica e conseqüente enriquecimento de ^{12}C na água. Caso haja soterramento de matéria orgânica ocasionando uma incorporação da mesma nos sedimentos carbonáticos, os valores para $\delta^{13}\text{C}$ seriam mais negativos uma vez que o ^{12}C estaria enriquecido na matéria orgânica soterrada.

- As amostras TUCA – 1, TUCA – 3 e TUCA – 8 foram selecionadas para aplicação do método de dissolução em rocha total (lixiviação) para a análise isotópica de Sr, proposto por Bailey et al. (2000). As amostras TUCA -1 e TUCA – 8 apresentaram as menores razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, com valores de $0,708317 \pm 0,000207$ (1.4), $0,707925 \pm 0,000375$ (1.5) e $0,707712 \pm 0,000472$ (8.3), respectivamente. Os resultados isotópicos obtidos, apesar de apresentarem erros analíticos elevados, mostraram valores coerentes para os carbonatos marinhos de idade neoproterozóica.

- A idade de deposição para as rochas da sequência carbonática pertencente à Formação Pororó, Grupo Tucavaca, foi estimada a partir da comparação dos valores da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidos àqueles fixados para carbonatos marinhos de idade neoproterozóica conforme a curva proposta por Melezhik et al. (2001). As razões obtidas se posicionaram no intervalo entre 580 e 560 Ma.

- Sendo assim, as análises dos isótopos de Sr realizadas em rocha total vêm servir para o refinamento da idade de deposição das rochas carbonáticas da Formação Pororó, Grupo Tucavaca, enquadrando a unidade no Neoproterozóico, uma vez que a única idade obtida até o presente momento era de 406 Ma obtida pelo método K-Ar em filitos pertencentes ao grupo. Além disto, vêm contribuir com as discussões que envolvem as técnicas de seleção de amostras para estudos isotópicos frente aos possíveis processos de modificação da composição isotópica original de carbonatos.

- Tendo como base os valores de ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) para as rochas da Formação Pororó (Bolívia) e do Grupo Araras (Brasil), a possível correlação entre as unidades, tanto em relação ao litotipo apresentado quanto em relação aos valores isotópicos registrados, seria entre a Formação Pororó e a Formação Mirassol d'Oeste devido às semelhanças litológicas e dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

REFERÊNCIAS

- ALAN, J. R.; MATTHEUS, R. K. Isotope signature with early meteoric diagenesis. *Sedimentology*, v. 29, p. 797 – 817. 1982.
- ALLÈGRE, C. *Isotope Geology*. 1st ed. Paris: Cambridge University press. 2008. 512 p.
- ALVARENGA, C. J. S.; TROMPETTE, R. R. Evolução tectônica brasileira da Faixa Paraguai: a estruturação da região de Cuiabá. *Revista Brasileira de Geociências*. v 32, n. 4, p 18-30. 1993.
- ALVARENGA, C. J. S.; MOURA, C. A. V.; GORAYEB, P. S. S.; ABREU, F. A. M.. Paraguay and Araguaia Belts. In: CORDANI, U. G.; MILANI, E. J.; THOMAZ FILHO, A.; CAMPOS, D. A. (Ed.). *Tectonic evolution of South America*. Rio de Janeiro: IGC, 2000. 31st., p. 183-193.
- ALVARENGA, C. J. S; SANTOS, R. V.; DANTAS, E. L. C-O-Sr isotopic stratigraphy of cap carbonates overlying Marionan-age glacial diamictites in the Paraguay Belt, Brazil. *Precambrian Research*, v. 131, p. 1-21. 2004.
- ANTUNES, R. L. *Introdução ao estudo dos nanofósseis calcários*. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Geociências. 1997. 115 p.
- ASMERON, Y.; JACOBSEN, S.; KNOLL, A. H.; BUTTERFIELD, N. J.; SWETT, K. Strontium isotope variations of Neoproterozoic seawater: implications for crustal evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, p. 2883 – 2894. 1991.
- BAILEY, T. R.; MCARTHUR, J. M.; PRINCE, H.; THIRLWALL, M. F. Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: whole rock analysis. *Chemical Geology*. v.167, p. 313-319. 2000.
- BANNER, J. L. Radiogenic isotopes: systematics and applications to Earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth Science Reviews*, v. 65, p. 141 – 194. 2004.
- BENNER, R. A. Biogeochemical cycle of carbon and sulfur and their effects on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology. Global Planet. Change sect.*, v. 75, p. 97 – 122. 1989.
- BIZZI, L. A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, J. H. (Eds.). Geotectônica do Escudo Atlântico. In: *Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil*. Brasília, DF: CPRM, 2003. Cap. 5, p. 227-334.
- BOGGIANI, P. C. *Análise estratigráfica da Bacia Corumbá (Neoproterozóico) – Mato Grosso do Sul*. 1997. 181 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, 1997.

- BRASIER, M. D.; ANDERSON, M. M. CORFIELD, R. M. Oxygen and carbon isotope southeastern Newfoundland and England. *Geological Magazine*, v. 129, p. 319 – 332. 1992.
- BRITO NEVES, B. B. de; CAMPOS NETO, M. C.; CORDANI, U. G. Ancient massifs in the Proterozoic Belts of Brazil. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON EARLY TO MIDDLE PROTEROZOIC FOLD BELTS, 1985, Australia. *Extended abstract*. Australia: Darwin, v. 1, p. 70-72. 1985.
- BROECKER, W. S.; PENG, T. S. *Traces in the sea*. New York: Eldio Press. 1982. 690 p.
- BURDETT, J. W.; GROTZINGER, J. P.; ARTHUR, M. A. Did major changes in the stable isotope composition of Proterozoic seawater occur? *Geology*, v. 18, p. 227 – 230. 1990.
- BURKE, W. M.; DENISON, R. E.; HETHERINGTON, E. A. KOEPNICK, R. B.; NELSON, M. F.; OMO, J. B. Variations of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology*, v. 10, p. 516 – 519.
- BURNS, S. J.; HAUDENSCHILD, U.; MATTER, A. The strontium isotopic composition of carbonates from the late Precambrian (~560 – 540 Ma) Huqf Group of Oman. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, v. 111, p. 269 – 282. 1994.
- CHAMOT, G. A. Esquisse geologique de la plateforme du Bouclier Bresilien dans L'orient des Chiquitos (Bolivie). *Eclogae Geol. Helv.*, v. 56, n. 2, p. 817-852. 1963.
- CORDANI, U. G.; TEIXEIRA, W.; D'AGRELLA-FILHO, M. S. The position of Amazonian Craton in supercontinents. *Gondwana Research*. v. 15, p. 396-407. 2009.
- DENISON, R. E.; KOEPNICK, R. B.; BURKE, W. H.; HETHERINGTON, E. A. Construction of Cambrian and Ordovician seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, v. 152, p 325 – 340. 1998.
- DERRY, L. A.; KETO, L. S.; JACOBSEN, S. B.; KNOLL, A. H.; SWETT, K.; Sr isotope variations in Upper Proterozoic carbonates from Svalbard and East Greenland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, p. 2331 – 2339. 1989.
- DERRY, L. A.; KAUFMAN, A. J.; JACOBSEN, S. B. Sedimentary cycling and environmental changes in the Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, p. 1317 – 1329. 1992.
- DERRY, L. A.; BRASIER, M. D.; CORFIELS, R. M.; ROZANOV, A. Yu.; ZHURAVLEV, A. Yu. Sr and C isotopes in Lower Cambrian carbonates from the Siberian craton: a paleoenvironmental record during the 'Cambrian explosion'. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 128, p. 671 0 681. 1994.
- DUNHAM, R. J. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: HAM, W.E. (Ed). *Classification of carbonate rocks*. Tulsa: AAPG, 1962. p. 108-121. (Memoir, 1).

ELDERFIELD, H.; GREAVES, M. J. The rare earth elements in seawater. *Nature*, v. 296: p. 214 – 219. 1982.

FAURE, G. *Principles of isotope geology*. 2nd ed. New York: John Wiley. 1986. 589 p.

FAURE, G.; MENSING, T. M. *Isotopes: principles and applications*. 3rd ed. Wiley. 2005. 896 p.

FIGUEIREDO, M. F. *Químioestratigrafia das rochas ediacaranas do extremo norte da Faixa Paraguai, Mato Grosso*. 2006. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, 2006.

FOLK, R. L. Spectral subdivision in limestone type. *AAPG*, n.1, p. 62-84. 1962. (Memoir).

FOLK, R. L. *Petrology of sedimentary rocks*. Austin: Hemphill Publishing, 1974. 182 p.

HALVERSON, G. P.; HOFFMAN, P. F.; SCHRAG, D. P.; MALOOF, A. C. Toward a Neoproterozoic composite carbon – isotope record. *Geological Society of America*, v 117, n. 9, p. 1181 – 1207. 2005.

HALVERSON, G. P., DUDÁS, F. O.; MALOOF, A. C.; BOWRING, S. A. Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of Neoproterozoic seawater. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, v. 256, p. 103 – 129. 2007.

HESS, W. A. Chiquitos exploration. *Geol. Prog. Rep., Bolivian Gulf Oil Company, Santa Cruz.*, n. 54. 1959. [Não publicado].

HOEFS, J. *Stable isotope geochemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 1997. 201 p.

HOFFMAN, P. F.; KAUFMAN, A. J.; HALVERSON, G. P. Comings and goings of global glaciations on a Neoproterozoic Tropical Platform in Namibia. *GSA Today*, v. 8, n. 5, p. 1 – 10. 1998.

IRWIN, M. I. General theory of epeiric clear water sedimentation. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists.*, v. 49, n. 4, p. 445 – 459. 1965.

JACOBSEN, S. B. KAUFMAN, A. J. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chem. Geol.*, n. 161, p. 37 – 57. 1999.

JAMES, N. P.; NARBONE, G. M.; KYSER, T.K. Late Neoproterozoic cap carbonates: Mackenzie Mountains, northwestern Canada: precipitation and global glacial meltdown. *Can. J. Earth Sci.*, v. 38, p. 1229 – 1262. 2001.

JONES, C. E.; JENKYS, H. C.; COE, A. L.; HESSELBO, S. P. Strontium isotopic variations in Jurassic and Cretaceous seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, p. 3061 – 3074. 1994.

KARTHUR, J. A. Paleoproterozoic evolution of the carbon isotope ratios of sedimentary carbonates in the Fennoscandian Shield. *Bulletin of Geological Survey of Finland*, v. 371, p. 1 – 87. 1993.

KAUFMAN, A. J.; KNOLL, A. H. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research*, v.73, n. 1, p 27-49. 1995.

KAUFMAN, A. J.; JACOBSEN, S. B.; KNOLL, A. H. The Vendian record of Sr and C isotopic variations in seawater: implications for tectonics and paleoclimate. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 120, p. 409 – 430. 1993.

KNOLL, A. H.; HAYES, J. M.; KAUFMAN, A. J.; SWETT, K.; LAMBERT, I. B. Secular variation in carbon isotope ratios from upper Proterozoic successions of Svalbard and east Greenland. *Nature*, v. 321, p. 832 – 838. 1996.

KUZNETSOV, A. B. *Evolution of Sr isotopic composition in late Riphean seawater: the Karatau Group carbonates, Southern Urals*. 1998. Unpubl. doctoral dissertation, St.-Petersburg, Inst. Precamb. Geol. Geochronol., Russian Acad. Sci., Russia (in Russian).

LITHERLAND, M., BLOOMFIELD, K. The Proterozoic history of eastern Bolivia. *Precambrian Res.*, v. 15, 157-179. 1981.

LITHERLAND, M.; ANNELLS, R.N.; APPLETON, J.D.; BERRANGÉ, J.P.; BLOOMFIELD, K.; BURTON, C.C.J.; DARBYSHIRE, D.P.F.; FLETCHER, C.J.N.; HAWKINS, M.P.; KLINCK, B.A., LLANOS, A.; MITHCELL, W.I.; O'CONNOR, E.A.; PITFIELD, P.E.J. *The Geology and mineral resources of the Bolivian Precambrian shield*. London: British Geological Survey; Her Majesty's Stationery Office, 1986. 140 p. (Overseas Memoir, 9).

McARTHUR, J. M. *Strontium-isotope stratigraphy*. In: *ENCYCLOPEDIA of EARTH SYSTEM SCIENCE*. California: Academic Press Inc. 1992. v. 4, p. 311 – 316.

MELEZHIK, V. A.; GOROKHOV, I. M., KUZNETSOV, A. B.; FALLICK, A. E. Chemostratigraphy of Neoproterozoic carbonates: implications for “blind dating”. *Terra Nova*, v. 13, p. 1- 11. 2001.

MILHOMEM NETO, J. M. *Geologia isotópica (Sr, C e O) de carbonatos da Formação Itaituba, borda sul da Bacia do Amazonas*. 2010. 93f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Belém, 2010.

MITCHEL, I. W. The geology and mineral potential of the Santo Corazón – Rincon del Tigre area (quad. SE 21-5 with part of SE 21-9 and SE 21-6 with part of SE 21-10). 1979. *Proyecto de Exploracion Mineral del Oriente Boliviano, Eastern Bolivia Mineral Exploration Project, “Proyecto Precambrico”*. 1979. (Report n 6).

MITCHELL, W. I.; O'CONNOR, E. A.; WEEB, B. C. The Chiquitos supergroup: upper Proterozoic-?Cambrian sediments in eastern Bolivia and the Brazil Orogeny. *Rep. East Bolivia Miner Expl. Proj., Santa Cruz, WIM/17*, 1981. [Não Publicado].

NARBONNE, G. M.; KAUFMAN, A. J.; KNOLL, A. H. Integrated chemostratigraphy and biostratigraphy of the upper Windermere Supergroup (Neoproterozoic), Mackenzie Mountains, northwestern Canada. *Geol. Soc. Am. Bull.*, n. 106, p. 1281 – 1291. 1994.

NOGUEIRA, A. C. R.; RICCOMINI, C. O Grupo Araras (Neoproterozóico) na parte norte da Faixa Paraguai e sul do cráton Amazônico, Brasil. *Rev. Bras. Geociênc.*, v. 36, n. 4, p. 623-640. 2006.

NOGUEIRA, A. C. R.; RICCOMINI, C.; SIAL, A. N., MOURA, C. A.V.; TRINDADE, R. I. F.; FAIRCHILD, T. R. Carbon and strontium isotope fluctuations and paleoceanographic changes in the late Neoproterozoic Araras carbonate platform, southern Amazon cráton, Brazil. *Chemical Geology*, v. 237, p. 168 – 190. 2007.

O'CONNOR, E. A. The geology and mineral potential of the San José de Chiquitos area (quad. SE 20-8 with part of SE 20-7). 1979. *Proyecto de Exploracion Mineral del Oriente Boliviano, Eastern Bolivia Mineral Exploration Project, "Proyecto Precambrico"*. 1979. (Report n 5).

RICCOMINI, C.; NOGUEIRA, A. C.R.; SIAL, A. N.; Carbon isotope geochemistry of Ediacaran outer platform carbonates, Paraguay Belt, central Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 79, n. 3. p. 519 – 527. 2007.

RUIZ, A. S.; SIMÕES, L. S. A.; BRITO NEVES, B. B. de. Maciço Rio Apa: extremo meridional do Cráton Amazônico. In: SIMP. ESTUDOS TECTÔNICOS, 10, 2005, Curitiba, *Anais*. 2005. p. 301 – 304.

SCHIDLOWSKI, M.; HAYES, J.M.; KAPLAN, I.R. Isotopic inference of ancient biochemistries: carbon, sulfur, hydrogen and nitrogen. In: SCHOPF, J.M. (ed.), *Earth's earliest biosphere, its origin and evolution*. Local: Princeton University Press, 1983. p. 149-186.

SIBLEY, D. F.; GREGG, J. M. Classification of dolomite rock textures. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 57, p. 967 – 975. 1987.

SOARES, J. L. *Estratigrafia e paleoambiente da capa carbonática Neoproterozóica, sul do cráton amazônico, Região de Tangará da Serra (MT)*. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Manaus, Instituto de Ciências Exatas, Manaus, 2008.

SPADINI, A. R.; MARÇAL, R. A. Porosidade em reservatórios carbonáticos: algumas considerações. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro: CENPES, v. 13, n. 1, p. 129-138, nov 2004/maio 2005.

- THOMAZ – FILHO, A. Datação de rochas sedimentares pelos métodos radiométricos rubídio-estrôncio (Rb/Sr) e potássio-argônio (K/Ar). *Geocronologia nuclear. Revista d Geologia*, v. 8, p. 213 – 233. 1996.
- TROMPETTE, R. R., ALVARENGA, C. J. S, D. WALDE. Geological evolution of the Neoproterozoic Corumbá graben system (Brazil). Depositional context of the stratified Fe and Mn ores of the Jacadigo Group. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 11, p. 587-597. 1998.
- TUCKER, M. E. Formerly aragonitic limestone associated with tilitos in the late Proterozoic Kingston Peak Formation of Death Valley, California. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 56, p. 818 – 830. 1986
- TUCKER, M.E. *Sedimentary petrology: an introduction*. 2nd ed. London: Blackwell Scientific Publications. 1992. 260 p.
- TUCKER, M.E. *Sedimentary rocks in the field*. 3rd ed. Department of Geological sciences, University of Durham, UK. Wiley. 2003. 237 p.
- TUCKER, M.E.; WRIGHT, V.P. *Carbonate sedimentology*. 1st ed. Oxford, Blackwell Science, 1990. 482 p.
- THUNELL, R. C.; WILLIAMS, D. F.; HOWELL, M. Atlantic – Mediterranean water exchange during the Late Neogene. *Paleoceanography*, v. 2, p. 661 – 678. 1987.
- VEIZER, J.; HOLSER, W. T. WIGULS, C. K. Correlation of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ secular variations. *Geochimica et Cosmochemica Acta*, v. 44, p. 579 – 587. 1980.
- VEIZER, J.; COMPSTON, W.; CLAUER, N.; SCHIDLOWSKI, M. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in late Proterozoic carbonates: evidence for a mantle event at 900 ms ago. *Geochimica et Cosmochemica Acta*, v. 47, p. 295-302. 1983.
- VEIZER, J.; ALA, D.; AZMY, K.; BRUCKSCHEN, P.; BUHL, D.; BRUHN, F.; CARDEN, G. A. F.; DIENER, A.; EBENETH,; GODDERIS, Y.; JASPER, T.; KORTE, C.; PODLAHA, O. G.; STRAUSS, H. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, n. 161, p. 59 – 88. 1999.
- WALTER, M. R.; VEEVERS, J. J.; CALVER, C. R.; GORJAN, P.; HILL, A. C. Dating the 840 – 544 Ma Neoproterozoic interval by isotopes of Strontium, carbon, and sulfur in seawater, and some interpretative models. *Precambrium Research*, v. 100, p. 371 – 433. 2000.
- WILSON, J. L. *Carbonate facies in geologic history*. Berlin: Springer-Verlag. 1975. 471 p.