UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ROCHAS CARBONÁTICAS NEOPROTEROZÓCAS
DA AMÉRICA DO SUL: IDADES E INFERÊNCIAS
QUIMIOESTRATIGRÁFICAS**

Koji Kawashita

Tese para obtenção do título de
Livre-Docente Dgg-IGc/USP

Área de concentração: Geologia Isotópica

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005079

SÃO PAULO
1996

ÍNDICE

CAPÍTULO 1.- INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2. - ASPECTOS GEOQUÍMICOS E ISOTÓPICOS EM CARBONATOS E SULFATOS	3
2.1. - Considerações Preliminares.....	3
2.2. - Carbonatos, Sulfatos e Sulfetos.....	4
2.3. - Deposição/Acumulação de Carbonatos	6
2.3.1. -Cimentação e Diagênese	8
2.4. - Isótopos de Carbono, Oxigênio e Enxôfre	11
2.4.1. - Mecanismos de Fracionamento.....	11
2.4.2. - Carbono.....	13
2.4.3. - Oxigênio	14
2.4.4. - Enxôfre.....	17
2.5. - Composição Isotópica do Estrôncio e Variação Secular	17
2.5.1. - Generalidades	17
2.5.2. - Medidas de razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	23
2.5.3. - Variação Secular da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ durante o Neoproterozóico.....	27
2.6. - Metodologias Pb/Pb e Pb/U Aplicadas às Rochas Carbonáticas.....	31
2.7. - Determinações Rb/Sr e K/Ar em Resíduos de Carbonatos.....	33
2.8. - Metodologia Sm/Nd em Carbonatos e Sedimentos.....	36
CAPÍTULO 3. - Carbonatos Neoproterozóicos da América do Sul.....	37
3.1. - Supergrupo São Francisco e Correlatos.....	37
3.1.1. - Idades Rb/Sr dos Grupos Bambuí e Una	40
3.1.2. - Idades K/Ar dos Grupos Bambuí e Una	48
3.1.3. - Idades Pb/Pb e Pb/U em carbonatos do Grupo Bambuí.....	49
3.1.4. - Determinações Sm/Nd no Grupo Bambuí	55
3.1.5. - $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ no Neoproterozóico e nos Grupos Bambuí e Una	58
3.1.6. - Composição Isotópica do Oxigênio em Carbonatos e do Enxôfre em Baritas e Sulfetos	61
3.2. - Carbonatos da Faixa Paraguai.....	75
3.3. - Carbonatos do Grupo La Tinta	81
3.3.1. - Dados Isotópicos $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em Carbonatos do Grupo Sierras Bayas.....	88
3.4. - Outros Carbonatos Neoproterozóicos da América do Sul	97
CAPÍTULO 4. - Cronocorrelações e Conclusões.....	101
BIBLIOGRAFIA.....	106

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1: Comportamento geoquímico do estrôncio durante a evolução diagenética dos carbonatos (Renard, 1972).....	10
Fig. 2: Curva de variação secular para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ marinho proposto por MIT (1965)	18
Fig. 3: Curvas de Lixiviação: razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em função da porcentagem de Sr acumulado nos lixiviados.	20
Fig. 4: Possível curva de variação secular da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ durante o Proterozóico Superior.	29
Fig. 5: Diagrama isocrônico Rb/Sr em resíduos de carbonatos dolomíticos da Formação Irati.	35
Fig. 6: Formações e/ou Unidades que integram os Grupos Bambuí (Dardenne 1978 e Braun 1988) e Una (Souza et al., 1993) em suas respectivas bacias.	38
Fig. 7: Unidades informais de fácies que compõem a Formação Salitre conforme adotado por Souza et al. (1993).	40
Fig. 8: Diagrama isocrônico de resíduos de carbonatos do Grupo Bambuí, comparados com dados obtidos em uma margem e mármore.	47
Fig. 9: Diagrama isocrônico $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ X $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ em 7 amostras MF-10 (RT) e lixiviados (cf. Babinski, 1993).....	50
Fig. 10: Diagrama isocrônico Pb/Pb, tipos de chumbo e possíveis curvas de evolução isotópica para chumbos do tipo IV com base em dados obtidos por Babinski (1993).....	53
Fig. 11: Dados isotópicos Pb/Pb de 5 galenas e 18 rochas carbonáticas coletadas nas cercanias de Moema-Bom Despacho-Formiga e proximidades de Sete Lagoas.	55
Fig. 12: Diagrama isocrônico Sm/Nd de 4 resíduos de carbonatos e 3 siltitos do grupo Bambuí (MG).	56
Fig. 13: Mapa de Localização das amostras do grupo Bambuí estudadas pela metodologia Sm/Nd, Rb/Sr e K/Ar na parte sul do Cráton do São Francisco.	59
Fig. 14: a - Faixa de idade estimada das assembléias fósseis b - Curva de variação secular da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ c - Variação secular para $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	63
Fig. 15: Perfil isotópico ($\delta^{13}\text{C}$) em rochas carbonáticas da Região de Buritis-Arinos.	65
Fig. 16: Perfil isotópico ($\delta^{13}\text{C}$) da Formação Sete Lagoas na Região da Serra de São Domingos	66

Fig. 17: Diagrama $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ X $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ em carbonatos do Grupo Bambuí (MG e BA) e Una (BA).....	71
Fig. 18: a - Diagrama de correlação $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ X $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ (amostras 3 de Sete Lagoas - MG) b - Diagrama de correlação $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ X teor de Sr	72
Fig. 19: a - Diagrama de correlação $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ X $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ (amostras 4 de Bom Despacho - MG) b - Diagrama de correlação $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ X teor de Sr	72
Fig. 20: Dados de $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ (SMOW) de carbonatos estudados, relativos à possível curva de variação secular para $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ inferida com base em dados de Schidlowski (1975) e Keith & Weber (1964).....	74
Fig. 21: Diagrama de correlação $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ X $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ e razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em carbonatos da Faixa Paraguai.	80
Fig. 22: Geologia do Cordão Tandiliano mostrando as principais pedreiras de calcários estudados e as correlações estratigráficas no Grupo La Tinta (adaptado de Dalla Salda et al., 1988)	82
Fig. 23: Esquema estratigráfico proposto por Poiré (1993), idades, razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidos, espessuras e tempos de sedimentação estimados.....	83
Fig. 24: Diagrama isocrônico Rb/Sr de folhelhos (RT) da Formação Loma Negra - Olavarria.....	85
Fig. 25: Isócrona Rb/Sr de folhelhos (rocha total) da Formação Cerro Negro (análises por diluição isotópica - DI)	87
Fig. 26: Isócrona Rb/Sr de folhelhos (rocha total) da Formação Cerro Negro (análises de Rb e Sr por fluorescência de raios-X - FR-X).....	87
Fig. 27: Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, dados de $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ e $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ ao longo de 3 perfis (LNO-3, 5 e 7) da Pedreira Loma Negra - Olavarria.....	93
Fig. 28: Diagrama $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ X $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ nos 3 perfis LNO (3,5 e 7) da Pedreira Loma Negra - Olavarria.....	96
Fig. 29: Valores de $\delta^{34}\text{S}$ em baritas do Grupo Bambuí e piritas do Grupo La Tinta comparadas à curva evaporítica de Claypool e curvas observadas em baritas e piritas da Bacia Selwyn (Canadá) por Goodfellow e Jonasson (1984).	98
Fig. 30: Carbonatos Neoproterozóicos da América do Sul e possível esquema paleogeográfico durante o Vendiano (adaptado de Aceñolaza e Durand, 1987)	105

LISTA DE TABELAS

Tab. 1: Principais tipos de carbonatos.	5
Tab. 2: Caracterizações macroscópicas, difratométricas, teores de Rb e Sr dos carbonatos lixiviados.	21
Tab. 3: Lixiviação de estrôncio em carbonatos com água e comparação com resultados obtidos em rocha total.	23
Tab. 4: Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ normalizados no carbonato de estrôncio NBS-987.	25
Tab. 5: Razões isotópicas normalizadas (n) e ajustadas (ajust.).....	26
Tab. 6: Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em vários carbonatos biogênicos modernos.	27
Tab. 7: Dados de resíduos de carbonatos dolomíticos da Formação Irati.....	35
Tab. 8: Quadro síntese das idades Rb/Sr e K/Ar do Grupo Bambuí (parte sul da Bacia do São Francisco).....	43
Tab. 9: Quadro síntese das idades Rb/Sr e K/Ar do Grupo Bambuí (norte da bacia, BA) e Grupo Una (Bacia de Lençóis, BA).....	44
Tab. 10: Dados analíticos Rb/Sr em resíduos de calcários e mármore do Grupo Bambuí.....	47
Tab. 11: Idades K/Ar em frações finas dos grupos Bambuí e Una, comparativamente às determinações Rb/Sr.....	48
Tab. 12: Quadro síntese das idades isotópicas Pb/Pb em rochas carbonáticas do Grupo Bambuí (dados e interpretações cf. Babinski, 1993)	51
Tab. 13: Dados analíticos e idades modelo Sm/Nd em 4 resíduos de carbonatos e 3 siltitos do Grupo Bambuí (MG).	57
Tab. 14: Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}(\text{PDB})$ e $\delta^{18}\text{O}(\text{PDB})$ em calcários do Grupo Bambuí.	60
Tab. 15: Teores de Rb, Sr, razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e dados de $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ e $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ em calcários do Grupo Una e dolomitos da Formação Caboclo.	62
Tab. 16: Dados de $\delta^{13}\text{C} \text{ ‰ (PDB)}$ em rochas carbonáticas dos Grupos Bambuí (Serra do Ramalho) e Una (Chapada do Irecê).....	67
Tab. 17: Perda estimada de Urânio comparado com valores observados de $\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$	69
Tab. 18: Síntese dos dados de $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ e $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ em carbonatos dos Grupos Bambuí e Una.....	70

Tab. 19: Sequência cronoestratigráfica possível para as áreas de Cuiabá, Corumbá e equivalentes com base em Almeida (1984), Alvarenga e Trompette (1982) e dados geocronológicos disponíveis ou inferidos.....	76
Tab. 20: Determinações de Rb, Sr e composições isotópicas (Sr, C e O) em calcários da Faixa Paraguai.....	78
Tab. 21: Prováveis razões primárias $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em calcários da Faixa Paraguai e prováveis idades inferidas.	79
Tab. 22: Idades Rb/Sr e K/Ar em folhelhos (FF) da Formação Villa Monica e Cerro Negro.	84
Tab. 23: Dados Rb/Sr de 10 folhelhos (RT) coletados na Pedreira Loma Negra, Olavarria, Argentina.....	85
Tab. 24: Dados Rb/Sr de folhelhos (rocha total) da Formação Cerro Negro.....	87
Tab. 25: Análises isotópicas (Sr, C e O) em calcários e margas calcárias das áreas de Olavarria e Barker.	89
Tab. 26: Análises isotópicas (Sr, C e O) em dolomitos das áreas de Olavarria e Barker.....	90
Tab. 27: Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ e $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ em calcários de 3 perfis na pedreira Loma Negra - Olavarria.....	92
Tab. 28: Resultados de $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ e $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ em 83 calcários diversos das áreas de Olavarria e Barker (dados cedidos pela Lic. Suzana Valencio do INGEIS)	94
Tab. 29: Síntese dos dados de $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ e $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ em dolomitos do Grupo Sierras Bayas.....	95
Tab. 30: Dados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ e $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ em outros carbonatos do Proterozóico Superior.....	100

RESUMO

Determinações radiométricas pelo método Pb/Pb e inferências de cunho estratigráfico e ambiental utilizando dados de isótopos estáveis (C, O, Sr) em carbonatos Neoproterozóicos da América do Sul, (e.g. Grupos Bambuí, Una, Corumbá e Grupo La Tinta, Argentina entre outros), são analisados criticamente, tendo como base trabalhos isotópicos similares executados em outras partes do mundo.

As idades Pb/Pb em carbonatos do Grupo Bambuí exibem cifras imprecisas, entre 870 e 520 Ma, revelando distúrbios isotópicos pós-deposicionais devidos a eventos associados à tectogênese brasileira. Não obstante, idades isocrônicas Pb/Pb em calcários, de certa forma, mostram uma mesma faixa de idade (680 a 450Ma), revelada pelas diversas determinações Rb/Sr em rochas pelíticas e frações finas obtidas nos Estados de Minas Gerais e Bahia, mostrando também efeitos de detritismo e/ou influências de efeitos pós-deposicionais. Nas demais unidades litoestratigráficas portadoras de carbonatos, são disponíveis apenas algumas determinações Rb/Sr e K/Ar que, por extrapolação propiciada pelos dados disponíveis no Grupo Bambuí permitem tecer algumas inferências preliminares.

A Formação Salitre, por exemplo, estudada por Freitas Macedo & Bonhomme (1982) forneceu uma idade Rb/Sr de $774 \pm 20\text{Ma}$ e $R_0 = 0,708$, em fração fina de resíduos de carbonatos, e portanto não seria o equivalente cronocorrelato ao Bambuí, mas possivelmente ao Grupo Paranoá da borda ocidental do Cráton do São Francisco, com base em idades Rb/Sr e K-Ar em glauconitas de cerca de 720Ma. Há, no entanto, suspeitas de que a idade isocrônica de 774Ma, acima citada, seria fictícia pois algumas determinações de razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em carbonatos Nova América, Jussara e Irecê (Formação Salitre), revelam razões da ordem de 0,70745, praticamente concordantes com aquelas exibidas pelas formações Sete Lagoas e Lagoa do Jacaré em Minas Gerais, estabelecidas em $0,70740 \pm 0,00005$.

Usando este mesmo critério e supondo que as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ não foram alteradas por efeitos pós-deposicionais, os grupos Miaba, Vaza Barris, Araras (Faixa Paraguai) seriam todos cronocorrelatos. Os Grupos Itapucumi e Corumbá, cujas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são da ordem de 0,7085 seriam mais novos e estimados em torno de $560 \pm 10\text{Ma}$, se admitirmos como válida a recente curva de variação secular da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para o Vendiano proposta por Kaufman et al. (1993).

No que tange ao Grupo La Tinta, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais baixa, da ordem de 0,7060, obtida em carbonatos da Formação Loma Negra é totalmente distinta daquelas registradas nos carbonatos proterozóicos do Brasil. É um valor concordante com carbonato Adrar (nível l6) da Mauritânia, cuja idade é estimada em torno de 880Ma. Esta baixa razão, atribuído por Veizer (1983) como reflexo de um evento mantélico nesta época, permite extrapolar a existência de um evento de caráter mundial. A possível idade de 880Ma para a Formação Loma Negra infelizmente ainda há de ser comprovada, pois as determinações Rb/Sr, cujas idades estão compreendidas entre 795 e 723 Ma foram obtidas em frações finas na sua totalidade, podendo ser relativos a eventos diagenéticos posteriores à sedimentação. As análises bioestratigráficas dos estromatólitos efetuados por Poiré (1987, 1989 e 1990) e uma isócrona Rb/Sr provisória obtida em argilito da Formação Cerro Negro que lhe sotopõe parecem suportar a possível idade próxima de 900Ma.

Para os demais carbonatos do Neoproterozóico na América do Sul são apenas disponíveis alguns estudos bioestratigráficos como na Formação Puncoviscana (Noroeste da Argentina) ou dados de isótopos estáveis de carbono e oxigênio tais como em carbonatos de Serras Chica de Zonda e Pié de Palo da Província de San Juan (Argentina). Estes dados, como aqueles obtidos em todas as unidades referidas acima, exibem valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ que, em princípio, não podem ser analisados em conjunto, pois podem refletir condições locais, variações ambientais, efeitos diagenéticos, já que se trata de isótopos ambientais. De todos os dados existentes, os resultados de $\delta^{13}\text{C}$ no Grupo Bambuí, que alcançam valores tão altos quanto + 16‰ (PDB), não se enquadram nos padrões mundiais conhecidos para o Vendiano. Propõem-se que um processo específico ou peculiar como fermentação seria a causa das altas razões anômalas.

Finalmente, dados de $\delta^{18}\text{O}$ combinados com $\delta^{13}\text{C}$ em carbonatos revelaram-se bastante úteis no controle de validades das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas para propósitos quimioestratigráficos. Este mesmo princípio mostrou-se inapropriado para dolomitos ou mesmo calcários dolomíticos por diversas causas, tais como processos de dolomitização, detritismo e baixos teores de estrôncio.

ABSTRACT

Direct age determinations obtained by Pb/Pb isotopic method and stratigraphic and environmental inferences based on stable isotope (C, O and Sr) data on Neoproterozoic carbonate rocks from South America, including the Bambuí and chronocorrelated Una Group, Corumbá Group, La Tinta Group and others are critically reviewed following approaches similar to those used by several authors.

The isochronic Pb/Pb ages on Bambuí Group carbonates cover a wide range, from 872 to 520Ma and reveal post-depositional effects associated to Brazilian tectogenic events (ca. 600-450Ma). Nevertheless these ages agree, within experimental errors, with Rb/Sr and K/Ar determinations performed on pelitic rocks and fine fractions (MG and BA), which are between 680 to 450Ma, showing also detritic or post-depositional effects. In the other carbonate bearing groups only a few K/Ar and Rb/Sr data are available, which permit some inferences that should be checked in the future. For example, the Salitre Formation of the Una Group studied by Macedo and Bonhomme (1982) revealed Rb/Sr age of $774 \pm 20\text{Ma}$ ($R_0 = 0.708$) for carbonate residues from Lages do Batata which shows that it is not correlatable to Bambuí Group, but is more compatible with the underlying Paranoá Group in the western border of the Bambuí basin whose Rb/Sr isochronic age on glauconites define a minimum deposition age of 720Ma. There is, however, a possibility that the 774Ma age is fictitious since some $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ determinations of around 0.70745 on Nova América, Jussara and Irecê limestone of the Salitre Formation agree with those established as 0.70740 ± 0.00005 for the Sete Lagoas and Lagoa do Jacaré Formations in Minas Gerais State. Thus, the Bambuí basin (MG) and the Lençóis basin of chronocorrelated Una Group (BA) were connected for a certain period. The above value of 0.70740 is compatible with the Vendian (610-570Ma), and an age of ca. 595Ma can be inferred from the secular variation curve proposed by Kaufman et al. (1993) for the interval range of 686-520Ma established by several Pb/Pb and Rb/Sr isochronic age determinations. Applying the same principle and assuming that the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios were not changed since deposition the supposedly Vendian Miaba, Vaza Barris Groups and the Araras Group of the Paraguai Belt are all correlatable with the São Francisco Supergroup (Bambuí + Una Group).

The Itapucumi (Paraguai) and Corumbá Groups whose $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios are ca. 0.7085 would be younger and their ages can be estimated as $560 \pm 10\text{Ma}$, a fact which is supported by the present of Ediacaran-grade fauna. This approach is not applicable to carbonates of the Caboclo Formation since the dolomites and dolomitic limestones are mostly secondary or detritic in origin and also have low Sr contents.

In contrast the Loma Negra Formation of la Tinta Group (Argentina) seems to be appreciably older than the Bambuí Group, because of its very low $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of 0.7060, which could indicate an age within 900-780Ma interval. This low ratio is close to that found in the I_6 level of the Adrar limestones of Mauritania (890-874Ma) deposited during the "Mantle" event defined by Veizer and others in 1983.

For the other possible Neoproterozoic carbonate only biostratigraphic studies are available for the Puncoviscana Formation in NW Argentina, while C and O stable isotope data are available for limestone from Sierra Chica de Zonda and Pié de Palo, both in San Juan Province (Argentina). These data, as well as others obtained for the above mentioned groups or formations exhibit $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values which reflect local conditions, environment

variations, diagenetic effects, etc., as would expected, since carbon and oxygen isotopes are environment "markers". Of all available data, only $\delta^{13}\text{C}$ results obtained on Bambuí Group limestones, whose values are high (up to 16‰) do not fit the global pattern known or suggested to the Vendian. Some specific or peculiar process such as fermentation could explain these anomalous values.

Additionally, $\delta^{13}\text{O}$ combined with $\delta^{13}\text{C}$ data on limestones proved to be a good control of the validity of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios obtained for chemostratigraphic purposes. The same was inappropriate for dolomites or even dolomitic limestones for a number of reasons, including the dolomitization processes, detritic effects, low strontium content, etc. that can change original $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios or reflect detritic higher values.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho pode ser considerado como tendo sido praticamente iniciado desde a implantação do Laboratório de Geocronologia junto ao Departamento de Geologia da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras (FFCL) da USP nos idos tempos de 1963, na Alameda Glette, nº 463. Por esta razão, os primeiros agradecimentos devem ser consignados aos mentores e responsáveis pela idéia de se implantar o primeiro laboratório de geocronologia da América do Sul.

Entre os mentores e responsáveis, na época, citaríamos:

- Prof. Dr. John H. Reynolds da Universidade de Califórnia, responsável pela instalação e obtenção do auxílio principal junto ao National Science Foundation (NSF) dos EUA;
- Prof. Dr. Viktor Leinz ("in memoriam"), Professor Catedrático e Chefe de Departamento de Geologia que propiciou todas as condições para a instalação dos inúmeros equipamentos, incluindo dois espectrômetros.
- Prof. Dr. Norman Herz, do mesmo departamento (Atualmente na Universidade da Georgia) pelos incentivos e ter convencido o Dr. Reynolds a instalar o laboratório em São Paulo e,
- Prof. Dr. Umberto Giuseppe Cordani, jovem instrutor, na época, da cadeira de Geologia Geral, que nos indicou aos Drs. Leinz e Reynolds para integrar o "staff" científico na fase inicial do laboratório.

A este "staff", imediatamente juntou-se, no ano seguinte, o geólogo Gilberto Amaral, com o qual elaboramos a primeira isócrona Rb/Sr no país utilizando o espectrômetro tipo Reynolds devidamente adaptado para análises isotópicas deste método. O trabalho intitulado "A Idade do Grupo Bambuí" (Amaral & Kawashita 1967), fornecendo uma idade estimada em cerca de 600Ma para esta cobertura é, até hoje, considerado como válido, atualmente com interpretação melhor caracterizada como sendo de episódio de caráter anquimetamórfico que afetou essas rochas sedimentares. Ao colega Gilberto Amaral, que desenvolveu seu trabalho de mestrado na área de Vazante, fico muito grato por esta circunstância e oportunidade, pois este trabalho não só nos entusiasmou mas, levou-nos a enveredar no caminho da datação de rochas sedimentares deste então. Pelo menos quatro teses e cerca de vinte trabalhos podem ser consignados a este tema.

O nosso interesse mais específico pela datação de rochas carbonáticas começou, na verdade, a partir de 1979, por estímulo e cessão de vários calcários por parte do então Professor na UFPe, atualmente um dos colegas do DGG, Prof. Dr. Benjamim Bley Brito Neves ao qual sou muito grato não só por isto, mas pela continuada ajuda e frutíferas discussões havidas sobre os grupos Bambuí e Una. Nestes dois últimos aspectos devo citar e agradecer, também, nominalmente a colega Profa. Dra. Marly Babinski do DGG.

Poderia prosseguir nesta senda, mas num trabalho que exigiu a participação de muitas pessoas durante pelo menos 2 dezenas de anos, fatalmente cometeria omissões imperdoáveis. Com esta justificativa e como que para homenagear as diversas pessoas que convivem conosco no Centro de Pesquisas Geocronológicas, nos últimos 20 anos, expresso os mais penhorados agradecimentos ao "staff" geral, cuja lista abaixo é resultante de um trabalho de compilação da Sra. Valéria Cristina de Souza Reis Santos, atual Secretária do CPGeo.

Ei-los:

Diretores/Vice-Diretores

- Prof. Dr. Umberto G. Cordani (Diretor: 1976 a 1980 e 1982 a 1986 / Vice Diretor: 1980 a 1982)
- Prof. Dr. Vicente A. V. Girardi (Vice Diretor: 1978 a 1980 e 1982 a 1986)
- Prof. Dr. Wilson Teixeira (Vice Diretor: 1986 a 1990 e Diretor: 1991 a 1995)
- Prof. Dr. Celso C.G. Tassinari (Diretor: desde 1995)
- Prof. Dr. Yociteru Hasui (Vice Diretor: 1976-1978)
- Prof. Dr. Miguel A. Stipp Basei (Vice Diretor: 1991 a 1996)

Coordenadores de Laboratórios

- Prof. Dr. Benjamim Bley de Brito Neves
- Prof. Dr. Oswaldo Siga Jr.
- Profa. Dra. Marly Babinski

"Staff" Técnico Científico

- Farmacobioquímica Helen Mayumi Sonoki (1972)
- Físico Kei Sato (1974)
- Matemática Ivone Keiko Sonoki (1975)
- Química Liliane Aparecida Petronilho (1984)
- Química Mercedes Diaz Vergara (1990-1993)

"Staff" Técnico

- Sr. Cláudio dos Santos
- Sr. José R. Medeiros ("in memorian")
- Srta. Margarida Martins
- Sr. José Elmano Gouveia
- Sr. Jorge de Almeida Gouveia
- Sr. Décio Duarte Rosas
- Sr. Artur Takashi Onoe
- Srta. Mitzi Sonoki
- Sr. Francisco Sarachini
- Sra. Elisa C. Lucena

"Staff" Administrativo

- Sr. Cláudio Comerlati - Assistente Técnico
- Sra. Valéria Cristina Souza Reis Santos - Secretária
- Srta. Vani Ribeiro Machado - Secretária
- Sra. Claudete Salinas
- Sra. Rosi C. Lemos - Secretária

- Sra. Maria Feliciano de Jesus - Roupeira

Ainda no âmbito da USP, especialmente do Instituto de Geociências, são também tantas as pessoas que devo agradecer que restringiremos apenas àquelas que participaram durante este ano com suas sugestões, ensinamentos, por cessão de trabalhos inéditos, amostras, etc. e que são:

- Prof. Dr. Ian MaReath - DGG
- Prof. Dr. Thomaz R. Fairchild - DPE
- Prof. Dr. Armando M. Coimbra - DPE
- Prof. Dr. Antonio C. R. Campos - DPE
- Prof. Dr. Daniel Atêncio - DMP
- Geólogo Paulo César Boggiani - Pós graduando IG/USP
- Victor Velasques Fernandez - Doutorando IG/USP
- Dr. Manuel S. D'Agrella Filho - Pesq. IAG/USP
- Físico Ralf Nickel - estagiário da Universidade de Heidelberg, Alemanha

"Staff" Técnico do IG/USP

- Srta. Karina Roberta Vancini - Impressão a laser
- Sr. Flávio Machado de Souza Carvalho - Difractometria
- Srta. Itacy Kröene - Desenho
- Sr. Francisco José Pinheiro de Almeida Filho - Desenhos
- Sra. Thelma M. Collaço Samara - Desenhos
- Sr. Dalton Machado da Silva, Sr Edmir de Oliveira e "staff" - encadernação e reproduções de figuras, tabelas, etc.

No país são inúmeras as pessoas que colaboraram de forma efetiva para a conclusão do presente trabalho. Com omissões e para não conotar alguma preferência iniciaria de nordeste para o sul do país os meus efusivos agradecimentos às seguintes pessoas:

- Prof. Dr. J. Raul Torquato (UFCE): pela cessão de vários trabalhos inéditos, estímulo e amizade.
- Profa. Dra. Maria Helena de Freitas Macedo: pelas facilidades concedidas para separações cronoestratigráficas de Rb e Sr em alguns calcários do Grupo Una, no novo Laboratório Intermediário da UFRN e pelo constante estímulo.
- Prof. Dr. J. Pedreira (CBPM): pela cessão de trabalhos e informações.
- Geólogo Marinho da Silva: pela cessão de várias amostras (via Dr. B.B.B. Neves)
- Prof. Dr. Aroldo Misi (UFBA): pela cessão de várias amostras (via Dr. B.B.B. Neves)
- Prof. Dr. Antonio Thomaz Filho (Petrobrás e UERJ): por tudo e em todos os aspectos desde 1973.
- Profa. Dra. Ana Maria P. Mizusaki: (Petrobrás e UFRGS): por ter colaborado de várias formas, envolvendo desde cessão de amostras, preparações de frações finas, bibliografias, etc.
- Prof. Dr. Eiichi Matsui (CENA - Piracicaba) e seu "staff": por inúmeras análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$.

- Prof. Dr. Enio Soliani Jr. e todo seu "staff" técnico e científico do DG/UFRGS pelas inúmeras separações químicas Rb/Sr processadas em seus laboratórios e por todos os aspectos já mencionados aqui.

No exterior são duas as Instituições envolvidas (UNLP e INGEIS) que colaboraram de forma decisiva para que fosse possível a coleta de amostras em Olavaria e Barker, como também pelas muitas análises químicas, difratometria, fluorescência de raios X e determinações de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$.

Da Universidade de La Plata com quem mantemos o convênio UNLP-USP agradecemos às seguintes pessoas:

- Prof. Dr. Carlos Cingolani (UNLP): pelo interesse, apoio, cessão de amostras e ter-nos apoiado e colaborado na primeira missão de coleta de amostras nas áreas de Olavaria e Barker em 1991.

- Prof. Dr. Ricardo Varela: pelo seu interesse e suporte às 3 missões de campo (1991-1994 e 1995) e sobretudo pela prestimosa colaboração nas separações cromatográficas de Sr de todas as amostras de carbonatos do Grupo La Tinta e cessão de inúmeros trabalhos pertinentes.

- Prof. Dr. Carlos G. Poiré: pela cessão dos carbonatos estudados em sua dissertação inédita e cessão de trabalhos de sua autoria ou não.

Com respeito ao Instituto de Geocronologia y Geologia Isotopica (INGEIS - Argentina), que consideramos como um laboratório co-irmão deveríamos adotar o mesmo procedimento que o CPGeo. Por não ter conhecido nominalmente a todos, que na história dessa Instituição chegou a contar com quase 60 pessoas entre pessoal científico, técnico e administrativo, agradeceríamos só a alguns nominalmente. Primeiramente, aos Drs. Enrique Linares e Carlos Latorre, Diretor e Vice-Diretor, respectivamente, desde o início da fundação (1971), os quais sempre não só "abriram" os inúmeros laboratórios à nossa disposição, como também colocaram a nossa disposição inúmeras pessoas do seu "staff" científico e técnico para a obtenção das análises. Os agradecimentos são igualmente extensivos a todo o pessoal administrativo entre as quais destacaríamos Suzana e Cecilia pelas inúmeras facilidades concedidas. Do quadro científico/técnico, destacaríamos:

- Dr. Hector Panarello - que como responsável pelo setor de isótopos estáveis e instáveis permitiu a obtenção de várias análises isotópicas de nosso interesse.

- Lic. Suzana Valencio - por inúmeras análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ e cessão de inúmeros dados inéditos em carbonatos do Grupo La Tinta.

- Lics. Adriana Ramos e C. Outes por várias análises de fluorescência de raios X.

- Lic. Margarita do Campo pelas determinações I_k em argilas de Cerro Negro.

- Aos licenciados Hector Ostera, Gustavo Galante, Roberto Cordero, Cristina de La Peña, Mariana, Corvalan, Barrionuevo, etc. pelas inúmeras atenções, facilidades, hospitalidade e, sobretudo, pela amizade.

Ainda no exterior, temos que consignar nossos sinceros agradecimentos ao:

- Dr. S.S. Iyer da Universidade de Calgary: pelas análises isotópicas ($\delta^{34}\text{S}$) do enxofre e frutíferos intercâmbios de idéias e dados referentes, principalmente, a isótopos de chumbo.

- Dr. Mebus A. Geyh de Niedersaschiches Landesamt für Bodenforschung: por sua intermediação, foram obtidas 10 análises isotópicas de Carbono e Oxigênio em carbonatos principalmente da Formação Cabloco.

Por último ficam os agradecimentos à família por compreender o que é a vida acadêmica e científica. Se de um lado somos gratificados cientificamente, por outro lado, a família é sujeita a sacrifícios e vicissitudes. Agradecimentos especiais são devidos à filha Marisa e extensivamente ao genro Renato que, por compreenderem melhor estas asperezas, ajudaram de forma despreendida em importantes fases deste trabalho.

É pouco, mas **MUITO OBRIGADO A TODOS**

Koji Kawashita

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O interesse para estudar carbonatos sob aspectos experimentais pode se dizer que começou a partir de 1950, quando McCrea lançou as raízes para estabelecimento de uma escala de paleotemperatura com base na composição isotópica do oxigênio apresentado no carbonato de cálcio precipitado em equilíbrio isotópico com a água. De uma forma geral, muitas das nossas idéias sobre a evolução do ambiente e da superfície terrestre provém de dados isotópicos, mineralógicos e químicos obtidos em carbonatos sedimentares. Os isótopos estáveis de carbono e oxigênio são considerados como ambientais, enquanto elementos traços como Pb e Sr podem constituir em importantes marcadores isotópicos. Neste particular, a constituição isotópica do Sr de carbonatos marinhos foi aventada no início da década de 1960, pelo grupo de geocronologia do Instituto de Tecnologia de Massachussets como uma possível ferramenta geocronológica, partindo do princípio de que a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ deveria ter crescido de forma contínua desde a existência de oceanos por contribuição de ^{87}Sr continental aos mesmos.

No caso do Pb, embora fosse bastante conhecida a elevada proporção de urânio em relação ao chumbo em ambiente marinho e por consequência nos sedimentos precipitados em tal ambiente, a sua utilização como um geocronômetro favorável é bem mais recente. O primeiro trabalho em carbonatos deve ser consignado ao Dr. Stefen Moorbath em 1988, quando apregooou a metodologia isotópica Pb/Pb como um método de datação direta em carbonatos. Esta possibilidade animou, a partir disto, ainda mais os geocronólogos e os isotopistas, pois as rochas carbonáticas e/ou carbonatos comparecem quase que sistematicamente em todas as bacias sedimentares desde cerca de 3,2Ga atrás. Assim, a partir de 1988, vários trabalhos bem sucedidos não só com esta técnica, mas também com a clássica e inexplorada metodologia isocrônica $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ têm sido apresentados.

Anteriormente razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas em carbonatos do Fanerozóico permitiram construir uma curva de variação secular com razoável precisão, permitindo, por exemplo, efetuar uma estratigrafia fina, ou seja, bastante precisa da ordem de $\pm 1\text{Ma}$, para uma grande parte do período Terciário. Esta abordagem passa a ser aplicada também com maior ênfase a partir de cerca de 1989 em carbonatos neoproterozóicos.

Evidentemente, estes trabalhos envolvendo todos estes isótopos, sejam radiogênicos, e também os estáveis, abrem perspectivas concretas para a sua utilização em carbonatos antigos do Precambriano em que há poucas possibilidades de uma correlação bioestratigráfica. Além da falta deste controle, é bom frisar também que quanto mais antigos forem os carbonatos, há maior probabilidade de terem sofrido eventos posteriores à sedimentação, mascarando assim ou abrindo os sistemas isotópicos. Há que ainda acrescentar a relativa facilidade de solubilização dos carbonatos e ainda a carência de conhecimentos seguros relativos à processos diagenéticos em carbonatos e suas

consequências no comportamento isotópico, geoquímico e petrológico de materiais geológicos.

A despeito destas restrições, mas na falta de outras alternativas melhores e também para consubstanciar várias determinações Rb/Sr e algumas K/Ar obtidas em rochas pelíticas, no presente trabalho abordaremos vários dados Pb/Pb, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtidos em carbonatos neoproterozóicos (1000 a ~550Ma) da América do Sul para tentar estabelecer as possíveis cronocorrelações e esboçar a evolução temporal das bacias. Muitos destes dados já foram publicados ou divulgados, porém parte continua inédita.

Os carbonatos neoproterozóicos acham-se distribuídos no Cráton do São Francisco, na Faixa Paraguai, na Província Buenos Aires e na Formação Puncoviscana (NW da Argentina) estendendo para a Bolívia, Paraguai e, provavelmente, até o Brasil (Faixa Paraguai em Mato Grosso).

CAPÍTULO II

ASPECTOS GEOQUÍMICOS E ISOTÓPICOS EM CARBONATOS MARINHOS E SULFATOS

2. 1. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

A existência de carbonatos marinhos desde o Arqueano pode-se constituir em uma das únicas alternativas para estabelecer uma correlação quimioestratigráfica através do estudo integrado da composição isotópica de elementos como Sr, C e Pb. A inexistência de fósseis índices no Arqueano e Proterozóico, em contraste com o Eon Fanerozóico, explica a existência de apenas uma subdivisão cronométrica. Se por outro lado existem fósseis, os mesmos não são amplamente reconhecidos ou aceitos como índice temporal preciso para tais bioestratigrafias como é o caso de estromatólitos. A exceção, anterior ao Fanerozóico, prende-se talvez, ao Neoproterozóico III, entre cerca de 600 e 550Ma. Esforços de estudos integrados através de projetos internacionais (International Geological Correlation Project 320: IGCP-320 - Neoproterozoic Events and Resources, 1991-1995, é um exemplo) ou não, à existência de faunas do tipo Ediacara ou semelhantes, secundados por outras ferramentas quimioestratigráficas e preservação de registros glaciais (como episódio glacial Varanger) estão ajudando a definir e compreender melhor este intervalo crítico na História da Terra.

Em períodos anteriores a 600Ma, não há outra alternativa senão a de recorrer aos métodos geocronológicos. As idades são estabelecidas através de determinações em rochas sedimentares ou minerais autigênicos contidos nos mesmos. Quando possível, são inferidas idades mínimas ou máximas por meio de determinações executadas respectivamente, em rochas ígneas intrusivas nas mesmas ou nas que servem como embasamento.

A datação de rochas sedimentares, especialmente pela metodologia isocrônica Rb/Sr, está razoavelmente bem estabelecida principalmente após trabalhos do Grupo de Strasburgo (Bonhomme & Clauer 1972; Clauer 1973; 1976) e de São Paulo (Cordani et al. 1978; 1985). A maior restrição repousa em saber se a uniformização isotópica, por mistura mecânica (Cordani et al. 1978) ou homogeneização isotópica por episódio diagenético, ocorreu logo após a sedimentação ou não. Na primeira hipótese a idade seria a da sedimentação ou muito próxima, enquanto que no último caso poderia ser bem posterior, podendo estar associado a superimposição de um episódio tectônico que pode ser de caráter apenas diagenético ou até metamórfico. Um trabalho recente desenvolvido por Mizusaki (1993), parece responder bem esta questão. Segundo este trabalho, a uniformização isotópica é favorecida precocemente quando os sedimentos são de origem marinha, ou melhor sob processo de halmirólise (Hummel 1922). Evidentemente, isto não é uma condição *sine qua non*, pois processos posteriores podem rejuvenescer a rocha, enquanto a presença de detritos podem, ao contrário, falsear a idade final aparente, obviamente maior do que a real.

A partir destas considerações existem, pois, critérios que podem orientar na interpretação das idades ditas radiométricas Rb/Sr obtidas. Quanto à metodologia K/Ar, esta é raramente utilizada, se bem que pode fornecer também idades reais ou relativas ao episódio, principalmente quando aplicadas em minerais como glauconita e illita. As illitas 2M,

em particular, podem fornecer idades concordantes com a obtida pela metodologia Rb/Sr Bonhomme (1987). As restrições surgem quando é uma mistura de politipos estruturais (2M, 1M, 1Md) em granulometrias distintas (e.g. Perry Jr. 1974; Clauer 1981; Mizusaki et al. 1990; Gorokhov et al. 1995). Illitas de granulometria menor podem apresentar idades sensivelmente menores do que as de granulometria maior devido a escape ou perda diferencial de argônio por difusão durante a eventos termiais ou diagenéticos tardios. Este fato pode explicar idades K/Ar serem quase que sistematicamente menores do que as obtidas por Rb/Sr (e.g., Hofmann et al. 1974) quando se utilizam estes minerais em frações fina ou argilosa ($< 2\mu$). Desta maneira, entendemos que a técnica K/Ar deve ser vista como complementar em estudos geocronológicos envolvendo rochas sedimentares precambrianas.

Além destas duas clássicas metodologias abordadas acima, a grande e bastante promissora alternativa na datação de sedimentos, constitui-se na datação direta de carbonatos pelas metodologias isocrônicas em rocha total Pb/Pb e Pb/U. Para a sua utilização e interpretação dos dados, no entanto, é preciso reconhecer os tipos adequados de carbonatos, os aspectos geoquímicos, transformações/alterações cristaloquímicas, processos diagenéticos e conseqüências, interações/alterações isotópicas com o ambiente de sedimentação, e fatores como biogeoquímicos e temperaturas envolvidas. Embora existam miríades de estudos estimados em 1500/ano (Morse & Mackenzie 1990, pg. 8) a respeito destes assuntos, muito pouco se conhece de concreto. A seguir, abordaremos rapidamente alguns destes aspectos.

2.2. CARBONATOS, SULFATOS E SULFETOS

Dentre os 30 minerais de carbonatos listados por Morse e Mackenzie (1990, pg.41) relacionamos apenas aqueles que poderiam suscitar considerações ou interesse dos geoisotopistas. Os 3 primeiros são polimorfos do CaCO_3 e conhecidos como ocorrentes nos sedimentos e organismos. A calcita, mineral romboédrico, é o mineral mais abundante e termodinamicamente estável (ver na Tab. 1).

O enxôfre na Terra pode ser encontrado na forma de sulfatos evaporíticos e oceânico, como sulfeto constituindo minérios e como enxôfre na crosta profunda. Sob a forma de sulfatos estima-se que existam $2,4 \cdot 10^{20}$ mols de enxôfre, principalmente como CaSO_4 (sendo que 17% do total nos oceanos), enquanto que sob a forma de enxôfre reduzido existam $2,9 \cdot 10^{20}$ mols de enxôfre, principalmente como pirita (FeS_2).

O enxôfre exogênico, da mesma forma que o carbono, constitui um ciclo, sendo que a composição isotópica ou $\delta^{34}\text{S}$ seria um reflexo de composição marinha em cada época, o que é inferido através de medidas em sulfatos evaporíticos. Por sua vez, mudanças no $\delta^{34}\text{S}$ marinho, indicaria variações em massas nas reservas de enxôfre reduzido e sulfato inorgânico oxidado que são as principais reservas no enxôfre sedimentar.

O sulfato reduzido a partir de sulfato por ação bacteriogênica acumula o isótopo mais leve (^{32}S) do enxôfre, deixando o sulfato residual mais enriquecido no ^{34}S . Em lagos estratificados no Ártico o SO_4^{2-} não reduzido chega a apresentar, por exemplo, $\delta^{34}\text{S}$ tão altos quanto +100‰ devido à redução preferencial de $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ (Jeffries & Krouse 1985). Este importante mecanismo de fracionamento isotópico existe, talvez, pelo menos desde o Meso Proterozóico ($< 1,6\text{Ga}$) sendo as curvas de variação secular para sulfatos e sulfetos mais ou

menos estabelecidas (e.g., Holser et al. 1988 e Hoss et al. 1995). As variações mais marcantes e melhor conhecidas ocorrem a partir do alvorecer e explosão da vida na Terra; a partir do Vendiano, conforme sugerido por Claypool et al. (1980). O $\delta^{34}\text{S}$ nos sulfatos que foi em torno de aproximadamente entre +10 e 25‰, provavelmente, durante todo o Proterozóico, ascende a valores tão altos quanto +35‰ no Cambriano, e a partir daí decresce com alguns altos e baixos durante o Fanerozóico. O valor atual é bastante homogêneo, em torno de +20‰, relativo à troilita de Canyon Diablo (CDT) conforme Sasaki (1972). Os sulfetos sedimentares de redução são em geral da ordem de 30 a 40‰ mais leves que os sulfatos sedimentares dos quais são originários (Holser et al. 1988).

Tab. 1 - Principais tipos de carbonatos

Mineral/ Composto	Fórmula	Peso molecular	densidade	ΔG_{1298} (J/mol)	Sistema	Solubilidade	
						água fria	água quente
Calcita	CaCO_3	100,09	2,71	-11288423	Trigonal	1,42ng (25°C)	1,88mg(75°C)
Aragonita	CaCO_3	100,09	2,93	-11277933	Ortorrômico	1,53ng (25°C)	1,91mg(75°C)
Vaterita	CaCO_3	100,09	2,54	-11255403	Hexagonal	≈ 5mg	
Magnesita	MgCO_3	84,32	2,96	-17237463	Trigonal	10,6g	
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	184,40	2,87	-21616723	Trigonal	32,0mg(18°C)	

A aragonita, de forma ortorrômica, é também abundante e cerca de 5% mais solúvel que a calcita. As aragonitas são encontradas em depósitos calcáreos modernos na forma de "esqueletos" ou cimentos, sendo virtualmente ausentes em carbonatos paleozóicos ou mais antigos.

A vaterita, o terceiro polimorfo, é um mineral metaestável e praticamente desconhecido devido a sua raridade na natureza, embora possa ser produzido facilmente sob condições laboratoriais. É cerca de 3,7 vezes mais solúvel do que a calcita e 2,5 vezes mais que a aragonita.

Um dos importantes subgrupos de minerais de carbonato de cálcio são as calcitas magnesianas. Constituem componentes comuns em sedimentos marinhos de águas rasas e são derivados de carapaças de organismos e por precipitação direta de cimentos marinhos. A solubilidade é fortemente influenciada pelo teor de magnésio. Na água do mar, a calcita magnesiana biogênica, contendo 11% (mol) de MgCO_3 pode apresentar a mesma solubilidade que a da aragonita.

Dolomita é um dos minerais mais abundantes em rochas sedimentares, mas mesmo após dezenas de anos de estudos, o mecanismo de formação deste mineral ainda permanece controverso, e as propriedades sob as condições de superfície terrestre são bem menos conhecidas do que a maioria dos outros carbonatos. A razão primária das dificuldades parece residir na sua estrutura bem ordenada e complexa.

Entre outras fases carbonatadas, cabe aqui algumas apreciações sobre carbonato de magnésio. Este carbonato apresenta muitos problemas na geoquímica sedimentar devido à sua tendência de formar uma variedade de hidratos. A magnesita não pode se formar diretamente de solução aquosa e em condições mais ou menos próximas da superfície terrestre, formando-se variedades de hidratos e hidróxidos de carbonato de magnésio. Nos

sedimentos, estes minerais são encontrados em pequena quantidade e geralmente refletem condições evaporíticas.

2.3. DEPOSIÇÃO/ACUMULAÇÃO DE CARBONATOS OCEÂNICOS

Processos responsáveis pela distribuição de CO₂ e acumulação de carbonato de cálcio no mar estão entre os mais intensamente estudados em ciências da Terra. Constituem um campo intrincado de estudos interdisciplinares que envolvem aspectos químicos, biológicos, físicos, terrestres, além da atmosfera e oceano.

A natureza e deposição de carbonatos em sedimentos marinhos varia conforme a profundidade, ou seja, referem-se aos ambientes de águas rasas (dezenas a centenas de metros) ou águas profundas (ordem de quilômetros). Os sedimentos carbonatados de água rasa são constituídos por uma grande variedade de grãos aloquímicos ou partículas carbonáticas dos mais variados tamanhos. Entre os principais tipos de grãos aloquímicos que constituem o arcabouço das rochas carbonáticas, estão pelóides, intraclastos, oólitos, oóides e bioclastos, cujas descrições e exemplos podem ser vistos, por exemplo, em Nobre-Lopes (1995). Estas partículas são originadas tanto por processos bióticos como abióticos. Entretanto, em uma escala global, os sedimentos modernos são dominados por partículas de origem "esquelética", ou seja, de partes duras como carapaças e foraminíferos, pterópodos, conchas de moluscos (i.e., ostracóides) e as quais são dominadas por aragonita (mais de 50%) e calcita rica em magnésio, sendo rara a existência de dolomita. A heterogeneidade, decorre da possibilidade de menor dissolução das partículas até atingir o fundo, aliado ao fato de as águas marinhas mais superficiais serem supersaturadas tanto com respeito à calcita (tipicamente mais de 6 vezes) como com respeito à aragonita (mais de 4 vezes). Além das componentes biomineralógicas e siliciclásticas, os sedimentos carbonatados modernos contêm também uma assembléia de carbonatos composicionalmente complexos e metaestáveis, precipitados inorganicamente como oóides, cimentos e lamas "aciculares".

O Ca²⁺ de precipitações provém tanto de rios como através de reações entre basalto submarino com a água oceânica. A reação global para precipitação é expressa abaixo:

Nesta reação, o CO₂ deve retornar ao sistema oceano-atmosfera. É possível, entretanto, que a precipitação de CaCO₃ esteja intimamente ligada ao metabolismo orgânico (Smith 1985), ao passo que o escape de CO₂ dos oceanos, antes da geração de CO₂ de origem antropogênica, seja relacionada à oxidação orgânica.

Os sedimentos pelágicos, ao contrário dos de água rasa são muito mais homogêneos. No caso de partícula, conforme modelo de Honjo (1976), apenas os agregados de coprólitos por zooplanktons e encapsuladas como pelotas fecais que não chegam a solubilizar, mesmo abaixo do nível de saturação da calcita (CSD), é que se depositam juntamente com precipitado inorgânico e material siliciclástico. No que respeita aos foraminíferos e carbonatos, Thunell & Honjo (1981) com base em extensos estudos desenvolvidos nos oceanos Pacífico tropical e Atlântico Central, notaram diminuição de foraminíferos e carbonatos com a profundidade. Notaram ainda que foraminíferos com

diâmetros menores do que 150 μm dissolvem rapidamente, sugerindo que o tempo de residência dos mesmos no fundo oceânico seja extremamente curto.

A dissolução de pterópodos e sedimentação da aragonita foi estudada respectivamente por Byrne et al. (1984) e Betzer et al. (1984). No caso dos pterópodos foi encontrada uma considerável variação na dissolução para diferentes espécies. Velocidades de dissolução para diferentes tipos de carbonatos biogênicos, podem ser vistos em Walter (1985).

Berner (1977) foi um dos primeiros a enfatizar a importância da sedimentação da aragonita pelágica nos sedimentos carbonatados oceânicos. Ele estimou que cerca de 50% de CaCO_3 gerado pelos organismos pelágicos seriam aragonita, principalmente devida a carapaça de pterópodos que pelo seu tamanho maior, chegaria ao fundo antes de se dissolver completamente. Num estudo mais recente Berner e Honjo (1981) estimam em apenas 12% a quantidade de aragonita precipitada.

Estima-se que $18 \cdot 10^{12}$ mols de Ca^{2+} e Mg^{2+} acumulam anualmente como carbonatos, principalmente na forma de precipitados biológicos. Destes, cerca de $6 \cdot 10^{12}$ são depositados como carbonato de cálcio e magnésio em áreas de água rasa, enquanto que o restante como lama calcária em ambiente pelágico. Os $12 \cdot 10^{12}$ mols de carbonatos acumulados anualmente nos mares profundos representam cerca de 17% da taxa de produção de carbonato que é estimada em cerca de $72 \cdot 10^{12}$ mols para a zona fótica de oceanos abertos.

A distribuição percentual de CaCO_3 em sedimentos superficiais do Oceano Atlântico é muito variável. É nos altos topográficos, especialmente junto a cadeias dorsais oceânicas e em suas proximidades que se encontram as maiores concentrações de CaCO_3 . Nestes locais, onde a elevação geral está acima da CCD (Calcium Carbonate Compensation Depth) explica-se a peculiar distribuição ao longo da bacia Atlântica. Um outro aspecto marcante é o lento decréscimo de carbonato para profundidades até cerca de 4 a 5 quilômetros, seguido de um declínio mais rápido para profundidades maiores. Valores fora do padrão esperado seriam explicáveis por diluição maior de materiais terrígenos como na região de Açores, maior produtividade associada à corrente oceânica (e.g. corrente do Golfo), ressurgência na África Ocidental ou diluição por sílica orgânica no Atlântico Sul, próximo à Antártida.

Durante o Fanerozóico, certamente, o processo biogênico governou de forma preponderante nos diversos locais a quantidade de carbonato acumulado. Composições e percentagens das fases dolomíticas, calcíticas e aragoníticas de sedimentos rasos certamente variaram também durante o Fanerozóico, devido à diversificação biológica e mudanças nas proporções de precipitados abióticos e bióticos durante este Eon. Em contraste, para a maior parte do Precambriano, os precipitados de carbonato teriam sido mais provavelmente de origem abiótica. Os processos seriam mais físico-químicos que bioquímicos. Talvez a precipitação fosse influenciada por processos biológicos, mas certamente não foram por organismos "esqueletais". Assim os materiais de partida para cimentação e diagênese foram diferentes na composição e morfologia das partículas.

No trabalho de Ronov (1964) é ilustrada a percentagem em volume das rochas sedimentares em função da idade. Entre os vários comentários que poderiam ser abordados

restringiremos aos referentes a carbonatos e evaporitos. Os evaporitos que constituem a menor parcela juntamente com as extrusivas continentais registram um crescimento monotônico desde cerca de 3Ga atrás, enquanto que calcários e dolomitos apresentam um padrão de variação mais ou menos semelhante. Nota-se um crescimento mais ou menos contínuo entre cerca de 3Ga até cerca de 1,0Ga, seguindo-se um pronunciado aumento na participação dos dois carbonatos, atingindo um clímax durante o período Carbonífero, quando chega a quase 50% do total das rochas sedimentares. As diferenças marcantes ocorrem a partir do Carbonífero. O maior contraste reside no contínuo decréscimo na participação dos dolomitos em relação a todos os demais materiais, com exceção das grauvacas, que cresceram ou, ao menos, mantiveram-se mais ou menos constante como no caso dos calcários. Aqui está um dos "problemas da dolomita". O problema reside na pequena participação deste mineral nos sedimentos modernos marinhos; ao contrário, de certa forma, das aragonitas com maior abundância atualmente, conforme já mencionado. Questões como: se a dolomita formou-se diretamente no meio marinho, quais as condições para a formação da dolomita e muitos outros aspectos são tratados como tópicos ou até existem livros inteiramente dedicados a este assunto (e.g. Zenger et al. 1980; Zenger & Mazzullo 1982)

Estudos experimentais, devido à menor reatividade das dolomitas e envolvimento de sistemas naturais complexos, têm conduzido a interpretações múltiplas ou dúbias. Em todos os modelos de dolomitização, o aspecto crítico tem sido o "volume" ou quantidade de magnésio envolvido ou requerido no processo. Se observarmos que as concentrações de Mg^{2+} , dissolvido na água meteórica e na maioria das salmouras subsuperficiais, são relativamente baixas, nós somos induzidos à idéia de que deve haver envolvimento de água marinha ou mistura da mesma com água subterrânea no processo de dolomitização.

Por fim, um último comentário é relativo à importância da relação Mg para Ca e ordenamento estrutural. Embora a influência do desordenamento e desvios da razão ideal 1:1 não tenham sido precisamente determinados, estes podem ser relativamente grandes (e.g., Carpenter 1980; Oomori et al. 1988). Como uma dolomita não ideal é metaestável, a mesma pode sofrer sucessivas recristalizações até a estabilização final, o que propiciaria abertura do sistema. Tal fato implicaria em alterações no teor de certos elementos traços e nas composições isotópicas do carbono e oxigênio. Alguns estudos neste campo serão abordados mais adiante.

2.3.1 - Cimentação e Diagênese

São geralmente chamados cimentos os precipitados de carbonato primário em sedimentos marinhos. A cimentação e sobrecrecimento constituem o início do processo de litificação. Por este processo, que marcaria o estágio diagenético inicial, a porosidade, a permeabilidade, a composição e "fábrica" podem ser modificadas. Evidências podem ser encontradas em sedimentos carbonatados antigos e soterrados à grande profundidade.

Os cimentos de carbonatos em sedimentos calcários caem em um dos 3 grupos maiores segundo Morse & Mackenzie (1990, pg. 318):

- 1 - ocorrem em vazios de carbonatos biogênicos como em recifes de corais onde prepondera;
- 2 - como parte externa de partículas de carbonato formando pelotas endurecidas, grapestones, crostas, beachrocks etc.

3 - como cimento micrítico associado com algas perfurantes.

Ainda segundo os mesmos autores acima, a precipitação de carbonato de cálcio pode ser inferida através de:

- 1 - decréscimo de cálcio dissolvido por água em poros;
- 2 - redução de sulfato resultando na produção de alcalinidade
- 3 - oxidação de matéria orgânica e de metano.

Como diagênese pode ser entendido todo o processo que ocorre após a deposição, incluindo dissolução e reações de precipitação, abrasão e transporte, ingestão e escavação por organismos, etc. Conseqüentemente minerais de carbonatos podem sofrer diversos processos até o soterramento permanente, mas mesmo assim, a diagênese pode continuar por toda a existência face à maior solubilidade dos carbonatos em relação aos silicatos e também às instabilidades estruturais.

No processo de diagênese podem concorrer uma miríade de reações químicas e "caminhos de reações" (reaction pathway), cujo produto final é um sistema de energia livre mais baixo e entropia mais elevada (Morse & Casey 1988).

Um dos processos mais importantes que ocorrem nos carbonatos subsuperficiais é a compactação e diagênese decorrente de soluções compressivas ("pressure solutions"). Segundo Thomson (1862) e Sorby (1863) as soluções compressivas são resultantes de reações químicas por pressão litostática do que propriamente hidrostáticas. Podem causar alterações estruturais significativas nas rochas carbonáticas, em escala megascópica a microscópica. Inclusive para Wanless (1979), as soluções compressivas teriam um importante papel no processo de dolomitização subsuperficial.

A diagênese inclui também transformações de uma fase para outra, isto é., "recristalizações" por processos de microdissolução-precipitação. A transformação da calcita para dolomita em que o processo fundamental consiste na substituição de cálcio por magnésio e o processo conhecido como neoformismo, cujo exemplo mais típico é a aragonita transformar-se em calcita, um mineral mais estável e menos solúvel. Estas transformações podem ocorrer na presença de fluidos de natureza diversa (intersticial, conata, meteórica etc.) por ação de pressão e/ou temperatura, ou até em condições superficiais. Em um sentido amplo, as transformações envolveriam também processos em que minerais de carbonato são lixiviados da massa sedimentar (Morse & Mackenzie, 1990 pg. 249)

Cabe aqui relatar uma série de observações descritas por Malone et al. (1989) (in: Morse & Mackenzie, pg. 409) ao estudar carbonatos do Arquipélago de Maldivas, no Oceano Índico. Os carbonatos de água rasa são caracterizados por altas concentrações de Sr e Na, sendo visível a perda destes elementos a partir do nível abaixo de 260 metros. O decréscimo monotônico em Sr e Na nos carbonatos seria assim uma boa evidência de processo diagênético por soterramento. Em termos de idades inferidas observou-se ainda que:

- a - em 1,1Ma, calcitas com alto teor de magnésio desaparecem dos sedimentos, provavelmente por conversão para calcita com baixo teor de magnésio;
- b - maior parte da aragonita foi convertida para calcita com baixo teor de magnésio em cerca de 2,5 Ma, sendo completa esta conversão no sedimento após cerca de 5,5 Ma.
- c - após a estabilização da maior parte da aragonita para calcita, camadas discretas de greda ("chalk") e também como nódulos, tornam-se abundantes em aproximadamente 3Ma (a ~ 100m), sendo também observável celestita em cerca de 3,4Ma.

Um outro relato interessante é aquele de Renard (1972) ao estudar carbonatos de l'Oise na França ao curso de uma evolução diagenética. Conforme esquema do próprio Renard (Fig. 1), o teor de Sr revelaria um bom testemunho de história sedimentar. A anticorrelação observada entre Sr e Mg no processo de dolomitização seria consequência de incompatibilidade entre estes elementos conforme Siegel (1961) e Walls (1973).

Fig. 1 - Comportamento geoquímico do Estrôncio durante a evolução diagenética dos carbonatos (Renard, 1972).

A autigênese ou neoformação de minerais, bem como a "recristalização" podem conduzir a mudanças na habilidade dos sedimentos transmitirem fluídos devido a mudanças na porosidade e permeabilidade durante a diagênese. Obviamente estas últimas mudanças, observadas as distribuições no tempo e no espaço, são importantes nos estudos envolvendo geração de gás, migração e trapeamento de petróleo (e.g., Moore 1989). A decomposição da matéria orgânica a temperaturas maiores do que 80°C produz significativas quantidades de ácidos orgânicos que podem ser muito efetivos na dissolução de carbonatos (Meshri 1986). A redução termoquímica do sulfato pode ocorrer a temperaturas maiores, entre 80 a 150°C. O sulfato é reduzido a H₂S, HS⁻, S²⁻ e enxofre natural, enquanto compostos orgânicos são oxidados, transformando em betume e variedades de carbono inorgânico (Heydari & Moore 1989; Machel 1989).

De uma forma geral, com aumento do soterramento ocorre a quebra e reorientação dos grãos com redução de porosidade intergranular. Com algumas centenas de metros de soterramento (Czerniakowski et al. 1984) os sedimentos adquirem um grau de consolidação tal que as soluções compressivas podem chegar a atuar de forma efetiva ao nível dos contatos intergranulares. Eventualmente, a greda pode ser convertida em calcário exibindo interpenetração granular e soldagem além de cimento calcítico de sobrecrecimento e em mosaico intersticial (Fischer et al. 1967).

Resumindo, em uma diagênese progressiva seria observada a seguinte sequência: lama carbonatada → greda → calcário, culminando em mármore como prosseguimento, porém, no domínio do metamorfismo.

Carbonatos depositados em mares profundos não são geralmente submetidos a pressões e temperaturas muito altas. Como exceção citaríamos a parte basal de algumas sequências de calcários que estiveram em contato com soluções hidrotermais. Em ambiente continental e de águas rasas as condições diagenéticas para carbonatos podem ser mais variadas. Sequências de carbonatos cratônicos podem sofrer efeitos de cargas que raramente excederão 3 a 4 Km de profundidade, e pressões e temperaturas máximas de 1Kb e 100°C respectivamente.

Nas zonas de subducção, margens passivas e em áreas de colisão continente vs. continente, carbonatos podem ser soterrados a profundidades que podem exceder 10Km e pressões e temperaturas podendo chegar a cerca de 3Kb e 250°C. Os depósitos carbonáticos de plataforma epicontinental seriam caracterizados por soterramento rápido, da ordem de 10Km ou mais e em um tempo da ordem de 50 a 200Ma. Em contraste, os de plataforma intracratônica seriam submetidos a gradientes de P e T normais, sendo lento o soterramento (≤ 4 Km) e em intervalo de tempo de 100 a 300Ma. Os processos diagenéticos decorrentes de soterramento profundo podem afetar os depósitos de plataforma epicontinental, enquanto aqueles depositados em bacia intracratônica imunes à ação tectônica, seriam sujeitos a processos diagenéticos a P e T menores.

2.4 - Isótopos de Carbono, Oxigênio e Enxofre

2.4.1 - Mecanismos de fracionamento isotópico

Desde a idéia inicial proposta por Urey (1947) e trabalhos experimentais desenvolvidos por McCrea (1950) de utilizar a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ou fracionamento observado no oxigênio em carbonatos como "escala de temperatura", um considerável número de trabalhos tem sido desenvolvido até hoje. No caso do carbono, este primeiramente foi empregado para tentar discriminar carbono biogênico de abiótico, enquanto que os isótopos de oxigênio para determinação de paleotemperatura.

Desde a origem da vida no planeta o carbono tem sido soterrado principalmente na forma de minerais carbonáticos juntamente com os sedimentos ou como carbono biogênico constituindo a matéria orgânica. As razões isotópicas de carbono, tanto quanto o de oxigênio, estão relacionados aos ciclos geoquímicos globais envolvendo estes elementos, os quais estão intimamente ligados às mudanças ocorridas durante o tempo geológico e nas quais incluiríamos a temperatura, a atmosfera, a evolução biológica, etc.

São três os mecanismos principais de fracionamento isotópico:

- efeito devido a reações de troca isotópica;
- efeito cinético e
- efeito vital

O primeiro efeito inclui diferentes mecanismos. Basicamente é um processo que não envolve mudanças no sistema químico, mas reflete mudanças na distribuição dos isótopos entre as substâncias reagentes, entre diferentes fases ou entre moléculas individuais. Constitue-se em um caso especial de reação de equilíbrio químico, podendo ser escrito genericamente conforme abaixo:

onde A e B são espécies químicas que podem conter tanto a molécula leve 1 ou pesada 2.

Trata-se de uma reação bidirecional ou reversível em que um isótopo leve pode trocar de posição com outro mais pesado entre as espécies moleculares A e B. A uma dada temperatura estabelece-se o equilíbrio, ou seja, é registrado um fracionamento isotópico α onde as composições isotópicas nas espécies A e B são diferentes, porém definidas.

O fator de fracionamento é definido como razão isotópica observada no composto A dividida pela observada no composto B, ou seja:

$$\alpha_{A/B} = R_A/R_B$$

Um segundo conjunto de fenômenos responsáveis por fracionamento isotópico na natureza pode ser consignada a efeitos chamados cinéticos. O fracionamento ocorre quando a velocidade de reação química é sensível à massa atômica em uma posição particular de uma das espécies ou compostos reagentes. A este efeito podem ser atribuídos fracionamentos verificados e que fogem à interpretação quando se recorre a simples processo de equilíbrio nas reações. Fundamentos e teorias sobre efeitos cinéticos e fracionamentos isotópicos são tratadas por exemplo por Bigeleisen & Wolfsberg (1958) e Melander & Saunders (1980).

Nas reações químicas unidirecionais é uma regra geral observar enriquecimento do isótopo mais leve nos produtos de reação final devido a efeitos cinéticos. O fracionamento observado quando se trata de duas reações competitivas com velocidades v_1 e v_2 distintas de reações pode ser expressa diretamente nestes casos como função de v_1/v_2 .

Como efeitos vitais, qualificamos os fracionamentos por ação vital ou influência de organismos. É de longa data o conhecimento dos organismos concentrarem isótopos mais leves em relação ao seu ambiente. Varia muito com o tipo de organismo e, dentro do próprio indivíduo está sujeito a vários mecanismos de reação, como os dois já citados além de outros processos como fotossíntese e difusão.

Outros mecanismos importantes que promovem fracionamento na natureza ocorrem através dos processos de evaporação-condensação e difusão. Na evaporação os isótopos ou espécies leves passam preferencialmente para o estado gasoso deixando os

resíduos mais pesados, enquanto que na condensação os mais pesados são favorecidos no processo. O processo de difusão é um dos princípios mais conhecidos em laboratórios para a separação de isótopos na forma de gases. No processo de difusão de gases através de membranas porosas, por exemplo, os isótopos ou compostos moleculares mais leves são mais móveis difundindo, por essa razão, de forma preferencial em relação aos mais pesados. No processo de fotossíntese, em que há fluxo de CO_2 e O_2 , pode ocorrer fenômeno desta natureza, conforme descrito por O'Leary (1981).

2.4.2.- Carbono

O oceano por conter 90% do carbono intercambiável na natureza, contra 8% da biosfera, sendo o maior regulador, a longo termo, de concentração de CO_2 atmosférico. A composição isotópica do carbono está registrada nas rochas carbonáticas e na matéria orgânica. Cada época deste registro é basicamente resultado final dos diversos efeitos fracionadores ocorridos entre os reservatórios superficiais (atmosfera, biosfera, hidrosfera e sedimentos inconsolidados) e internos da Terra (rochas sedimentares e manto) cujos valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ são aqueles correntemente observados hoje (Schidlowski et al. 1983). Como exemplo, o carbono dito interno de $\delta = -5\text{‰}$, em média, é injetado na atmosfera e hidrosfera através de fenômenos vulcânicos ou em consequência de intemperismo e metamorfismo. A composição isotópica do Carbono em carbonato precipitado ($\delta^{13}\text{C} \sim 0$) é bastante distinta do carbono orgânico (-20 a -34‰) que apresenta um valor médio da ordem de -27‰. Tal fato deve ser atribuído à fotossíntese executada pelos organismos autótrofos que assimilam CO_2 ou HCO_3^- com carbono mais leve. Disto resulta em carbono orgânico de $\delta^{13}\text{C} \cong -20\text{‰}$ em relação à atmosfera, enquanto o carbonato inorgânico precipitado é mais pesado, da ordem de $\delta^{13}\text{C} = 0 \pm 3\text{‰}$. Este valor de cerca de 0‰ para o carbono dissolvido no oceano corresponde a um estado estacionário para a razão de retirada de $C_{\text{org}}/C_{\text{carbonato}}$ na proporção de 1:4, conforme é observado atualmente. Valores bastante altos em $\delta^{13}\text{C}$ nos calcários de uma dada idade podem ser reflexos de um aumento na retirada (soterramento) de carbono orgânico em relação a do carbonato. Reciprocamente, valores negativos seriam indicativos de decréscimo no soterramento de carbono orgânico.

Valores anômalos, bastante altos até um máximo de 4,52‰ em $\delta^{13}\text{C}$, como documentados em carbonatos cretácicos (Albiano) e jurássicos (Toarciano) (e.g. Scholle & Arthur 1980; Jenkins & Clayton 1986) são atribuídos a taxas não usuais de soterramento de carbono orgânico. Tais períodos são chamados de eventos oceânicos anóxicos. Se estes eventos teriam sido de caráter mundial ou local é objeto de muitos debates. Galimov (1975), por exemplo, associa estes períodos às principais orogêneses mundial. Embora haja uma certa sincronia, a questão permanece aberta desde então.

Durante a década de 60, entre vários trabalhos envolvendo determinações de $\delta^{13}\text{C}$ em carbonatos fanerozóicos, temos que destacar o trabalho de Keith & Weber (1964) que discrimina os de ambiente marinho e continental. Em um trabalho mais recente, Veizer et al. (1980) propõe uma curva de variação para o carbono correlacionada com a do enxofre ($\delta^{34}\text{S}$), atribuindo as variações de $\delta^{13}\text{C}$ a um relacionamento com a composição do bicarbonato dissolvido no mar em cada época.

Entretanto, reações diagenéticas durante o soterramento e maturação de matérias orgânicas podem mudar a composição isotópica inicial em vários ‰, o que complicaria a

utilização de carbono orgânico para estudos do tipo variação secular. Melhor confiança nos resultados é obtida se analisarmos tanto carbonatos como o carbono orgânico associado, conforme sugere Knoll et al. (1986). Durante o Eon Fanerozóico há que ainda ressaltar que a atividade fotossintética pode ter também induzido mudanças seculares no sistema. Quanto maior a quantidade de CO₂ acumulada na atmosfera, mais positiva em termos de $\delta^{13}\text{C}$ seria o carbono oceânico. Um decréscimo em atividade fotossintética levaria, naturalmente, para valores mais negativos. As excursões positivas ou negativas das curvas de variação secular seriam moduladas, assim, preponderadamente por maior ou menor extração de carbono orgânico e à atividade fotossintética.

Trabalhos deste jaez passam a ser também aplicados a carbonatos do Neoproterozóico a partir da década de 80. Assim padrões de variações semelhantes aos verificados no Fanerozóico foram observados em seqüências Proterozóicas da Groelandia Oriental (Knoll et al 1986), no Marrocos (Tucker 1986), China (Wang 1987), Himalaia (Aharon 1987) e na Namíbia (Kaufman et al 1991).

Após todos estes trabalhos, os objetivos maiores estão sendo concentrados na elaboração de uma curva de variação secular para o Neoproterozóico, ou ao menos para Vendiano. Mas, conforme observa Kaufman et al. (1992), a dificuldade de estabelecer correlação entre as unidades neoproterozóicas e fato de algumas excursões, sejam positivas ou negativas, serem mais reflexos de condições ambientais locais do que de caráter global, tomam difícil o estabelecimento de tal curva.

2.4.3. - Oxigênio

O oxigênio por ser um elemento participante na litosfera (46%), hidrosfera (86%) e atmosfera (23% em peso) é o elemento mais importante e vital na natureza. Muito provavelmente o oxigênio deve ter sofrido também variação de natureza secular como é verificado de forma mais fidedigna com o carbono.

Em vista de que o presente trabalho visa apenas carbonatos, procuraremos abordar algumas considerações aplicativas nestes materiais. Uma das aplicações mais importantes dos isótopos de oxigênio em carbonatos é, sem dúvida, a sua utilização como um paleotermômetro. A idéia básica proposta por Urey (1947) baseia-se na já conhecida reação de troca isotópica que é estabelecida entre a água e carbonato de cálcio dissolvido, a qual pode ser expressa de forma simplificada conforme:

Nesta reação de troca, que é reversível, o ^{18}O da água troca de posição com ^{16}O do carbonato de cálcio ou ^{18}O do carbonato de cálcio troca de posição com ^{16}O da água. A uma dada temperatura, estatisticamente, estabelece-se um equilíbrio, ou seja, o carbonato de cálcio adquire uma razão isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ bem definida e maior quando comparada com a que é observada na água. O fator de fracionamento isotópico devido a troca de ^{18}O e ^{16}O entre CaCO₃ e H₂O é expresso segundo:

$$\alpha_{\text{CaCO}_3/\text{H}_2\text{O}} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CaCO}_3}/(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0286 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

Este fator α , conforme experiências de McCrea (1950) varia em função da temperatura sendo, por exemplo, de 1,0286 a 25°C, ou seja, a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ no carbonato precipitado a esta temperatura é cerca de 2,86% maior do que na água (oceânica ou não) com a qual se estabeleceu a reação de equilíbrio. A temperatura poderia ser assim calculada em função de α ou a partir das composições isotópicas observadas no CaCO_3 e H_2O .

Na prática não se utiliza α , mas diferenças por mil, ou abreviadamente $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$, de razão isotópica observada no CaCO_3 em relação a um padrão internacionalmente aceito. No caso do oxigênio o padrão internacional de referência mais utilizado é o SMOW (Standard Mean Ocean Water, Craig 1961) ou V. SMOW, uma amostra de referência de composição similar à de Craig, distribuída pela Agência Internacional de Energia Atômica (Viena). Um outro padrão, bastante utilizado até hoje, é a Belemnite da Formação Pee Dee, conhecida abreviadamente como PDB. As equações de conversão de um padrão para outro são:

$$\delta_{\text{SMOW}} = 1,0086 \delta_{\text{PDB}} + 30,86 \text{ ‰}$$

$$\delta_{\text{PDB}} = 0,97006 \delta_{\text{SMOW}} - 29,94 \text{ ‰}$$

Em função desta notação, Epstein et al (1953) propõem a seguinte equação de paleotemperatura válida para calcitas ou aragonitas precipitadas em equilíbrio isotópico com a água:

$$\theta (^{\circ}\text{C}) = 16,9 - 4,2\Delta + 0,13\Delta^2$$

$$\text{onde } \Delta = (\delta_{\text{c}} - \delta_{\text{w}})$$

com δ_{c} e δ_{w} , respectivamente diferença ‰ do carbonatos em relação ao padrão PDB e da água relativa ao SMOW (Arthur et al. 1983).

O valor de δ_{w} no oceano atual é tomado como sendo igual ao zero em relação ao SMOW, sendo uma ainda incógnita o dos paleoceanos. Esta é uma das restrições da paleotemperatura, sem levar em conta as possíveis alterações ocorridas na composição original do CaCO_3 e efeitos metabólicos ocorridos durante a precipitação. Apesar destas três restrições, temperaturas de paleoceanos, até cerca de 100Ma, têm sido determinados (e.g., Savin 1977).

De uma forma geral, os resultados obtidos em carbonatos, especialmente holocênicos e pleistocênicos, têm confirmado temperaturas frias associadas a períodos glaciais deduzidos ou inferidos indiretamente. Pesquisas em testemunhos de gelos e fundos oceânicos turfas fósseis, variações do nível do mar, etc. têm revelado, por exemplo, três drásticos resfriamentos nos últimos 250.000 anos. Há cerca de 90.000 anos, estudos em geleiras da Groelândia revelam uma mudança brusca no clima, em cerca de 100 anos ("quase instantânea"), de mais quente que hoje em clima glacial severíssimo. Outros trabalhos como os de Durplessy et al. (1971), Kennett & Huddleston (1972) induz-nos a considerar que este evento próximo de 100.000 anos foi de caráter global. Eventos jovens como esse são condizentes ou encontram suporte científico, mas em carbonatos mais antigos que o Terciário têm suscitado problemas interpretativos. As temperaturas oceânicas têm sido estimadas através de determinações efetuadas em foraminíferos bentônicos e pelágicos. Conforme

Duplessy et al (op. cit), durante o Terciário as águas oceânicas profundas variaram de cerca de 17°C ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} \cong -1\text{‰}$) no Paleoceno Tardio para 0°C ou menos ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} \geq 3,0\text{‰}$) no Pleistoceno, enquanto que águas superficiais no oceano austral variaram de cerca de 20°C ($\delta^{18}\text{O} \cong -2\text{‰}$) para cerca de 3°C ($\delta^{18}\text{O} \geq 2,2\text{‰}$). Os altos e baixos, correspondendo a períodos mais quente e frios respectivamente, por mostrarem boa correlação, demonstram que as oscilações climáticas foram freqüentes e aparentemente sucederam de forma irregular.

Evidentemente, a tendência de resfriamento de aproximadamente 0,27°C/Ma só seria válida para o Terciário. Com base em trabalhos de Veizer & Hoefs (1976) e Schidlowski (1975), existem indicações de os mares apresentam razões $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ menores em função da maior idade (v. Fig. 20, por exemplo), ou seja terem sido mais quentes. Embora possa ser argumentado que esta tendência possa ser fictícia devido ao efeito da idade ("age effect"), segundo o qual quanto maior a idade maior seria a alteração devido a trocas isotópicas com águas meteóricas mais leves. No nosso entender, as variações constatadas ao longo do tempo geológico refletiriam mudanças climáticas. Como suporte a esta hipótese podemos observar que os períodos mais frios ($\delta^{18}\text{O}$ maiores) estão no Precambriano Superior, Ordoviciano e no Permo-Carbonífero, coincidindo com os períodos de grandes glaciações bem conhecidas na literatura. No Rifeano Superior são reconhecidas pelo menos três glaciações (S_1 , S_2 e V , conforme Schidlowski et al. 1975) de caráter quase global, enquanto que no Fanerozóico a glaciação Permo-Carbonífera (Crowell & Frakes 1970, 1975 e Barrett & McKelvey 1981)), pelo menos, é mais reconhecida do que a no Ordoviciano, ao redor de 440Ma (Beuf et al. 1971; Deynoux 1984). Um outro elemento de suporte a nossa idéia é o quase perfeito "paralelismo", do recente até o Devoniano, entre as duas curvas de variações isotópicas dos dois tipos de carbonatos. É de se esperar que as temperaturas oceânicas tenham oscilado de forma concomitante com a da água doce (continental).

Embora este "paralelismo" não possa ser verificado além do Devoniano, por inexistência de análises em carbonatos pré-devonianos, reconhecidamente de água doce, é de esperar que estas oscilações, já deviam haver em resposta às variações climáticas decorrentes dos primeiros episódios glaciais do Neoproterozóico. Por outro lado, há que levar em conta também as possíveis alterações isotópicas devidas a soterramento e temperatura do meio. Tucker (1983, 1986) demonstra, por exemplo, que carbonatos proterozóicos, originalmente aragonitas, com $\delta^{18}\text{O}$ bastante negativos de -17‰ a -10‰ (PDB) eram reflexos de temperatura de soterramentos, não havendo correlação com a composição de água marinha na época.

Esta maior sensibilidade a alterações requer um cuidadoso controle dos carbonatos estudados. Muitas das técnicas como emprego de catodoluminescência, utilização de diagramas $\delta^{13}\text{C} \times \delta^{18}\text{O}$ para detecção de efeitos intempéricos, separações de fases com solubilidades distintas, separações do cimento de grãos, exames petrográficos, etc. são discutidos, por exemplo, no trabalho de Kaufman et al. (1993). No entanto, esta maior sensibilidade pode ser utilizada positivamente, conforme sugerem Kaufman et al. (1991), para detectar possíveis alterações nas composições de C e Sr.

A primeira conclusão que se chega é, portanto, que carbonatos impuros não revelariam razões isotópicas originais, especialmente no que se refere ao oxigênio, mas de uma forma geral, conforme Torquato & Frischkorn (1982), seriam "ótimos traçadores para a determinação do período de formação das rochas onde se encontram". No nosso entender, o mais correto seria dizer como indicadores de Eon, ou quando muito Era, conforme poderia

sugerir a reta ilustrada (BFL) na Fig. 20. Outros como Gregory & Taylor (1981) admitem o valor $\delta^{18}\text{O}$ como constante durante quase toda a história da Terra o que justifica, de certa forma, apenas a utilização de $\delta^{13}\text{C}$ em carbonatos neoproterozóicos, face a melhor resposta ao tipo de ambiente em que se formam e, aparentemente, menor sensibilidade a alterações com fluidos hidrotermais.

2.4.4 - Enxôfre

Os sulfatos marinhos, depois dos carbonatos, podem se constituir em excelentes marcadores isotópicos através de determinações de $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$. As variações isotópicas observadas, tanto no enxôfre como no oxigênio são interpretadas como sendo de caráter mundial. São bem conhecidas as curvas de variação secular propostas por exemplo por Holser (1977) e Claypool et al. (1980). Conforme figura proposta por Claypool (op. cit) no Neoproterozóico, até cerca de 600Ma, o valor $\delta^{34}\text{S}$ teria sido bastante constante, da ordem de $+19 \pm 3\text{‰}$, subindo bruscamente para além de $+30\text{‰}$ durante o Neoproterozóico III. Após isto, baixam irregularmente para um mínimo de cerca de $+12\text{‰}$ durante o Permiano Superior, subindo novamente de forma irregular para valores atuais, próximos de $+21\text{‰}$ (Rees et al. 1978). Os altos e baixos em $\delta^{34}\text{S}$ estariam relacionados, respectivamente, a períodos de alta redução bacteriana de sulfatos sob condições paleogeográficas favoráveis e introdução de enxôfre continental mais leve oriundo de intemperismo prolongado e alta atividade tectônica e orogênica.

A atividade redutora através da bactéria *Dessulphovibrio dessulphuricans*, que sob condição anaeróbica (Berner 1972, 1984) é liberado H_2S deixando sulfato residual enriquecido em $\delta^{34}\text{S}$, ocorre com maior frequência nas camadas mais superiores de lamas de bacias marinhas rasas e planícies de marés. Parte deste H_2S pode reagir com ferro detrítico formando sulfeto de ferro negro. Normalmente estes sulfetos sedimentares apresentam valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre -30 a -10‰ (PDB), ou seja empobrecimento de 15 a 62‰ com respeito aos sulfatos associados (e.g., Thode et al. 1960; Nakai & Jensen 1964; Hartmann & Nielsen 1969). A ação bacteriana, segundo Cameron (1980) e Hattori et al. (1983), começa a ocorrer após cerca 2,3Ga. Piritas com idades superiores a 2,3Ga apresentam valores de $\delta^{34}\text{S}$ ao redor de 0‰ enquanto as mais jovens exibem $\delta^{34}\text{S}$ mais negativos e em alta gama de valores. Contudo não há critérios fixos para distinguir sulfetos de origem biogênica de hidrotermal e, também, o exato momento em que teria começado a redução bacteriana

2.5. - Composição Isotópica do Estrôncio em Carbonatos e Variação Secular

2.5.1. - Generalidades

Historicamente, Wickman (1948) foi o primeiro a postular que a composição isotópica do estrôncio marinho seria uma boa aproximação para a composição média da crosta terrestre. Para este propósito, os carbonatos e sulfatos oceânicos seriam ideais, pois estrôncio coprecipitado com cálcio estaria totalmente isento de rubídio. Com dados disponíveis na época Wickman estimou que as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ poderiam variar da ordem de 6-8‰/Ga devido a decaimento do ^{87}Rb em rochas crustais.

Gast (1955) ao medir razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em carbonatos de idade conhecida concluiu que as diferenças observadas nestas razões eram menos de 1% do previsto. Ele atribuiu esta

pequena diferença como devida a alta proporção de material vulcânico nas rochas sedimentares, insolubilidade dos minerais ricos em rubídio e, conseqüentemente, de ^{87}Sr radiogênico, além de fatores como dados não realísticos para as estimativas de Rb e Sr na crosta. Hoje em dia sabe-se que a razão Rb/Sr na crosta é da ordem de 0,25, menos de 1/3 do valor assumido tanto por Wickman (1948) como por Gast (1955).

A despeito da constatação de Gast (op. cit) e medidas bastante imprecisas de razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de pelo menos $\pm 0,001$ nas análises simples, o Grupo do MIT (Massachusetts Institute of Technology), em 1965, propõe a primeira curva de variação secular para Sr com base em 4 dados, incluindo $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ marinho atual (Fig. 2).

Fig. 2 - Curva de variação secular para $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ marinho, proposto por MIT (1965)

Na época não se tinha noção exata das possíveis fontes para a composição do $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ marinho ao longo do tempo geológico, a não ser o estrôncio continental do processo de intemperismo crustal. Adicionalmente, em função desta fonte principal para Sr oceânico, admitiam que a evolução isotópica do $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ deveria ser crescente, conforme ilustrado na Fig. 2, ou seja, partindo de uma razão primordial (~ 0,6988) e alcançando gradativamente a razão observada atualmente de cerca de 0,7092. No entanto, trabalhos posteriores em carbonatos fanerozóicos (Peterman et al. 1970) e pré-cambrianos (Veizer & Compston 1976, Veizer et al. 1983, Burke et al. 1982 e Elderfield 1986) destacaram que as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variavam nos últimos 1000Ma não de forma monotônica, conforme imaginado, mas

apresentando flutuações. Em consequência a curva das razões exibiu altos e baixos como reflexos de maior erosão continental e fluxo de estrôncio hidrotermal associado à atividade junto à cadeia meso-oceânica, respectivamente. Durante os períodos de maior atividade orogênica, rochas continentais (ácidas) contribuíram com fluxo maior de estrôncio radiogênico, cujas razões são bem mais altas ($\sim 0,716$ para a crosta e $\sim 0,711$ em rios), em contraste com o estrôncio de origem submarina com razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em torno de 0,703. A mistura em proporção aproximada de 4:1 destas duas fontes resulta na razão em torno de 0,7092 para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ marinho atual. A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ crescente durante o Terciário deve ser atribuída em grande parte à ascensão de cadeias modernas como as do Himalaia, Tibet e Andes, e crescente erosão das mesmas. Os períodos de expansão oceânica, em que se registra uma maior contribuição de Sr de origem básica ou mantélica, seriam caracterizados pelos inúmeros vales na curva de variação secular propostas pelos autores citados acima.

À primeira vista, os diagramas de variação revelam-se um tanto complexos devido à dispersão e amplitude de variação das razões isotópicas observadas nos diversos períodos geológicos. A curva de variação secular para o estrôncio marinho é aquela que une os pontos com razões mais baixas no diagrama. Para Burke et al. (1982) estes pontos representariam, em cada época, a melhor estimativa para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, pois razões maiores seriam devidas a processos diagenéticos e contaminação com Sr não marinho. Eles não definem, no entanto, ou estabelecem critérios adequados para a escolha.

Crítérios adequados para a seleção de amostras segundo Elderfield (1986) e Veizer et al. (1983), podem ser resumidos conforme abaixo:

1. alto teor de Sr e baixa concentração de Rb;
2. razão $\text{Ca}/\text{Sr} < 2000$
3. inexistência de alterações ou transformações diagenéticas (e.g., aragonita para calcita) que podem levar a uma drástica diminuição de Sr.
4. amostras sem efeitos de troca isotópica para Sr desde a deposição,
5. mínimo de material contaminante.

Alguns destes critérios, como 1 e 2, podem ser facilmente verificados. Os teores de Rb, Sr e Ca podem ser dosados com fluorescência de raios-X ou método de diluição isotópica. A alteração diagenética pode ser avaliada diretamente examinando a razão Sr/Ca e através da microscopia eletrônica de varredura, conforme estudos efetuados por Hess (1986) em foraminíferos. Na diagênese sabe-se que a razão Sr/Ca diminui, enquanto que presença de cristais euhedrais, cimentação e outros processos de intercrescimento podem ser revelados com MEV.

O critério 4 é o de avaliação mais difícil, pois não há critérios macroscópicos ou microscópicos seguros para estabelecer esta hipótese. É, em geral, inferida "a posteriori" após estudos específicos como, por exemplo, abordado a seguir.

LIXIVIAÇÃO SELETIVA

Fig. 3 - Curvas de lixiviação: razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em função da porcentagem de Sr acumulada nos lixiviados.

Nº CAMPO	FORMAÇÃO / LOCAL	CARACTERIZAÇÃO MACROSCÓPICA	CARACTERIZAÇÃO DIFRATOMÉTRICA					Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
			CALC.	DOLO.	PI	Qz	ARG.			
MF-5B	Lagoa do jacaré/ Paraopeba	Calcissiltito	65	-	10	15	10	45	990	0.70801
MF-5C	Lagoa do jacaré/ Paraopeba	Calcissiltito	80	-	15	5	Tr	30	1100	N.A.
MF-5E	Lagoa do jacaré/ Paraopeba	Calcissiltito	95	Tr	5	Tr	Tr	20	2395	0.70743
MF-9D	Sete lagoas/ Pains-Arcos	Calcário cinza	100	-	-	Tr	-	≤3	2710	0.70757
MF-9F	Sete lagoas/ Pains-Arcos	Calcário. cinza	100	-	-	Tr	-	5	1030	0.70836
MF-10B	Sete lagoas/ Pains-Arcos	Calcário. negro	90	10	-	Tr	-	10	490	0.70818
MF-12G	Sete lagoas/ Ped. Fazenda do Cipó	Marmore dolomítico	60	35	5	Tr	-	5	170	0.71003
CHA-37	Sete Lagoas/ Rio Corrente-GO	Calcissiltito	75	15	Tr.	10	Tr	30	440	0.70806
CHA-53	Sete Lagoas/ Remanso do Fogo-MG	Calcissiltito	70	5	5	15	5	80	595	0.70830

Tab. 2 - Caracterizações macroscópicas e difratométricas dos carbonatos estudados . Os teores de Rb e Sr são dados semiquantitativos obtidos por fluorescência de raios X, enquanto as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são razões obtidas em Sr lixiviado com HCl 0,1N durante cerca de 10 minutos .

ABREVIACÕES : Calc. = calcita , Dol. = dolomita , Pl. = plagioclásio
Qz. = quartzo , Arg. = argila , Tr. = traços

Como material contaminante devemos englobar a componente siliciclástica e fases depositadas como cimento ou revestimento posterior, cujas composições isotópicas sejam diferentes do Sr marinho contemporâneo. A componente siliciclástica pode ser determinada quantitativa e qualitativamente através de procedimentos laboratoriais envolvendo separação do resíduo não solúvel por ácidos e técnica de difração de raios X. Embora os silicatos sejam bastante insolúveis, processos como a diagênese ou episódio tardio termal podem influenciar de forma sensível a composição isotópica da fase carbonatítica. Chaudhuri & Brookins (1979) afirmam, por exemplo, que calcários com menos de 20% em peso de resíduos insolúveis seriam pouco afetados na sua razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ original. Em trabalho efetuado por Kawashita et al. (1994) tendo como controle para a fase siliciclástica o conteúdo de Rb, verificou-se um pronunciado efeito na fase carbonática, conforme Fig. 3. Neste diagrama em que aparecem razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de lixiviados (progressivamente com HCl) em carbonatos do Grupo Bambuí, as maiores razões são aquelas obtidas em um carbonato metamorfizado (mármore MF-12G) e calcários com teores altos em Rb como em amostras CHA-53, MF-5B, CHA-37 e MF-5C, em que os teores são maiores ou iguais a 30ppm. Os dados analíticos e análises difratométricas aparecem no Tab. 2.

As características mais gerais derivadas deste trabalho são:

1. As primeiras lixiviações (L_1 ou L_1 e L_2) seletivas com HCl 0,1 e 1N durante 10 minutos até 60 minutos apresentam razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ maiores;
2. As lixiviações posteriores com HCl até 1N, com uma única exceção (MF-9D), apresentam razões constantes;
3. O aquecimento até 80°C, durante $\cong$ 1 hora, com HCl mais concentrado (6N) parece ter promovido uma extração ou solubilização diferencial de componente ou fase mineral com razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ maior, embora maior número de testes seja necessário para comprovar este comportamento.

Conforme evidenciado também por Gorokhov et al. (1994), que utilizou acetato de amônio no lugar de ácido clorídrico, haveria uma fase mais solúvel com componente mais radiogênico e outra menos solúvel nos carbonatos. Esta fase mais solúvel (e mais radiogênica), aparentemente pode ser extraída simplesmente com água, conforme experiências similares efetuadas e cujos resultados aparecem na Tab. 3. Embora não comprovada, a solubilização simples com água induz-nos a pensar que o ^{87}Sr radiogênico do sistema ou introduzido posteriormente ficaria preferencialmente como haleto (cloreto?), cuja solubilidade em água relativa a carbonato é, pelo menos, 10^4 vezes maior. Se é válida ou não esta hipótese, a presença de minerais siliciclásticos parece-nos bastante determinante na composição isotópica final da fase carbonática.

A amostra MF-5B com 45ppm de Rb e 990ppm de Sr, que contém cerca de 10% de plagioclásio e 10% de argila, é a que apresenta a maior razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dentre as 3 amostras MF-5 estudadas, que são as mais puras nos exames difratométricos. Certamente estes minerais, especialmente os argilo-minerais, podem ter contribuído com alguma parcela de ^{87}Sr radiogênico durante a perturbação do sistema. Se admitirmos que esta perturbação foi em tempos recentes, a quantidade total de ^{87}Sr radiogênico acumulado em 600Ma seria apenas da ordem de 0,40ppm, ou seja, 0,24% do ^{87}Sr total. Embora bastante ínfima, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ resultante seria da ordem de 0,7090, caso todo o radiogênico fosse assimilado pela fase carbonática. É evidente que seria um valor máximo, mas pode-se concluir disso que pode ser apreciável e detectável a influência, notadamente em carbonatos impuros com baixos teores de estrôncio e/ou sofreram alguma perturbação posterior.

Material	No. de campo	Condições	Rb (ppm)	Sr (ppm) extraído	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ normaliz.	erro(1 σ)
calcissilito acinz. oolítico	MF-5B-L ₁	H ₂ O ambiente	nd	8,5	0,70870	0,00017
F.. Lagoa do Jacaré	MF-5B-L ₂	H ₂ O (~90°C)	nd	631,0	0,70799	0,00012
(65% de calcita)	MF-5B	RT	46	990	0,70795	0,00005
calcário acinzentado oolítico-	MF-5E-L ₁	H ₂ O ambiente	nd	25,2	0,70756	0,00008
F. Lagoa do Jacaré	MF-5E-L ₂	H ₂ O (~90°C)	nd	1190,.	0,70756	0,00009
(95% de calcita)	MF-5E	RT	20	2400	0,70743	0,00005
calcário cinza recristalizado	MF-9D-L ₁	H ₂ O ambiente	nd	28,8	0,70796	0,00009
F. Sete Lagoas	MF-9D-L ₂	H ₂ O (~90°C)	nd	1201,3	0,70753	0,00016
(100% de calcita)	MF-9D	RT	≤ 3	2710	0,70757	0,00005

Observações: 1- Lixiviação com 10ml de água e tempo da ordem de 30 minutos
2- Quantidade de amostra utilizadas: ~200mg
3- Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ normalizadas para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,1194$

Tab. 3 - Lixiviações de Sr em carbonatos com água e comparação com resultados obtidos em rocha total.

Embora de forma preliminar, os estudos acima e critérios já abordados anteriormente, permitem enumerar alguns procedimentos e critérios específicos para a obtenção de razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em carbonatos marinhos para propósitos quimioestratigráficos.

1. caracterizar tipo de carbonato através de difratometria e catodoluminescência descartando os dolomíticos, portadores de argilo-minerais primários e, se possível, separar apenas porções não luminescentes que representariam (cf. Kaufman et al. 1993) materiais menos alterados;
2. descartar mármore, carbonatos recristalizados por diagênese e calcários com veios e agregados irregulares;
3. selecionar carbonatos conforme critérios já vistos anteriormente;
4. efetuar preliminarmente lixiviação primária com HCl 0,1N ou até mesmo com água;
5. se possível, inferir a melhor razão com base nos espectros de razões isotópicas vs. porcentagem acumulativa de Sr lixiviado.

2.5.2. - Medidas da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Com o advento de modernos espectrômetros multicoletores como o VG-354, existente no CPGeo, cabe aqui fazer algumas apreciações sobre medidas de razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Devido ao conhecido fenômeno de destilação fracionada, o estrôncio, da mesma forma que outros elementos com mais de dois núclídeos, tem as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ corrigidas para este efeito normalizando-as, admitindo que $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ é uma constante na natureza, ou seja 0,1194. Tal premissa aumentou bastante desde início da década de 60, a precisão e consistência nas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. No que tange à precisão ou erros nas medidas temos que discriminar erros internos de erros externos. O erro interno definido para uma análise simples como erro padrão ou $\text{SE}(\%) = (100/x)(\sum \delta_i^2 / n - 1)^{1/2}$, onde os δ_i são desvios em relação à média

normalizada e “n” o número de razões, é em geral da ordem de 0,002%, ou $\pm 0,000014$ para uma amostra de referência como NBS-987.

Tal erro interno, no entanto, pode não refletir a realidade, principalmente no caso de amostras. A razão aparentemente bastante precisa pode não ser a mais provável, segundo critérios clássicos de estatística, devida a inhomogeneidade da amostra, contaminações durante o processamento químico e/ou deposições, desvios (“bias”) ou alterações nas medidas devido a variações na pressão junto a fonte iônica, efeitos devido à chapeamento do detector (“plating”), etc. São fatores qualificados como externos ou extrínsecos à amostra analisada. Para se avaliar este erro qualificado como externo, deve-se efetuar “n” análises independentes, utilizando sempre as mesmas condições experimentais. A razão isotópica mais provável de uma determinada amostra seria, conforme amplamente conhecido, a média aritmética destas n análises, sendo o erro médio da média (%) estimado conforme a conhecida fórmula:

$$SD(\%) = (100/x) (\sum \delta i^2 / n(n-1))^{1/2} = SE(\%) / n^{1/2}$$

Tal prática não é adotada, no entanto, pelos laboratórios face ao alto custo e o longo tempo envolvido. Quando muito, alguns laboratórios restringem a análise em duplicata, ou repetem análises químicas e/ou isotópicas em casos suspeitos, como é o caso adotado no CPGeo.

Mesmo a adoção de multi-análises, não garante ao pesquisador um resultado confiável ou preciso, como imaginado, se não for aferido adequadamente. Na prática, tal aferição é procedida com amostras de referência internacional, como SrCO_3 (E & A) ou SrCO_3 de NIST (ex-NBS) conhecido mundialmente como NBS-987; ou na inexistência de tais padrões utilizar-se o estrôncio marinho ou carbonatos marinhos modernos cuja razão isotópica média, conforme tabela de Burke et al. (1982) é de $0,70907 \pm 0,00004$ (1 σ), assumindo como sendo de 0,71014 a razão isotópica mais provável para o padrão NBS-987, conforme sugerido provisoriamente pelo próprio NBS.

Tal valor de 0,71014, infelizmente, sabe-se que não é o mais provável após o advento de modernos espectrômetros dotados até com 9 coletores para leituras simultâneas dos íons de elementos poliisotópicos como estrôncio. Para focarmos melhor este assunto, apresentamos abaixo (Tab. 4) as diversas razões isotópicas obtidas por diversos laboratórios, inclusive o CPGeo, no SrCO_3 NBS-987.

Espectrômetro	modo de análise	nº. de análise	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	erro (1σ)	Ref.
VG-Sector 54	estático e multicoletor	11	0,710224	0,000009	1
VG-Sector 54	dinâmico e multicoletor	10	0,710253	0,000003	1
MAT-262	estático e multicoletor	13	0,710240	0,000005	2
MAT-261	estático e multicoletor	85	0,710240	0,00011	3
MAT-262	estático e multicoletor	---	0,710241	0,000004	4
n.e.	monocoletor	---	0,71030	0,00003	5
Shields (NBS) 1971	monocoletor	12	0,71014		6
n.e.	monocoletor	n.e.	0,71031		7
Vários (até 1988)	monocoletor	---	0,71017 - 0,71030		3
VG-354 (1991-1995)	monocoletor	81	0,710261	0,000026	CPGeo

Referências:

1. VG Isotech Application Note T01
2. Finningan MAT Application Flash Report nº. 5
3. Linus Barnes (comunic. escrita 1987)
4. Derry et al. (1992)
5. Veizer et al. (1983)
6. NBS-987 Certificate of Analysis (Provisional)
7. DePaolo & Ingram (1985).

Tab. 4: Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ normalizadas no carbonato de estrôncio NBS-987

Conforme esta tabela, a razão mais provável estaria entre 0,710240 a 0,710253, razões obtidas com espectrômetros multicoletores. Embora não tenha sido estabelecido um valor de consenso, cremos que deve ser algo da ordem de $0,710253 \pm 0,000006$ (2σ), visto que a técnica mais precisa é aquela qualificada como dinâmico e com multicoletor. Com esta técnica não há erros devido à transmitância iônica, ganho dos amplificadores e efeitos devido a "plating", pois as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{86}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são obtidas através de leituras em um mesmo coletor, mas em ciclos distintos. Este valor seria 0,0159% (+ 0,000113) superior ao valor provisório de certificado NBS.

Enquanto não for estabelecido o valor de consenso, entendemos que em todos os trabalhos que envolvam estratigrafia fina com base em razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, não deixem nunca de mencionar a razão obtida para este padrão, pois os desvios, seja em relação ao valor 0,71014 ou ao mais provável de 0,710253, são devidos aos instrumentos e técnicas de medição e não, a inhomogeneidade isotópica. Isto é importante, pois razões medidas com um instrumento em que o valor para NBS-987 é de 0,71031, como em DePaolo & Ingram (1985), seriam defasados de 0,00017 em relação ao que foi obtido, por exemplo, por Burke et al. (1982) que ajustou as razões obtidas para o valor de 0,71014. Esta diferença de 0,00017 pode incorrer em um desvio sistemático até de cerca de 4,6Ma nas idades estabelecidas com base nas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas em carbonatos até oligocênicos, em que $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})/dt$ é da ordem de 0,000037/Ma, se não levar em conta os desvios ("bias") de ordem instrumental. Este desvio de 4,6Ma é alto, se observarmos que a resolução ou incerteza em termos de idade pode ser da

ordem de 1Ma ($\sigma_m \leq 0,000037$). Na falta de uma razão de consenso para o NBS-987 ou inexistência desta amostra de referência, a melhor alternativa é a de utilizar estrôncio marinho.

Conforme Tab. 5 abaixo, o valor mais provável para Sr marinho, ajustado para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71025$ para o NBS-987, é de cerca de $0,70920 \pm 0,00003$.

Local	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_N$	NBS-987	$\text{Sr}_N(\text{E \& A})$	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{ajust}}$	N	Ref.
Bacia de Campos (Atlântico)	$0,70923 \pm 3$	0,710261	----	$0,70922 \pm 3$	3	CPGeo
Oc. Atlântico NE (IAPSO)	$0,709187 \pm 38$	0,71026	----	$0,709177 \pm 38$	23	1
"Modern seawater"	$0,709198 \pm 20$	0,710220	0,70800	$0,709228 \pm 20$	9	2
Oc. Pacífico	$0,709174 \pm 5$	0,710241	----	$0,709183 \pm 5$	n.e.	3
Golfo Arábico	0,70911	0,71014	0,70797	0,70922	1	1
Plat. Continental (NE-USA)	0,709200	----	0,70800	0,709230	1	1

Tab. 5 - Razões isotópicas normalizadas (n) e ajustadas (ajust.) para Sr marinho para o valor de 0,71025 na razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no NBS-987

Ao primeiro exame e com base apenas nas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ normalizadas, teremos idéia de que o estrôncio dissolvido na água oceânica não seria homogêneo mesmo ao nível 2σ . A homogeneidade isotópica do Sr e outros cátions nos oceanos, segundo Broecker (1983), é relacionado à razão do tempo de residência com tempo de mistura τ_m dos oceanos.

Para o estrôncio teríamos $R = T_R/\tau_m = 4.10^6/1,6.10^3 = 2500$, um valor bastante alto, o que asseguraria um alto grau de homogeneidade para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, estimado em 20ppm de variação por Veizer et al. (1983), devido ao alto tempo de residência de 4Ma. Esta homogeneidade só nos parece confirmada se ajustarmos as 5 razões isotópicas para o valor mais provável de 0,71025 para o NBS-987. Os valores mais precisos seriam aqueles obtidos por Hess et al. (1986) e Derry et al. (1992), cujos resultados diferem de 45ppm, portanto além dos 20ppm esperados e, cuja causa mais provável, no nosso entender, talvez tenha sido o fato de o valor de 0,709198 ter sido originalmente ajustado por Hess et al. (op. cit) ao valor assumido como sendo de 0,70800 para o $\text{Sr}_N(\text{E \& A})$, o que corresponderia, segundo ainda os mesmos autores, ao valor de 0,71022 para o NBS-987, sem apresentar comprovação. Elderfield (1986) admite estes valores como sendo aproximados.

Para efeito de comparação, na Tab. 6 são apresentadas as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em vários tipos de carbonatos biogênicos modernos.

Tipo de amostra	Det. (n)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	NBS-987	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{ajust}}$	Ref.
Carapaças e sedimentos	41	$0,709070 \pm 40$	0,71014	$0,709180 \pm 40$	4
Foraminíferos	25	$0,709238 \pm 29$	0,710275	$0,709213 \pm 29$	5
Carapaças holocênicas	18	$0,709234 \pm 9$	0,71031	$0,709174 \pm 9$	6

Tab. 6 - Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em vários carbonatos biogênicos modernos

Referências das tabelas 5 e 6

1. Elderfield (1986)
2. Hess et al. (1986)
3. Derry et al. (1992)
4. Burke et al. (1982)
5. Palmer & Elderfield (1985)
6. DePaolo & Ingram (1985)

A exemplo do procedido para Sr marinho, a homogeneidade na razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em carbonatos biogênicos ou de origem biogênica é novamente confirmada ao efetuarmos o ajuste. A razão mais provável estaria entre 0,70917 a 0,70921, sendo o valor $0,709174 \pm 9$ obtido por DePaolo & Ingram (1985) o mais preciso, sendo totalmente concordante dentro do erro experimental com os valores obtidos para Sr dissolvido nos oceanos. Em princípio, nada se pode afirmar sobre um possível efeito biocinético em que o ^{86}Sr seria preferencialmente assimilado em relação ao ^{87}Sr pelos organismos marinhos.

2.5.3. - Variação Secular da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ durante o Neoproterozóico

Na exposição feita anteriormente, parece-nos que ficou bem clara a necessidade de seguir critérios analíticos adequados e padronização em todas as medidas de razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ normalizadas, cujos objetivos sejam para a obtenção de razões precisas e aplicação de quimioestratigrafia Sr/Sr ou estabelecimento de curva de variação secular. Portanto, na elaboração da curva de variação secular para o Neoproterozóico (Fig. 4), assim como todas as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ normalizadas deste trabalho estão embutidos os prováveis desajustes em relação ao valor provável de 0,71025 para NBS-987. Igualmente os erros assinalados nas diversas tabelas levam em conta o possível erro externo de pelo menos $\pm 0,000026$ (1σ), baseado nas análises efetuadas neste padrão desde 1991, acrescido do erro interno, variável de amostra para amostra, sendo em média da ordem $\pm 0,000015$ (1σ).

Este esmero e procedimento analítico, talvez justificasse apenas para o Vendiano, pois antes de 600Ma, a curva além de ser muito especulativa e imprecisa em termos de idades inferidas ou obtidas pelos diversos autores, pode estar mais afetada por efeitos pós-deposicionais que alguns qualificam como "age effect", conforme vimos para o caso dos isótopos de oxigênio. No caso do Sr, sem se constituir em condição "sine qua non", a razão isotópica primária ou mais próxima da mesma seria aquela obtida em materiais igualmente primários e no qual o Sr fosse abundante e daí menos afetado por eventuais adições de Sr mais radiogênico durante a diagênese ou transformações cristaloquímicas. Sob este aspecto a aragonita ou carbonatos de origem biogênica que podem apresentar até 10.000 ppm de Sr são certamente os materiais ideais. Da mesma forma que os sulfatos e cloretos, são minerais

neoformados e praticamente isentos de materiais detrítico terrígenos. A inexistência de aragonita ou carbonatos aragoníticos de origem biogênica no Proterozóico, tornam menos confiáveis as determinações obtidas. Temos que nos guiar através dos critérios diretos, já vistos, ou indiretos. Como indiretamente enquadraríamos: estudos em materiais ou situações semelhantes que revelaram adequados para outros locais, estudos envolvendo outros isótopos como carbono, tanto de parte orgânica como inorgânica, e oxigênio.

Além destas dificuldades, há que registrar ainda o número pouco expressivo de dados disponíveis para carbonatos pré-cambrianos. Segundo Clauer (1976), apenas 8 resultados eram disponíveis até 1976, resultando em uma reta, em que no Neoproterozóico a razão teria ascendido linearmente de cerca de 0,705 para $0,7094 \pm 0,0004$. Em contraste, na mesma figura, a variação secular no Fanerozóico proposta era bem melhor estabelecida, se comparamos com a evolução suposta e sugerida pelo grupo de MIT (Fig. 2) em 1965. Ainda que de forma imprecisa já se podia reconhecer oscilações na variação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e ascensão linear da razão durante boa parte do período Terciário. Curvas mais aprimoradas e precisas começam a aparecer durante a década de 1980, quando tornam-se disponíveis espectrômetros comerciais acoplados a microcomputadores, propiciando um grande salto na precisão. Devemos também enfatizar os critérios propostos por Burke et al. (1982) e também por Veizer et al. (1983) que estendeu a curva de variação secular até 1000Ma, e alavancou o estabelecimento de uma curva mais definida para o Fanerozóico por parte de Elderfield (1986), e motivando ainda vários outros trabalhos envolvendo, principalmente, carbonatos proterozóicos. Dentre vários trabalhos relacionaremos os trabalhos efetuados por Keto & Jacobsen (1987), Asmeron et al. (1991), Derry et al. (1989 e 1992), Kaufmann et al. (1993) e Gorokhov et al (1995b) que serviram, de forma direta ou indireta, para a elaboração da Fig. 4 ou Fig. 14 (Kaufman & Knoll 1995).

A parte mais precisa da curva é aquela correspondente entre cerca de 610 e 536Ma; por estar ancorada em determinações efetuadas em carbonatos do Grupo Polarisbreen e equivalentes (Svalbard e Groelândia Oriental), Grupos Nama e Witvley (Namíbia e África do Sul) e base do Supergrupo Windermere Superior (Canadá) de situações geográficas totalmente distintas, mas totalmente correlacionáveis através de elementos como glaciação Varanger ($600 \pm 10\text{Ma}$), fauna tipo Ediacara (580 a 560Ma) e determinações radiométricas. Um segundo trecho relativamente confiável na curva proposta abarca o período entre cerca de 800 a 654Ma, cujos dados devem aos trabalhos de Derry et al. (1989, 1992). As razões e idades inferidas pertencem a três extensas seções contínuas de quase 2000 metros contendo carbonatos nas regiões de Svalbard e Groelândia Oriental que mostram estreita correlação. Durante todo o período de sedimentação, estimado em cerca de 150Ma, as razões mostraram-se relativamente constantes, na faixa de 0,7062 a 0,7073.

Idade (Ma)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erro	Ref.	Idade (Ma)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erro	Ref.
510	0.70901	0.00005	1	741	0.70710	0.00005	3
513	0.70906	0.00005	1	744	0.70686	0.00005	3
521	0.70907	0.00005	1	747	0.70714	0.00005	3
536	0.70867	0.00005	2	749	0.70720	0.00005	3
552	0.70851	0.00005	2	760	0.70715	0.00005	3
560	0.70844	0.00005	2	763	0.70702	0.00005	3
571	0.70840	0.00005	2	770	0.70696	0.00005	3
577	0.70823	0.00005	2	778	0.70621	0.00005	3
587	0.70816	0.00005	2	784	0.70667	0.00005	3
598	0.70722	0.00005	2	786	0.70651	0.00005	3
603	0.70683	0.00005	2	789	0.70650	0.00005	3
609	0.70665	0.00005	2	792	0.70678	0.00005	3
610	0.70660	0.00007	2	794	0.70673	0.00005	3
654	0.70701	0.00005	3	807	0.70822	0.00005	3
685	0.70727	0.00005	3	820	0.70848	0.00005	4
690	0.70679	0.00007	3	825	0.70680	0.00010	4
695	0.70692	0.00007	3	885	0.70562	0.00005	4
705	0.70682	0.00005	3	925	0.70738	0.00005	4
715	0.70662	0.00005	3	1000	0.70749	0.00005	4

Fig. 4 - Possível curva de variação secular da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ durante o Neoproterozóico.

As demais partes da curva que sofrem restrições estão entre 610 a 654Ma e 800 a 1000Ma. No primeiro intervalo há total ausência de dados, por inexistência de carbonatos atribuíveis ao mesmo nas seções já mencionadas, enquanto que entre 800 a 1000Ma são disponíveis apenas 6 dados. Estes dados parece-nos, no entanto, bastante confiáveis, pois as razões isotópicas, com uma exceção, foram analisadas segundo critérios propostos pelo próprio Veizer et al. (1983), enquanto que 4 idades (820, 885, 925 e 1000) propostas por Knoll et al. (1986), com suporte em determinações Rb/Sr efetuadas com bastante critério por Clauer (1973), são igualmente confiáveis, sendo os erros da ordem de ± 40 Ma. As determinações foram efetuadas em argilas intercaladas em carbonatos ricos em estromatólitos e que aparecem compondo a série 1 (Trompette 1973) de quase 1500 metros de espessura em Adrar de Mauritânia.

Adrar de Mauritânia ocupa a extremidade nor-ocidental da Bacia do Taoudeni. As idades obtidas pertencem a 4 níveis distintos, I_2 , I_5 , I_6 e I_{10} , e são interpretadas pelo Clauer como de diagênese precoce e, portanto, coincidente ou muito próxima da idade de sedimentação. O ponto correspondente à idade de 807Ma corresponde a um calcário estromatolítico da Formação Oxfordbreen a nordeste de Spitsbergen, enquanto que a de 825Ma corresponde a um calcário da Formação Bitter Springs (Austrália) estudado por Veizer & Compston (1976). A despeito da escassez de pontos e certa imprecisão nas idades, no intervalo de 800 a 1000Ma, face à peculiaridades de participar 3 carbonatos em situações geográficas totalmente distintas, parece-nos bastante coerente a existência de um ápice centrado em torno de 820Ma, após um evento mantélico em torno de 885Ma conforme proclamado por Veizer et al. (1983). Este ápice, da mesma forma que o verificado nos tempos atuais e no Cambriano estaria diretamente ligado a um intenso alçamento de cadeias montanhosas como Himalaia atual e, conseqüentemente, aumento do influxo de ^{87}Sr radiogênico de origem continental. Os baixos ou vales na curva, ao contrário, corresponderiam a períodos em que prevaleceriam o influxo de ^{87}Sr de origem mantélica ou menor contribuição de ^{87}Sr continental como nas grandes glaciações.

No Neoproterozóico são reconhecidos pelo menos 4 períodos glaciais, sendo dois no Rifeano Tardio (R_3^1 e R_3^2) e dois no Vendiano (V_1 e V_2) conforme Chumakov e Elston (1989). No Vendiano é bem conhecido o episódio glacial Varanger (600 ± 10 Ma) enquanto que no Rifeano Tardio o episódio R_3^2 corresponderia ao Sturtiano (~ 750 Ma) enquanto que R_3^1 , mais prolongado que o anterior, encontra-se posicionado em torno de 850Ma. Coincidentemente ou não, todos os 3 episódios glaciais correspondem às posições mais baixas no diagrama de variação secular para o Sr. Parece haver um paralelismo semelhante quando associamos com excursões negativas do $\delta^{13}\text{C}$, conforme vimos.

Resumindo, já no Neoproterozóico, houve oscilações na razão isotópica do Sr marinho em resposta à atividade tectônica global e fortes mudanças climáticas, se bem que com menos frequência, porém com efeitos ou magnitudes comparáveis que seriam efeitos devidos a subducção de super placas e conseqüentes cadeias orogênicas formadas. Houve também, como conseqüência bem mais tardia, o estabelecimento de bacias epicontinentais, intracratônicas e de antepaís. Especulações deste tipo para todo o restante do Proterozóico seria de alto interesse, a despeito da reconhecida escassez de carbonatos primários em direção ao Arqueano.

2.6. - Metodologias Pb/Pb e Pb/U Aplicadas a Rochas Carbonáticas

Após o trabalho pioneiro de Moorbath et al. (1987) aplicando com sucesso a metodologia isocrônica Pb/Pb em calcários estromatolíticos de idade arqueana, mais de uma dezena de trabalhos envolvendo carbonatos podem ser mencionados até o momento. A maioria dos trabalhos aparece citada em recente artigo de Jahn & Cuvellier (1994) que traz uma excelente avaliação sobre as metodologias Pb/Pb e Pb/U aplicadas a carbonatos. É com base neste artigo e no trabalho de Moorbath et al (op. cit) que faremos um breve resumo sobre o atual estado de conhecimento sobre as duas metodologias em carbonatos.

Os carbonatos depois do grupo dos zircões (zircão, esfeno, allanita, apatita, monazita, baddeleita, uraninita e xenotime) que podem apresentar razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ tão altas quanto 100.000, constituem os materiais mais favoráveis para datação pelos métodos isocrônicos Pb/Pb e $^{238}\text{U}/^{236}\text{Pb}$. As razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ podem ser tão altas quanto 500, em contraste com rochas crustais que exibem geralmente razões entre 15 a 30.

A favorabilidade dos carbonatos repousa fundamentalmente na alta concentração de U relativa ao Pb verificado no ambiente deposicional. No oceano atual a razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (μ) é da ordem de 95.000 (Taylor & McLennan 1985) sendo as concentrações de U e Pb, respectivamente de 3,1 ng/g e ~2pg/g. A redução deste valor de μ observado nos oceanos para valores relativamente uniformes de μ_1 da ordem de $8,4 \pm 0,4$, pode ser atribuída a introdução de Pb entre o começo da deposição e término da diagênese ou metamorfismo de baixo grau, conforme conclui Moorbath et al. (op. cit) ao interpretar o valor de $\mu_1 = 12,4$ para o calcário Mushandike. Este exemplo constitui a única exceção na compilação de Jahn & Cuvellier (1994) que relaciona dados em carbonatos de 16 localidades e cujas idades abrangem desde o Arqueano até o Mesozóico. De uma forma geral, pode-se concluir que determinações Pb/Pb e Pb/U não fornecem idades suficientemente precisas para a calibração da escala do tempo Fanerozóico, mas na maioria dos casos têm revelado idades isocrônicas coerentes com a situação estratigráfica. No caso de mármore, os resultados refletem geralmente, de forma fidedigna, a idade ou tempo de recristalização metamórfica, enquanto que no caso de calcários podem, ocasionalmente, revelar idades aberrantes como reflexo de eventos pós-deposicionais (Cuvellier 1992, Jahn & Simonson 1995, Babinski 1993).

Conforme Jahn & Cuvellier (1994), 3 categorias de carbonatos podem ser analisadas pela metodologias Pb/Pb e isócronas Pb/U:

1. calcários e dolomitos sem ou com metamorfismo leve;
2. carbonatos metamorfizados e
3. cimentos ou calcita espática secundária.

No primeiro caso as idades podem representar a época de sedimentação ou evento diagenético precoce. Constituem exemplos datação Pb/Pb obtida por Jahn et al. (1990) em dolomitos do Supergrupo Transvaal (África do Sul) e duas determinações isocrônicas Pb/Pb em dolomitos do Grupo Hammersley (Austrália Ocidental) obtidas por Jahn & Cuvellier (op. cit). Nos dois, os resultados são admitidos como indicando a possível época de deposição no final do Arqueano ($\pm 2550\text{Ma}$).

Como exemplos em carbonatos fanerozóicos acham-se disponíveis as determinações isocrônicas $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ em carbonatos devonianos da Formação Arkana e Formação Lucas, ambos no Canadá, obtidas respectivamente por Smith & Farquhar (1989) e

Smith et al. (1991). Como exemplo de diagênese precoce, conforme DeWolf & Halliday (1991), há o registro do calcário Trenton (U.S.A.) de idade Ordovician Superior. Como possível exemplo brasileiro destacariamos a isócrona $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ de ~600Ma (Babinsky 1993) registrada em carbonato MF-10 da Formação Sete Lagoas (Grupo Bambuí).

Como exemplos de carbonatos metamorfisados, podemos citar várias determinações efetuadas em mármore tanto do Brasil como em outras partes do planeta. Surpreendentemente, ao contrário do verificado em calcários, mármore são tão jovens como os de Taiwan (Jahn 1988), de $185 \pm 18\text{Ma}$, têm sido datados com sucesso e melhor precisão pela metodologia isocrônica Pb/Pb. A precisão, nos vários exemplos ilustrados por Jahn & Cuvellier (1994), está ao redor de 18 a 33 Ma (2σ), independente se o material é jovem como o exemplo de Taiwan ou antigo como o de Mushandike. Esta precisão se deve mais à alta variabilidade na razão U/Pb, com valores de μ desde 0 a 4350, do que propriamente a homogeneização isotópica ocorrida durante o metamorfismo. Devido a isto os pontos analíticos distribuem-se amplamente no diagrama e com bom alinhamento a despeito de parâmetros MSWD geralmente serem altos. No caso dos mármore, informações extras sobre a história termal e fracionamento do par U-Pb podem ser inferidos, utilizando nos cálculos uma abordagem tridimensional (Wendt 1984). Tal utilização propiciou, por exemplo, a Jahn & Cuvellier (1994), evidenciar um segundo evento metamórfico imposto há cerca de 100Ma sobre o mármore Taiwan.

No caso dos cimentos e calcita espática secundária, pela própria natureza do material, a interpretação dos dados obtidos é muito complexa. Isócronas razoáveis podem ser fictícias, não representando a idade do evento ocorrido ou seja cimentação ou calcificação secundária.

Em função do que foi visto pode-se dizer que os geocronômetros Pb/Pb e Pb/U constituem-se, na maioria das vezes, em excelentes métodos para carbonatos, notadamente para os mais antigos que 1000Ma, ao passo que em mármore a metodologia isocrônica $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ pode ser aplicada em materiais tão jovens quanto cenozóicos. As determinações obtidas refletem a época da diagênese ou recristalização metamórfica. Em geral, a sedimentação e a época da diagênese dos carbonatos estudados apresentam diferenças de alguns milhões de anos, bem menor do que o erro analítico (2σ) de 20 a cerca de 30Ma.

Do ponto de vista analítico o método encerra algumas vantagens. Os carbonatos, ao contrário de zircões, são bastante solúveis e distribuições heterogêneas de U e Pb tornam possíveis as análises de pequenos fragmentos ou dissoluções (lixiviações) diferenciais de um mesmo fragmento para obtenção das tradicionais isócronas.

Evidentemente existem restrições que são as normais em quaisquer dos métodos tradicionais. A única exceção, como já é conhecida na tradicional metodologia aplicada em rochas ígneas é relativa às alterações recentes que não afetam o comportamento da isócrona Pb/Pb (e.g., Babinsky 1993).

Embora possam ser obtidas até duas idades independentes (isócronas Pb/Pb e Pb/U), as mesmas podem ser falsas devido a presença de uma fase detrítica e/ou ser afetada por uma diagênese tardia. Exames cuidadosos utilizando M.E.V. e/ou exoscopia podem revelar detalhes importantes que levam ou não a validade geológica das idades obtidas.

2.7. - Determinações Rb/Sr e K/Ar em Resíduos de Carbonatos

Concentrações de K e Rb em carbonatos são muito baixas ou ausentes em carbonatos puros, e essencialmente dependem da pureza ou do teor de componentes siliciclásticos presentes. Estes elementos vão estar concentrados na fase não carbonática ou melhor, no resíduo após um processo de lixiviação ou dissolução com ácido clorídrico em geral.

Dependendo da natureza da fase insolúvel, os resíduos podem se constituir em materiais datáveis pelos métodos geocronológicos clássicos como K/Ar e Rb/Sr. Em razão da sua origem sedimentar, os procedimentos analíticos e interpretativos nos resíduos devem ser essencialmente os mesmos daqueles tradicionalmente descritos ou preconizados como por exemplo por Clauer (1976) ou Cordani et al. (1978). Um cuidado adicional, no caso, prende-se a lixiviação com ácidos que pode implicar na perda preferencial de Sr radiogênico de alguns minerais com baixa energia de ligação para este isótopo, ocupando uma posição cujas características iônicas e reticulares eram favoráveis para Rb ou K. Entre alguns estudos conduzidos com a finalidade de observar possíveis efeitos da lixiviação ácida podemos citar o trabalho de Chaudhuri & Brookins (1979). Segundo estes autores, o ácido clorídrico removeria, preferencialmente o Sr de posições que permitem trocas isotópicas em minerais como montmorilonitas, vermiculitas e até illitas. Os minerais submetidos a tal lixiviação ácida seriam dominados por componentes mais resistentes à troca tendo razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ maior, prognosticando-se daí que as idades obtidas em minerais como illitas, tratadas com HCl, poderiam dar "uma estimativa máxima de idade de sedimentação e, como tal, poderiam ser usadas para avaliar os prováveis modos de origem das mesmas".

A validade ou consistência desta afirmação tem importantes implicações na interpretação não só de idades K/Ar como Rb/Sr. No caso Rb/Sr, Chaudhuri & Brookins (op. cit) verificaram que idades de illitas lixiviadas apresentavam-se invariavelmente maiores em cerca de 15% em relação a de minerais não tratados e geralmente maiores do que a idade bioestratigráfica evidenciando, nestes casos, a possível presença de ^{87}Sr herdado, e não se devendo propriamente a distorções devidas a procedimentos analíticos adotados. Como possíveis exemplos destacaríamos análises nos resíduos e frações finas obtidas por descarbonatação de calcários negros e amarelos a amarelos-cinzas da Formação Salitre (Freitas Macedo & Bonhomme 1984) e também em carbonatos da Formação Irati (Bacia do Paraná) onde analisamos apenas os resíduos de lixiviação ácida com HCl 1N. No primeiro caso, embora a descarbonatação tenha sido efetuada empregando métodos mais suaves, como desagregação criostática e resinas trocadoras de íons, pode ter havido mesmo assim, no nosso entender, extração preferencial de ^{87}Sr radiogênico, pois a isócrona resultante de $767 \pm 18\text{Ma}$ com $R_0 = 0,7076 \pm 0,0003$ é totalmente discordante com a determinação Rb/Sr atribuída à Formação Bebedouro cuja idade é de cerca de 930Ma como veremos mais adiante. Embora na literatura não há maiores comentários sobre esta discrepância entre idades, estas são interpretadas como um "valor mínimo, característico de uma homogeneização precoce do sistema". Entretanto, cabem algumas reflexões neste tema:

1. A Formação Salitre do Grupo Una é mais antiga e não seria coeva a nenhuma das formações do Grupo Bambuí.
2. As idades isocrônicas Rb/Sr obtidas seriam reflexo de processos de homogeneizações posteriores à sedimentação e condicionadas a eventos e características distintas das bacias respectivas (Bambuí e Lençóis).

3. A isócrona da Formação Salitre é de mistura por envolver um a componente detrítico insolúvel, e outra mais solúvel com o qual foi estabelecido troca isotópica parcial, não chegando a equilibrar totalmente o sistema isotópico.

O exemplo obtido para a Formação Irati parece-nos mais sugestivo, conforme pode ser melhor avaliado através do diagrama isocrônico da Fig. 5. Os cinco resíduos de carbonatos dolomíticos (v. Tab. 7), todos eles coletados em camadas portadoras de *Mesosaurus*, devidamente separados por dissolução com HCl 1N, posicionam-se irregularmente, e de forma nitidamente acima da isócrona de referência publicada por Thomaz Filho (1976) que utilizou pelitos do poço LI-1-SP e análises em rocha total. O não alinhamento reflete não só o caráter detrítico, que por difratometria revela, além da illita, outros minerais como a caolinita, mas também uma possível dissolução de ^{87}Sr radiogênico fracamente ligado aos argilo-minerais presentes, (e.g., amostra 5B).

Este exemplo, como no caso da Formação Salitre, em que ambos são carbonatos dolomíticos, impele-nos a concluir que o procedimento de estudar resíduos em tais materiais pode conduzir a isócronas ou pseudo-isócronas sem significado geológico aparente.

O mesmo não pode ser dito ainda com respeito a calcários não dolomíticos, e mármore em que condições genéticas podem ser mais simples ou ter sofrido uma homogeneização isotópica por ação metamórfica. Calcários puros são geralmente formados em águas rasas e limpas, onde a penetração de luz torna o meio adequado, não só a vida de vegetais fotossintetizantes, como também de foraminíferos e outros organismos carbonatados. Não deve haver, portanto, grande afluxo de detritos grosseiros continentais que turvem a água produzindo, conseqüentemente, rochas impuras. A fase detrítica, em tais casos, deve ser mínima e bastante fina a muito fina ou ser essencialmente argilosa, o que aparentemente facilitaria a obtenção de isócronas de boa qualidade no caso de ter sido cumprida a condição de homogeneização isotópica inicial.

No entanto, dois estudos efetuados em resíduos de carbonatos extraídos com HCl revelaram idades aparentes mais jovens do que esperado (Clauer 1976), ao que tudo indica, devido a extração preferencial de ^{87}Sr radiogênico de illita por HCl. Em pelo menos um dos estudos, contudo este autor (op. cit) não descarta a hipótese de uma rehomogeneização isotópica posterior.

Embora seja prematura a idéia, em função de poucos estudos, parece-nos que carbonatos dolomíticos e impuros são portadores de minerais detríticos praticamente insolúveis à tratamento com HCl, enquanto que calcários finos e micríticos, mais puros, são portadores de argilo-minerais mais sensíveis à extração de ^{87}Sr radiogênico, podendo levar a uma idade aparente mais jovem. Este comportamento é relacionado a estruturas cristalógicas dos minerais presentes, em especial das illitas e argilo-minerais com capacidade de estabelecer trocas catiônicas.

SPR	No. Campo	Rb(ppm)	Sr(ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$		
13010	R.Cl.-1A (Res)	42.8	53.49	0.72203	9E-05	2.32	0.03
13014	R.Cl.-1C (Res)	49.5	52.9	0.72884	0.0001	2.71	0.04
13012	Por.-4B (Res)	35.4	69.8	0.71957	0.0009	1.47	0.02
13011	It.-5A (Res)	97.6	74.1	0.73561	0.0001	3.82	0.05
13013	It.-5B (Res)	113	45.6	0.7472	0.0002	7.19	0.1
	AT-45			0.7105	0.0012	0.035	0.001
	AT-48A			0.7089	0.0011	0.01	0.01
	AT-50			0.7296	0.0025	5.32	0.15
	AT-51			0.7236	0.0011	3.73	0.11

Tab. 7 - Dados analíticos de resíduos de carbonatos dolomíticos da Formação Irati. As amostras AT são de folhelhos (RT) analisadas por Thomaz Filho (1976).

Fig. 5: Diagrama isocrônico Rb/Sr em resíduos de carbonatos dolomíticos Irati. A isócrona de 265Ma é aquela obtida por Thomaz Filho (1976) em folhelhos do poço LI-1-SP e análises em rocha total

No que tange às determinações K/Ar, cabe comentar que estas restrições utilizadas como suporte à outras metodologias radiogeocronológicas, sempre caracterizando o fechamento do sistema ao ^{40}Ar radiogênico. Como tal, as idades K/Ar são geralmente menores que as obtidas por outras metodologias como Rb/Sr. No contexto deste trabalho são escassas as determinações K/Ar que discutiremos, já que no âmbito dos carbonatos tão somente os seus resíduos siliciclásticos são datáveis.

2.8. - Metodologia Sm/Nd em Carbonatos e Sedimentos

Da mesma forma que na metodologia K/Ar, pela primeira vez nós serviremos de algumas determinações isotópicas Sm/Nd contidas em resíduos de carbonatos e siltitos do Grupo Bambuí para tentar elucidar a natureza e a idade média do material fonte, o que é estabelecido habitualmente através de idades modelos T_{DM} . Neste particular, cabe mencionar o recente trabalho de Toulkeridis et al. (1994) que obteve uma isócrona Sm/Nd em resíduos e lixiviados (100ml HCl 0,05N) separados de carbonatos do Grupo Fig Tree (África do Sul). A idade de $3102 \pm 64\text{Ma}$, cerca de 120 - 160Ma mais jovem que a deposicional, foi considerada como de um evento térmico, relacionado provavelmente a intrusão de batólitos ocorrida durante a atividade magmática principal ao redor de 3105Ma na região de Barberton. As idades modelos T_{DM} nos carbonatos não tratados revelaram-se por sua vez mais antigas, da ordem de $3420 \pm 30\text{Ma}$ e $3227 \pm 4\text{Ma}$ (Kroner et al. 1991) obtida em zircões de rochas vulcano clásticas de base e do topo do Grupo.

As idades modelos T_{DM} (Sm/Nd) em sedimentos litificados fanerozóicos são relativamente constantes, ficando na faixa de cerca de 1,5 - 2,0Ga, em contraste com os turbiditos que são altamente variáveis (0 - 2,6Ga), conforme McLennan et al. (1990). A variabilidade é reflexo do tipo de material incorporado nos sedimentos de margens continentais. A predominância de componentes crustais antigos, mesmo reciclados, influenciarão na obtenção de idades antigas.

Com base na geoquímica e composição isotópica observada na razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ podem ser reconhecidos 4 tipos de material fonte:

1. Arco magmático não diferenciado moderno (rochas plutônicas e vulcânicas jovens não apresentando fracionamento em plagioclásio);
2. Crosta superior continental antiga (rochas ígneas e metamórficas e sedimentos reciclados);
3. Arco magmático diferenciado moderno e,
4. MORB

As proporções relativas destes componentes são funções de uma situação tectônica específica. No caso de sedimentos como os do Bambuí, que se encontra assentado sobre um cráton predominantemente arqueano, rodeado por vários cinturões do ciclo Brasileiro e fruto de pelo menos três ingressões marinhas, o padrão isotópico decorrente pode ser avaliado com base em duas ou três hipóteses relativas à sua sedimentação, como por exemplo numa bacia de antepaís conforme Chang (1986) e Thomaz Filhos et al (1995) ou como expansões de bacias "geossinclinais marginais" (Almeida 1967; Brito Neves & Pedreira 1992).

CAPÍTULO III

CARBONATOS NEOPROTEROZÓICOS DA AMÉRICA DO SUL

Carbonatos e rochas carbonáticas Neoproterozóicas (1000 - 570Ma) podem ser encontrados em várias regiões da América do Sul, notadamente no Brasil. A principal ocorrência no Brasil encontra-se ao longo do Rio São Francisco constituindo o Grupo Bambuí a oeste, e Grupo Una a leste, no estado da Bahia. Outras ocorrências menores, muito provavelmente cronocorrelacionáveis ao Grupo Una, são: os carbonatos do Sistema Sergipano (Grupos Miaba e Vaza Barris) que se estendem para Alagoas, do Grupo Rio Pardo e, provavelmente, dos calcários da Formação Ubari no Estado do Ceará.

Uma segunda ocorrência bastante importante é registrada junto ao Rio Paraguai, nos estados de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, e nos países limítrofes, Bolívia e Paraguai. Do lado Brasileiro as formações portadoras de carbonatos são: Araras, Bocaina, Cerradinho e Tamengo, sendo que estas 3 últimas constituem o Grupo Corumbá. Ainda do lado brasileiro, devemos mencionar os carbonatos da Bacia de Parecis, de possível idade Vendiana, a exemplo das formações que integram o Grupo Corumbá.

Na Argentina, carbonatos e rochas carbonáticas de maior expressão aparecem em três áreas distintas a saber:

- região de Tandília, na Província de Buenos Aires (Grupo La Tinta);
- noroeste da Argentina (Formação Puncoviscana)
- pré-cordilheira argentina (calcários das Serras Pié de Palo e Chica de Zonda, na Província de San Juan)

No Uruguai, na área conhecida como Terreno Nico Peres (TNP), Gaucher et al. (1995) descreveram duas formações portadoras de calcários (Polanco e Cerro Victória) constituindo o Grupo Arroyo del Soldado, cuja idade é admitida como sendo do Vendiano Superior, face à, pelo menos, dez espécies típicas e encontradas também no Estratotipo do Vendiano no Escudo Báltico. Até o momento não nos consta trabalhos de cunho isotópico e geocronológico em calcários do Grupo Arroyo del Soldado, assim como também em rochas carbonáticas de bacias pré-cambrianas em cinturões metamórficos polideformados como os do escudo sul-riograndense constituindo os mármores "metamórficos", e dos Grupos Açungui e São Roque que, aparentemente seriam todos do Neoproterozóico.

3.1. - Supergrupo São Francisco e Correlatos

O Supergrupo São Francisco, conforme Inda & Barbosa (1978) compreende os grupos Bambuí e Una. O Grupo Bambuí, perfazendo cerca de 300.000 Km², ocupa estados de Minas Gerais, Goiás, Tocantins e Bahia. O Grupo Una com cerca de 30.000 Km² acha-se totalmente no estado da Bahia e na Bacia de Irecê ou Lençóis.

Geocronologia		Bacia do São Francisco (GO/MG/BA)			Bacia de Lençóis (BA)		
Idades (Ref) (Ma)	Idades Relativas	Super- Grupo	Grupo	Formação	Super- Grupo	Grupo	Formação; Ciclos-Unidades
65	Cenozóico						~~~~~ Vazante ~~~~~ ~~~~~ Caatinga ~~~~~
	Mesozóico			~~~~~ Uruculã Mata da Corda Areado ~~~~~			
	Paleozóico						
570							
	Neoproterozóico	São Francisco	BambuÍ	Três Marias Serra da Saudade Lagoa do Jacaré Serra de Sta. Helena Sete Lagoas (Conglomerados)		Una	IV(T) - Jus/Irecé III(R) - N. Am/ir/Jus II(T) - Jus/Irecé I(R) - N.Am/Irecé (Conglomerados)
			"E" Paranoá Trairas/Ibiá	~~~~~			~~~~~?~~~~~?~~~~~
1000							Bebedouro
1600	Meso - proterozóico		"B"/Canastra		Espinhaço	Chapada Diamantina	Morro do Chapéu Caboclo Tombador
						Paraguaçu	
2500	Paleo - protero- zóico		Arraias/ Araxá			Rio dos Remédios (CPLX- Xique-Xique)	
	Arqueano		Embasamento			Embasamento	

Fig. 6 - Formações e/ou unidades que integram os grupos Bambuí (Dardene 1978 e Brown 1988) e Una (Souza et al 1993), em suas respectivas bacias.

O Grupo Bambuí abrange uma seqüência de sedimentos pelito-carbonáticos capeados por um pacote essencialmente arenoso e cuja espessura máxima pode chegar a cerca de 2.000 metros, sendo a sua espessura média em torno de 800 a 900 metros. Os problemas e a evolução de nomenclatura estratigráfica do Grupo Bambuí acham-se sintetizados no Léxico Estratigráfico Brasileiro (1984) e por Braun (1988).

As inúmeras subdivisões existentes, mais de 7, desde Costa & Branco (1961) demonstram de certa forma a diversidade faciológica e a dificuldade de correlacionar as diversas unidades identificadas em vários locais de estudo devido à falta de continuidade ou perda de individualidade na direção norte, tomando-se confundíveis. As divisões que têm sido mais adotadas e que são mais adequadas, pelo menos na sua parte meridional são aquelas propostas por Dardenne (1978) e Braun (1988), conforme aparece na Fig. 6. Compreende a Formação Três Marias no topo e o Subgrupo Paraopeba (Branco op. cit), dividido nas Formações Serra da Saudade, Lagoa do Jacaré, Serra de Santa Helena, Sete Lagoas e Jequitaiá. Esta última une os conglomerados basais que ocorrem descontinuamente com denominações como Carrancas, Samburá e Lagamar. Destas, duas são as formações portadoras de carbonatos: a basal, Sete Lagoas, de âmbito litorâneo com abundante matéria orgânica e a outra, Lagoa do Jacaré, de águas pouco mais profundas alternadas com rasas, dando origem a calcários argilosos escuros bem laminados alternados com as fácies de oosporitos e calcarenitos.

O Grupo Una, dividido nas formações Bebedouro (basal) e Salitre, está situada na região Central da Bahia com espessura média estimável no mínimo de 300 metros (Brito Neves, Inf. verbal). Uma integração e síntese atualizada, em especial da Formação Salitre, é apresentada por Souza et al. (1993). Segundo este trabalho as rochas carbonáticas aparecem na Formação Salitre e nas suas três unidades informais de fácies propostas por Bonfin et al. (1985) que são: Nova América, Jussara e Irecê. Estas fácies caracterizam quatro ciclos de sedimentação (Fig. 7): dois regressivos e dois transgressivos.

A Unidade Nova América, que ocorre tanto no ciclo I como no II, é constituída por calcissiltitos e laminitos algais na sua subunidade inferior, enquanto que na subunidade superior é constituído por doloarenitos cinza claros, doloarenitos e dolorruditos oolíticos e oncolíticos cinza esbranquiçada e cinza escuros, todos depositados em ambiente de supramaré a intermaré.

A Unidade Jussara que comparece apenas nos ciclos transgressivos II e IV são representados na Subunidade Inferior por calcissiltitos, calcilutitos e calcarenitos oolíticos e/ou oncolíticos, enquanto que a Unidade Superior é caracterizada por calcarenitos finos, médios e grossos, oolíticos e/ou oncolíticos de granulação grossa.

CICLO CYCLE	ESTE RELATÓRIO / THIS REPORT	SOUZA et al. (1988)	PEDREIRA et al. (1987)	BOMFIM et al. (1985)
IV	TRANSGRESSIVO <i>Transgressive</i> Upper IRECE JUSSARA Superior Lower JUSSARA Inferior	JUSSARA	JUSSARA	Sup. Med. JUSSARA Inf.
III	REGRESSIVO <i>Regressive</i> Upper SARANDI NOVA AMÉRICA Superior IRECE Lower NOVA AMÉRICA Inferior		SARANDI GABRIEL	GABRIEL NOVA AMÉRICA LAPÃO NOVA AMÉRICA
II	TRANSGRESSIVO <i>Transgressive</i> Upper JUSSARA Superior IRECÊ			
I	REGRESSIVO <i>Regressive</i> Upper IRECE NOVA AMÉRICA Superior Lower NOVA AMÉRICA Inferior	AMÉRICA DOURADA CAFARNAUM		

Fig. 7 - Unidades informais de fácies que compõem a Formação Salitre conforme Souza et al (1993), correlacionadas com unidades descritas em trabalhos anteriores.

A Unidade Irecê que aparece sempre associada aos níveis depositados em águas profundas (Unidade Jussara e Subunidade Nova América Superior) é constituída de calcarenitos finos a calcissiltitos de cor cinza-escuro a negra alternada com níveis terrígenos.

3.1.1. - Idades dos Grupos Bambuí e Una

Do ponto de vista paleontológico e de comparações com outras seqüências semelhantes, o Grupo Bambuí já foi considerado como sendo do período Cretácio (Liais 1872), passando por Siluriano (Derby 1879) e atualmente, como sendo do Neoproterozóico através da identificação de vários estromatólitos colunares como *Gymnosolem* ou *Boxonia* na Formação Sete Lagoas (Marchese 1984; Campos Neto 1979) e *Jurusania* na Formação Salitre (Srivastava 1982). Estromatólitos de tipo *Conophyton* cf. *cylindricus* (Moeri 1972) e *Conophyton* aff. *C. Metula* (Cloud & Dardenne 1973) encontrados nas proximidades de Vazante, são correntemente aceitos hoje como sendo pertencentes ao Grupo Paranoá e seus equivalentes.

Uma melhor definição em termos de idade paleontológica no Neoproterozóico é aquele propiciada por faunas do tipo Ediacara (metazoários e impressões fósseis), alguns tipos do Grupo das acritarcas e algas restritas ou confinadas ao Vendiano (~610-570Ma). Em que pese às numerosas descobertas de fósseis no mundo todo, ainda há pouca aceitação para correlações intercontinentais. Conforme Jenkins (1995), seqüências bem estudadas na

Eurásia, América do Norte e Austrália exibem de forma surpreendente um padrão em que há um aumento em números e diversificações das pistas fósseis e "restos" de corpos moles megascópicos na direção do Cambriano, embora o estrato que imediatamente as precedem seja relativamente estéreis e restritos a raras compressões de plantas "primitivas" e escassa palinoflora.

Inúmeros estudos em curso, como a descoberta de icnofósseis na Australia denominados de Ediacara precoce sobrepondo no tempo ao acritarcas e maiúsculos leiosferídeos (Jenkins op. cit), e recentes indicações geocronológicas reforçando a idéia de uma distribuição estreita no tempo, poderão ajudar no estabelecimento de uma bioestratigrafia para o final do Neoproterozóico.

No Brasil, e no que diz respeito ao Bambuí, os estudos paleontológicos são ainda escassos. Além dos trabalhos sobre estromatólitos de ampla distribuição no tempo e já citados, cabe-nos ainda citar trabalhos de Sommer (1971), Cassedanne (1982), Quadros (1987), Simonetti (1994) que relatam respectivamente, possíveis presenças de algas unicelulares, algas calcárias filamentosas, acritarcas (Leiospheridia, Vandalosphaeridium e Stictosphaeridium) e microfósseis diversos em várias amostras de superfície e de quatro poços que englobam o Bambuí. Os três primeiros estudos, infelizmente, carecem de confirmação quanto à presença ou exata localização como é o caso dos acritarcas que segundo Braun et al. (1990) não seriam atribuíveis ao Grupo Bambuí, mas possivelmente ao Paranoá. O trabalho de Simonetti (1994) é, no nosso entender, o mais abrangente. De uma forma geral, o Bambuí se mostrou praticamente estéril, enquanto o Paranoá confirmou a presença de alguns dos acritarcas, porém em um poço distinto dos examinados por Quadros, além de cocóides e fragmentos algáceos. No Bambuí os fósseis além de raros, restringem-se praticamente a cocóides, raros ou possíveis tricomas, espécimes em forma de vaso ou sugestão de presença de acritarca no poço 1-RF-1MG (~1866metros) na Formação Sete Lagoas.

Em resumo, dada a escassez de fósseis no Bambuí, em que uma das causas pode ser devida aos tipos de materiais desfavoráveis para preservação (carbonatos, folhelhos e siltitos) e, considerando ainda, as limitações para estabelecimento de uma bioestratigrafia mesmo para o Vendiano, parece-nos prematuro e/ou impossível atribuir alguma idade mais precisa do que é correntemente aceito, ou seja entre 1000 e 570Ma.

A alternativa fica por conta dos métodos radiogeocronológicos clássicos ou não muito clássicos, como quimioestratigrafia e que iremos abordar em sequência.

Praticamente todos os dados radiométricos Rb/Sr, K/Ar e Pb/Pb foram compilados ou obtidos (Pb/Pb) e amplamente discutidos na tese de Marly Babinsky (1993) que deu mais destaque à porção sul da Bacia de São Francisco.

Quando se trata de rochas sedimentares, as datações mais precisas são aquelas obtidas em zircões pela metodologia Pb/U separados de tufos vulcânicos ou inferidas de forma indireta, datando rochas ígneas que cortam preferencialmente parte dos estratos sedimentares. A não descoberta de tufos intercalados no Bambuí, faz com que recorramos à forma indireta de datação. Neste caso as determinações fornecem a idade máxima de sedimentação. Dentre as quatro determinações citadas na literatura, a de menor idade é aquela obtida por Machado & Schrank (1989) em zircões separados de um sill de traquito no Maciço de Piumhi (MG), porém que aparentemente não corta o Grupo Bambuí. Esses autores

consideram a idade de $635 \pm 2\text{Ma}$ como representando a idade máxima para a deposição dessas unidades" (Formação Paraopeba e Membro Samburá segundo Ferrari & Brandalise 1977). Esta afirmação parece ter bom suporte através das determinações da parte sul da Bacia do São Francisco e reportadas por diversos autores. As idades estão confinadas entre 640 a 590Ma (v. Tab. 8), se excluirmos as cifras mais jovens obtidas em testemunhos de sondagem de Cedro de Abaeté. A idade mais precisa é aquela obtida nas frações finas de folhelhos coletados em São Francisco do Sul que é de $597 \pm 8\text{Ma}$, concordante dentro do erro experimental com a idade de $623 \pm 27\text{Ma}$ estimada por análises em rocha total (Thomaz Filho et al. 1996). A idade mais antiga de 640Ma em siltitos coletados em Itacarambi demonstram, de certa forma, o efeito de minerais detríticos constatados pelos autores (Parenti Couto et al. 1981). A polêmica principal é com respeito à interpretação. Respalgadas em idéias de Cordani et al (1978), isócronas em rocha total, e mesmo frações finas, de pelitos que sofreram diagênese ou, até provavelmente anquimetamorfismo, podem registrar a idade de sedimentação. A condição de uniformização isotópica no momento da deposição seria garantida pelo processo de mistura mecânica. Tal fato parece ser verdadeiro quando a bacia é marinha, ambiente sob o qual o processo de halmirólise (Hummel 1922) teria importante papel de "horizontalizar" ou conseguir uma "isócrona zero" nos sedimentos recentes, conforme trabalho de Mizusaki (1993).

Os sedimentos do Grupo Bambuí, ao que tudo indica, tiveram satisfeita esta condição, a despeito de muitos autores especularem que as idades possam ser de diagênese tardia ou de evento epimetamórfico associado à fase principal da orogênese brasileira. Não obstante, segundo Bonhomme (1976), anquimetamorfismo e diagênese "vigorosa" verificados respectivamente em João Pinheiro e Januária (situados a 300km de distância entre si) não produziram efeitos que pudessem ser discriminantes temporalmente. Por este fato, amostras de João Pinheiro de $I_K = 5,0$ a $5,7$, e Januária de I_K de $6,3$ a $7,8$ (domínio da diagênese) aparecem em um único diagrama isocrônico, cuja idade recalculada para $\lambda = 1,42 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ é de $606 \pm 17\text{Ma}$.

Pelo menos três outros exemplos aparecem também no trabalho de Parenti Couto et al (1981). A dedução que se tem é que teria havido um amplo mecanismo de mistura em cada uma das formações estudadas. As razões iniciais entre 0,711 a 0,712 para análises em rocha total seriam uma comprovação. Por outro lado, razões altas ou maiores como aquelas verificadas em amostras de Cedro de Abaeté (I_K de $4 \pm 0,4$), R_o da ordem de 0,717, seriam reflexos de homogeneizações locais induzidas em torno de 540 e 440Ma por efeitos tectônicos ligados à evolução Brasileira.

Uma outra forma de aferir a possível idade de sedimentação das unidades terrígenas carbonáticas que integram o Bambuí, seria a definição da idade dos depósitos glaciais ou conglomerados sobre os quais assentam, aparentemente sem discordância e que possuem várias denominações locais como Macaúbas (leste de MG), Jequitai e Ibiã (oeste de MG) e Bebedouro (Ba).

Infelizmente na parte sul da Bacia de São Francisco, não foi efetuada nenhuma datação nos depósitos, seja de forma direta ou indireta. Apenas a Formação Bebedouro, na Bahia (Bacia de Lençóis), considerada como equivalente ao Macaúbas ou Jequitai, foi contemplada com várias determinações Rb/Sr e K/Ar.

Localidade	Formação/Grupo	Litologia/Material	I_K	Idade Isocr. Rb/Sr (Ma)	R_o	*Idade K/Ar (Ma)	Episódio/ Interpretação	Ref.
São Francisco do Sul	Sete Lagoas	Folhelho/RT	4,8 a 7,8	623 ± 27	0,7139	576 a 607	Sedimentação	1
São Francisco do Sul	Sete Lagoas	Folhelho/FF	4,8 a 7,8	597 ± 8	0,7106		Sedimentação	1 e 2
Januária/J. Pinheiro	Paraopeba	Siltito/FF	5,0 a 7,8	606 ± 17	0,7084		Anquimet.	2 e 3
Cedro do Abaeté	Paraopeba (M)	Siltito/FF	3,3	~ 570	~ 0,723		Diagênese	4
Cedro do Abaeté	Paraopeba (M e I)	Siltito/FF	3,7 a 4,4	541 ± 17	0,720	525	Epimetam.	4
Cedro do Abaeté	Paraopeba (S)	Siltito/FF	4,2	440 ± 20	0,717	468	Termo-tect	4
Itacarambi	Paraopeba	Siltito/RT	n.d	640 ± 15	0,7109		Sedimentação	5
Pirapora	Pirapora	Siltito/RT	n.d	590 ± 40	0,7115		Sedimentação	5
Felixlândia	Três Marias	Siltito/RT	n.d	620 ± 40	0,7125		Sedimentação	5

Abreviações: RT = Rocha Total; FF = Fração Fina (< 2µm); $R_o = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{inicial}}$

Observações: I_K = índice de cristalinidade (limites utilizados: >5,75 = diagênese; 3,50 - 5,75 = anquimetamorfismo; < 3,50 = epimetamorfismo); Idades (Ma) recalculadas para novas constantes.

* Determinações em frações finas

Referências: 1 - Thomaz Filho et al (1996)

2. Thomaz Filho & Lima (1981)

3. Thomaz Filho & Bonhomme (1974)

4. Bonhomme (1976)

5. Parenti Couto et al. (1981)

Tab. 8 - Quadro síntese das idades Rb/Sr e K/Ar do Grupo Bambuí (Parte Sul da Bacia)

Localidade	Grupo/Formação	Litologia/Material	I_K	Idade Isocr. Rb/Sr (Ma)	R_o	Idade K/Ar (Ma)	Interpretação	Ref.
Caatinga do Moura	Una/Bebedouro	Aren/FF e RT	5,8 a 9,8	932 ± 30 911 ± 27	0,740 0,736	876 a 901	Detritismo ou diagênese tardia	1
Cafarnaum	Una/Bebedouro	FF e RT	6,2 e 7,6	667 ± 30	0,736	583 e 592	Diagênese tardia	2
Fazenda Caraíba	Una/Bebedouro	FF e Res	3,7 a 5,9	~ 812	~ 0,713	539 a 658	Errócrona de mistura	2
Gaspar	Una/Bebedouro	FF	3,8 a 5,9	570 ± 7	0,7274	534 a 543	Epimetamorfismo tardio	2
Lages do Batata	Una/Salitre	Calc/FF (res)	3,9 a 7,0	767 ± 18	0,7076	528 a 566	Diagênese precoce	2
Fazenda Cachoeira(Bb6)	BambuÍ/Litofácies Ramalho	Pelito/FF	4,5 a 5,3	605 ± 47	0,708	554 a 574	Metamorfismo	2
Porto Novo (Bb7)	BambuÍ/Litofácies Ramalho	Pelito/FF	3,8 a 5,0	558 ± 40	0,719	532 a 560	Metamorfismo	2

Referências: 1. Macedo & Bonhomme (1984)
2. Macedo (1982)

Tab. 9 - Quadro síntese das idades Rb/Sr e K/Ar do Grupo Bambuí (Norte da Bacia, BA) e Grupo Una (Bacia de Lençóis, BA)

Na Tab. 9 relacionamos as idades geocronológicas do Grupo Una, considerado como equivalente ao Bambuí, bem como idades obtidas no litofácies Ramalho do Grupo Bambuí no estado da Bahia. Conforme esta tabela, a Formação Bebedouro apresenta pelo menos três possíveis idades, conforme local estudado. As idades são progressivamente decrescentes começando por cerca de 930Ma e terminando em 570Ma, à medida que diminui o índice de cristalinidade I_K , se excetuarmos as determinações relativas à Fazenda Caraíba aparentemente uma "errócrona" de mistura, conforme interpretação de Macedo (1982). Esta interpretação tem como possíveis suportes o I_K que se apresenta bastante variável entre 3,7 a 5,9 e também nas determinação K/Ar que estão na faixa de 658 a 539Ma. As illitas que constituem 100% das frações finas seriam mistura de uma fase detrítica (mais antiga) e fase anquimetamórfica (mais jovem). Sob este ponto de vista, a fase detrítica seria representada pelas illitas de Caatinga de Moura, consideradas também como de diagênese tardia.

Macedo & Bonhomme, (1984) preferiram optar pela hipótese de diagênese tardia, sem descartar a alternativa de se tratar de uma idade do material fonte ou detrítico. As demais determinações (Cafamaum, Fazenda Caraíba e Gaspar) que constam na tese de Macedo (1982) foram descartadas ao se fazer esta opção, pois coerentemente os dados K/Ar mais jovens das illitas anquimetamórficas de Gaspar e o bom alinhamento das illitas (FF) diagenéticas de Caatinga de Moura induzem a propor a existência de um episódio diagenético tardio (cf. Thomaz Filho, 1976). Por outro lado, a idade mínima de cerca de 900Ma não discordaria da obtida para a Formação Caboclo, uma das unidades sotopostas discordantemente, se forem admitidas como válida a isócrona de $958 \pm 38\text{Ma}$ em fração fina e de $1290 \pm 52\text{Ma}$ obtida em rocha total por Brito Neves et al. (1978) e reinterpretadas por Freitas Macedo & Bonhomme (op. cit). Nesta reinterpretação não foi também considerada a possível idade de cerca de $730 \pm 30\text{Ma}$ ($R_0 = 0,736$), e não 600Ma, sugerido pelas amostras BA 4, 5 e 6 pelas mesmas razões já discutidas para o Bebedouro.

O caráter diacrônico dos diagramas isocrônicos Rb/Sr destas duas formações contrasta totalmente com o que é verificado nas rochas sedimentares do Grupo Bambuí (MG) e merece algumas reflexões.

Em primeiro lugar parece-nos importante distinguir o ambiente de sedimentação, que no caso da Formação Bebedouro advogam-na como de origem glacial (e.g., Montes 1977), embora os seus sedimentos tenham sido depositados em diversos ambientes como marinho ou deltáico (e.g., Pedreira 1973). Um segundo aspecto, também importante, é o fato observado de que os metarenitos do topo da Formação Bebedouro com estratificações cruzadas do tipo espinha-de-peixe e marcas onduladas estão parcialmente interdigitadas com a Formação Salitre (Pedreira op. cit).

O caráter diversificado do ambiente deposicional explicaria, de certa forma, a dispersão dos pontos no diagrama isocrônico Rb/Sr, sugerindo duas ou até mais isócronas (idades), possivelmente relacionadas aos ambientes ou possíveis condições deposicionais. Depósitos glaciais, por exemplo, primariam por minerais com pouca ou nenhum degradação, mantendo as características isotópicas da fonte, enquanto que depósitos marinhos forneceriam idades mais próximas ou mesmo a de deposição, conforme já exposto.

Parecem-nos estas as razões para a aparente diacronia verificada na Formação Bebedouro. Esta formação e outros equivalentes à Formação Sete Lagoas, foram depositados sobre um clima glacial. As evidências podem ser buscadas através das

excursões negativas do $\delta^{13}\text{C}$ registradas nos carbonatos imediatamente sobrepostos ou marcadas por razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ baixas, conforme já comentamos. Desta maneira as isócronas, cujas idades propostas são maiores do que 900Ma seriam relativas ou próximas a do material fonte que, pelas similaridades litológicas (metassiltitos e metargilitos avermelhados, em especial) e nas idades em frações finas, corresponderia à Formação Caboclo ($958 \pm 38\text{Ma}$). A validade da idade acima levaria-nos à aceitação de que o Bebedouro seja correlacionável ao episódio glacial Bas-Congo registrado na Bacia do Congo Ocidental e no Zaire, e estimado em cerca de 950Ma (Tardy 1986).

As outras opções, excluindo a errócrona correspondente à idade aparente de 830Ma de Caraibas, descartadas por Macedo & Bonhomme (1984) por não poderem "ser utilizados para fins estratigráficos", seriam as idades obtidas em frações finas de Cafamaum e Gaspar, cujas idades são, respectivamente, cerca de 670 e 570Ma. A idade correspondente à Cafamaum "não seria utilizável" sob dois aspectos e que são: a) não concorda dentro dos erros experimentais com a idade atribuída a Formação Salitre ($767 \pm 18\text{Ma}$) que se encontra interdigitando com o Bebedouro parcialmente, conforme comentado anteriormente; b) não concorda com período glacial Sturtiano de caráter mundial e estimado entre cerca de 800 e 720Ma (Shumakov & Elston 1989). Por razões semelhantes a idade correspondente a do Gaspar também não seria aceitável.

A dificuldade principal provém da aceitação ou não da idade da Formação Salitre, a qual é totalmente distoante das cifras obtidas para o Bambuí tido como cronocorrelato. Se observarmos sob este ponto de vista, a idade de $570 \pm 7\text{Ma}$ parece-nos até mais aceitável, pois o episódio glacial Varanger e equivalentes (Laplandiano e Marinoan) estão sendo quase que consensualmente aceitos como tendo ocorrido há $600 \pm 10\text{Ma}$ (Derry et al. 1992, Kaufman & Knoll 1995, entre outros).

Por outro lado, a cifra de 570Ma aproxima-se do ápice do evento Brasileiro, sendo pois, conforme admitido por Freitas Macedo (1982) reflexo do mesmo.

A idade da Formação Salitre parece-nos também questionável, pois as determinações foram feitas em resíduos dos carbonatos dolomíticos (~10% de dolomita). Conforme exemplo obtido em resíduos de carbonatos Irati, a idade obtida pode corresponder à do material fonte. Alguns indícios com I_k não uniforme variando entre 3,9 até 7,0, existência de dois pontos anormalmente posicionados bem abaixo da isócrona e, a suspeita de existência mesmo de resíduos de carbonatos não dolomíticos, conforme alguns resultados obtidos (Tab. 10) em calcários da Formação Lagoa do Jacaré (amostra MF-5), parecem demonstrar influência variável de detritismo ou, ao menos, tal procedimento experimental não é apropriado. No diagrama isocrônico (Fig. 8) Rb/Sr podemos observar a relativa dispersão e o não alinhamento dos pontos referentes aos resíduos de carbonatos examinados comparado à uma marga (poço 1-RC-GO), cuja idade convencional para $R_o = 0,709$ é de cerca de 600Ma. A errócrona de 982Ma e o alto valor de MSWD (92,1) evidenciarão, de certa forma, a inapropriedade de se utilizar resíduo, ao menos, como rocha total. A isócrona de 860Ma referente apenas às amostras MF-5, na conceituação de Chaudhuri & Brookins (1979), corresponderia à idade máxima de sedimentação da Formação Lagoa do Jacaré. Faltaram análises das frações finas dos resíduos, como procedido para a Formação Salitre para uma melhor conclusão.

Tipo de carbonato (Local)	No. Campo	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Calc. (Lagoa do Jacaré -MG)	MF-5B	10.470	0.83976
Calc. (RC-GO)	CHA-37	1.714	0.72438
Calc. (Lagoa do Jacaré -MG)	MF-5C	4.960	0.77210
Calc. (RF-MG)	CHA-53	3.160	0.73829
Mármore (S. do Cipó - MG)	MF-12G	11.900	0.80240
Marga (RC-GO)	RC-G-09	4.120	0.74427

Tab. 10 - Dados analíticos Rb/Sr em resíduos de calcários marga do Grupo Bambuí

Fig. 8 - Diagrama isocrônico de resíduos de carbonatos do Grupo Bambuí, comparados com dados obtidos em uma marga e mármore.

A idade da Formação Salitre permanece em aberto, no nosso entender, da mesma forma que a da Formação Bebedouro. Enquanto não forem definidas as validades das idades das formações do Grupo Una, seria bastante prematuro o estabelecimento de correlações com unidades que integram não só o Grupo Bambuí (MG), mas também com as unidades

sotopostas como, por exemplo, o Grupo Paranoá, cuja idade mínima seria de cerca de 720Ma, conforme isócronas Rb/Sr e K/Ar obtidas em glauconitas na Serra de São Domingos (Go) e cujos dados são ainda inéditos.

Os grupos Bebedouro e Salitre, ao que tudo indica, a exemplo das argilas da Formação Lontova (norte da Estônia), de idade reconhecidamente Cambriana Inferior (Gorokhov et al. 1995), seriam também portadores de illitas de diferentes gerações, hipótese sugerida aqui também em função dos I_K bastante variados.

Os grupos subjacentes do Grupo Una, constituídos pelos grupos Rio dos Remédios, Paraguaçu e Chapada Diamantina, demonstram serem do Mesoproterozóico, segundo as mesmas análises Rb/Sr já comentadas, e aliada à determinação Pb/Pb (Babinsky et al. 1993) em calcários da Formação Caboclo.

3.1.2. - Idades K/Ar dos Grupos Bambuí e Una

As idades K/Ar disponíveis na literatura nos dois grupos somam 43 no total, sendo 23 do Grupo Bambuí (MG e BA) e o restante do Una (3 da Formação Salitre e 17 da Formação Bebedouro), conforme Tab. 11 abaixo. Todas as determinações foram efetivadas em Strasbourg, França, sempre na fração fina ($< 2\mu m$).

Local/Formação	No (det)	Idades (Ma)	Médias	I_K	Idades Rb/Sr (Ma)	Ref.
São Francisco (MG)/ Sete Lagoas	15	576 a 662	612	4,4 a 5,4	597 ± 8	1
Cedro do Abaeté (Bambuí-MG)	2	487 e 526	506	3,3 a 4,2	594 ± 12	2
Fazenda Cachoeiro (Bambuí - BA)	3	554, 570 e 574	566	4,5 a 5,3	605 ± 47	3
Porto Novo (Bambuí)	3	532, 541 e 560	544	3,8 a 5,0	558 ± 40	3
Lages do Batata (BA)/ Salitre	3	528, 553 e 566	549	3,9 a 6,6	767 ± 18	4
Caatinga do Moura (BA)/ Bebedouro	6	876 a 901	887	6,9 a 9,8	932 ± 30	4
Caraíba(BA)/Bebedouro	6	539 a 658	596	4,0 a 5,9	$\cong 812$	3
Cafarnaum(BA)/Bebedouro	2	583 e 592	588	$\cong 7,6$	667 ± 30	3
Gaspar (BA)/Bebedouro	3	534, 539 e 543	539	$\cong 4,1$	570 ± 7	3
Total	43					

- 1 - Thomaz Filho & Bonhomme (1979)
- 2 - Bonhomme (1976)
- 3 - Macedo (1982)
- 4 - Macedo & Bonhomme (1984)

Tab. 11: Idades K/Ar em frações finas dos grupos Bambuí e Una comparativamente à 5 determinações Rb/Sr

De uma forma geral as idades K/Ar no Grupo Bambuí (MG ou BA) são concordantes dentro do erro experimental com as respectivas idades isocrônicas Rb/Sr. As

exceções flagrantes são representadas pelas duas determinações K/Ar obtidas em Cedro do Abaeté, onde um evento anqui a epigenético posterior do ciclo Brasileiro teria provocado perda de argônio das illitas ferromagnesianas (cf. Bonhomme, 1976).

As demais illitas, na maior parte aluminosas ($I_{002}/I_{001} > 0,40$), aparentemente comportaram-se como muscovitas típicas, retendo eficientemente argônio radiogênico tanto quanto ^{87}Sr radiogênico. No entanto não se descartando a possibilidade de terem retido argônio herdado, como parece ser o caso de várias das amostras analisadas da localidade de São Francisco. Neste caso, o episódio de caráter anquimetamórfico não teria reajustado totalmente o cronômetro K/Ar, o que poderia explicar a única exceção, em que a média das idades K/Ar (612 Ma) é superior à respectiva idade isocrônica Rb/Sr de $597 \pm 8\text{Ma}$.

No que respeita ao Grupo Una, as idades K/Ar nas suas duas formações mostram-se na mesma faixa ou até mais estreita (528 a 658Ma) que as do Bambuí (487 a 662Ma) se excluirmos as determinações em torno de 880Ma obtidas em illitas diagenéticas de Caatinga do Moura. Uma das conclusões lógicas que se chega, é que o episódio anquimetamórfico (I_k entre 3,7 a 5,7) que teria afetado os sedimentos do Grupo Una, teria ocorrido ao redor de 550Ma, enquanto amostras não afetadas ou menos metamorfisadas teriam preservado melhor não só o ^{40}Ar como também ^{87}Sr radiogênico, que poderiam ser parcialmente herdados. Isto pode ser depreendido pela estreita correlação verificada entre as idades K/Ar e Rb/Sr, aliadas com os índices de cristalinidade exibidos pelas amostras. As de amostras de I_k maior, como em Caatinga de Moura apresentam as maiores idades, enquanto que nas de Gaspar (I_k da ordem de 4,1), as idades K/Ar e isocrônica Rb/Sr são as menores no Grupo Una.

Nas outras 3 demais localidades estudadas onde os I_k são intermediários ou apresentam uma variação ampla como nos de Lages de Batata (Formação Salitre) e Caraíba (Formação Bebedouro) as idades seriam "mixtas" ou, conforme Macedo (1982) apregoa, tratar-se-ia de uma isócrona Rb/Sr seria de mistura (Caraíba).

3.1.3. - Idades Pb/Pb e Pb/U em carbonatos do Grupo Bambuí

Todas as determinações do sistema U, Th/Pb existentes em carbonatos do Grupo Bambuí (MG) restringem-se a tese de doutoramento de Marly Babinsky (1993) e trabalhos decorrentes da mesma, enquanto que a maioria das determinações isotópicas Pb/Pb e determinações de idades modelos em galenas aparece na síntese de Parenti Couto et al. (1981).

Resumidamente o que pode ser dito é que o sistema isotópico U/Pb, e provavelmente Th/Pb, em rochas carbonáticas na porção sul da Bacia São Francisco, foi aberto em tempos recentes e possivelmente perturbado por efeitos da tectônica brasileira em uma ampla extensão, principalmente nas bordas leste e oeste. A não obtenção de isócronas $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ e dispersão dos pontos acima da isócrona de referência inferidos pela metodologia isotópica Pb/Pb pode ser parcialmente atribuída ao fato de a maioria das amostras terem sido de superfície, portanto mais sujeitas a intemperismo e lixiviação de urânio. A única determinação isocrônica Pb/U mais favorável entre carbonatos analisados aparece ilustrado na Fig. 9. Esta amostra (MF-10) provem de uma área tectonizada, fora do domínio C_2 (Alkmin et al. 1989, conforme Fig. 13), próxima a Pains-Arcos. A idade isocrônica calculada de 603Ma com erro de 21Ma (1σ); calculada admitindo erro geológico, ou seja tomando MSWD = 1,00

conforme procedimento descrito em Kawashita et al (1990), é concordante com a idade isotópica Pb/Pb de $520 \pm 53\text{Ma}$ (v. Tab. 12) e com várias determinações Rb/Sr, em rocha total ou fração fina no Bambuí (Tab. 11).

Fig. 9 - Diagrama isocrônico $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ em 7 amostras MF-10 (RT) e lixiviado (cf. Babinski 1993).

Conforme a Tab. 12, a idade obtida para a amostra MF-9, juntamente com a obtida para a MF-19 ($565 \pm 89\text{Ma}$), constituem as mais confiáveis, no nosso entender por terem sido coletadas em áreas mais estáveis da bacia., Foram classificadas ao lado das outras amostras (MF-10, MF-3 e MF-7) como sendo do tipo I, caracterizadas por baixas concentrações de chumbo (menor do que 0,88ppm, em geral) e concentrações relativamente altas de urânio (entre 0,17 e 0,95ppm) e conseqüentemente maior concentração de Pb radiogênico in situ. Em contraste, foram constatadas amostras com altas concentrações de Pb (até 455,5ppm) com altas razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (até ~18,4) e baixas concentrações relativas de urânio ($\leq 1,22\text{ppm}$) que foram classificados como Pb III. Pelas características isotópicas e concentrações de Pb e U, a hipótese mais plausível é a de admitir que os chumbos do tipo III são do embasamento antigo, incorporado aos carbonatos por percolação de fluidos através de falhas reativadas (ou não) por efeito da tectônica brasileira, conforme Babinsky et al. (1993). Assim seria um Chumbo de 3º estágio, ao menos. Dentro desta ótica, é evidente que deve ter havido mistura dos chumbos I e III, como foram efetivamente encontrados e

Amostra (Form)	Domínio	Tipo de Pb	Isocr. Pb/Pb (MSWD)	μ ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$)	Isocr. U/Pb	$(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_o$	Interpretação
MF-7(S.L.)	Central-C ₂	III (a e b)	~ 2500	< 11,22	Desfav.	---	Pb crustal
MF-17S.L.)	Central-C ₂	III (c e b)	~ 2500	< 16,48	Desfav.	---	Pb crustal
MF-7(S.L.)	Central-C ₂	I	686 ± 69 (16,0)	22 a 185	Desfav.	---	mín de deposição.
MF-7(S.L.)	Central-C ₂	IV	Desfavorável	8,5 a 104	Desfav.	---	mistura I + III
MF-6(L.J.)	Central-C ₂	II	Desfavorável	0,35 - 10,40	Desfav.	17,88 ± 0,34	~Pb marinho
MF-10(S.L.)	Central-C ₂	I	520 ± 53 (9,16)	63 a 911	~600	~21,5	Episódio tardio
MF-19(S.L.)	Central-C ₁	I	565 ± 89 (14,2)	135 a 420	Desfav.	≤ 21,0	Episódio tardio
MF-3(S.L.)	Central E	I	842 ± 240(18,7)	6,3 a 265	~545	~ 17,5	Idades não confiáveis
MF-4(S.L.)	Central E	I	Desfavorável	23 a 84	Desfav.	---	Perda (U) e mist (Pb)
MF-5(L.J.)	Central E	II	Desfavorável	6 a 8	Desfav.	~18,40	~Pb/Pb marinho
MF-11(?)	F. Araçuaí (SC)	II	Desfavorável	0,3 a 4	Desfav.	~18,26	Metam (~570Ma)
MF-9 (?)	F. Brasília	I	872 ± 290(0,35)	5 a 123	~621	~17,4	Idades aparentes

Abreviações: S.L. = Formação Sete Lagoas

L.J. = Formação Lagoa do Jacaré

Tab.12: Quadro síntese das idades isotópicas Pb/Pb em rochas carbonáticas do Grupo Bambuí
(dados e interpretações cf. Babinski 1993)

classificados como do tipo IV, ocupando posições intermediárias entre as isócronas do tipo III e I (Fig. 10). Os chumbos do tipo II, também com teores altos de Pb (até ~165ppm) e baixos de U ($\leq 3,09$ ppm) que se encontram posicionados próximos à curva de evolução Pb (Stacey & Kramers 1975), foram admitidos como correspondentes mais ou menos ao Pb marinho da época de deposição dos carbonatos. As composições isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ no caso, ao contrário do Sr marinho, não foram nada homogêneas e por algumas razões que incluiríamos: tempo de residência do Pb bastante baixa de ~50 anos, alterações pós-deposicionais e maior ou menor contribuição de Pb radiogênico proveniente do pouco urânio presente. As prováveis razões iniciais para Pb/Pb tipo I com base nas determinações de composição isotópica em cálcrios do tipo II (MF-5-6 e 11) em que as razões Pb/U são maiores do que ~10 seriam:

$$(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 \cong 18,22$$

$$(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 \cong 15,67$$

$$(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_0 \cong 38,3$$

Estes valores, embora imprecisos, sevem para algumas especulações quanto às possíveis isócronas Pb/Pb e quanto à origem de pelo menos três tipos de Pb. Em primeiro lugar há de ressaltar a impropriedade de se utilizar as clássicas equações de evolução isotópica de Pb utilizando os dados obtidos, em razão de inegável perda de urânio em tempos recentes conforme já comentado.

Assim, possíveis valores de μ ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ atuais) esperados devem ser calculados em função de um presumido valor para a idade e composição isotópica homogênea para Pb inicial. A composição isotópica inicial mais ou menos homogênea dos chumbos classificados como do tipo I parece nos assegurar na maioria deles (Fig. 10) face ao bom alinhamento nos diagramas isocrônicos Pb/Pb. O que pode intrigar é a convergência das "isócronas" propiciadas pelos chumbo tipo I e III de idades modelo tão distintas (~680 e ~2500Ma) na direção das composições isotópicas do chumbo tipo II. Na verdade, a convergência indica que os chumbos I, II e III têm algo em comum. O Pb tipo III que intercepta a curva de evolução isotópica de Pb de Stacey & Kramers em 2 pontos (~2100 e 520Ma), segundo Babinski et al (1993) seria originário do embasamento e incorporado às rochas carbonáticas durante o evento Brasileiro. Este chumbo de composição isotópica bastante variada em função dos diversos μ , mas de idade mais ou menos bem definida, serviu como razões iniciais para uma evolução isotópica segundo novas razões $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ (μ). O Pb tipo I seria o exemplo, tendo como prováveis razões iniciais os valores sugeridos acima. Parece-nos que a maioria dos chumbos de carbonatos da porção Sul da Bacia do São Francisco pertence a esta categoria.

Nesta interpretação o Pb tipo IV, considerados por Babinski et al (1993) como mistura dos tipos I e III, seria decorrente de evoluções isotópicas de chumbo a partir de razões bem distintas, porém valores que pertencem ao Pb tipo III corrigido para a pequena presença de radiogênico gerado desde a sua incorporação nas rochas carbonáticas ("paleoisócrona" ou geócrona de 3º estágio).

Fig. 10 - Diagrama isocrônico Pb/Pb, tipos de chumbo e possíveis curvas de evolução isotópica para chumbos do tipo IV, com base em dados obtidos por Babinski (1993).

A sua comprovação é prejudicada pelo fato de o urânio ter sido lixiviado recentemente, mas as possíveis evoluções isotópicas, mesmo com base nos teores irreais de urânio, revelam retas mais paralelas à isócrona propiciada pelo Pb tipo I, quando se admitem o início da evolução isotópica como sendo de 600Ma. As curvas tracejadas indicam as hipotéticas evoluções isotópicas segundo o modelo em que as razões isotópicas partiram de valores que constituem a "paleoisócrona". As possíveis isócronas paralelas seriam assim geócronas de 4º estágio. Isto nos levaria a adotar procedimento distinto para a avaliação de melhor idade pelo método isocrônico Pb/Pb, como no caso do Bambuí, bem como quanto à forma de coleta.

Para a avaliação da melhor idade, o procedimento estatístico proposto por Titterton & Halliday (1979) seria, no nosso entender, um dos recomendados, enquanto que para a coleta é preciso respeitar as peculiaridades locais. Em locais como a das amostras MF-7, as coletas devem restringir a níveis bastante próximos da ordem de alguns metros, sob o risco de se obter isócronas de mistura ou 2 ou mais isócronas Pb/Pb paralelas que poderiam passar despercebidas.

Como suporte ao nosso modelo convém também fazer algumas considerações sobre as galenas do Grupo Bambuí. No diagrama isocrônico Pb/Pb (Fig. 11) aparecem os resultados de 5 galenas coletadas nas cercanias de Moema-Bom Despacho-Formiga (parte leste da Bacia) e de Sete Lagoas (parte oeste da Bacia), juntamente com os 18 dados isotópicos Pb/Pb de rochas calcárias MF coletadas em áreas próximas. O alinhamento sugere que a fonte de chumbo para essas galenas seria proveniente de um embasamento antigo, pelo menos do ciclo transamazônico, e mesma que a do Pb tipo III. As idades modelos calculadas de 600 ± 50 Ma (Parenti Couto et al. 1981) ou 650 ± 60 Ma (Iyer 1984) concordante com determinações Rb/Sr e Pb/Pb, e parecem corroborar que a sedimentação, diagênese, metamorfismo e as mineralizações de chumbo no Grupo Bambuí foram todos episódios relativamente restritos no tempo, concentrados em torno de 600Ma. A exemplo de galenas do Osen Sandstone no Escudo Báltico estudados por Bjorykke & Thorpe (1982), as mineralizações de chumbo derivados do embasamento teriam ocorrido logo após a sedimentação.

Sendo correta esta interpretação, as idades isocrônicas Pb/Pb de 565 e 520Ma em calcários estariam mais próximas da idade de mineralização do que a de 650Ma ou mesmo de 600Ma aqui inferidas com base na presumida curva de evolução isotópica média de Pb na crosta (Cumming & Richards 1975).

Fig. 11 - Dados isotópicos Pb/Pb de 5 galenas e 18 rochas carbonáticas coletadas nas cercanias Moema-Bom Despacho-Formiga e proximidades de Sete Lagoas.

3.1.4. - Determinações Sm/Nd no Grupo Bambuí

As idades modelo Sm/Nd e dados analíticos obtidos pela primeira vez em sedimentos do Grupo Bambuí aparecem na Tab. 13. São 7 análises no total, sendo 4 em resíduos de carbonatos, sendo um deles em mármore (MF-12G) coletado na região da Serra do Cipó, e três são de siltitos estudados anteriormente por Parenti Couto et al. (1981) pela metodologia Rb/Sr.

As idades modelos T_{DM} variando desde zero a 2,84Ga revelam a origem diversificada para a fonte dos sedimentos. No caso do Bambuí teríamos como possíveis materiais fontes rochas tipicamente crustais cujas idades são brasileiras ou pelo menos do Paleoproterozóico, no presente caso representados pelas rochas que constituem o embasamento cratônico.

Embora ainda sejam poucas as determinações Sm/Nd efetuadas em rochas do ciclo Brasileiro, as idades Sm-Nd modelo obtidas, em cerca de 80% das mesmas, são da

ordem de $1,0 \pm 0,2\text{Ga}$ ou $2,0 \pm 0,2\text{Ga}$ (e.g. Pimentel & Fuck 1992; Siga Jr 1995), enquanto que rochas do Cráton São Francisco (Sato, informação verbal) revelam idades T_{DM} de até 3000Ma. Do exposto, as idades modelos obtidas em sedimentos do Grupo Bambuí de cerca de 1500 e 2500Ma seriam mistas. A única amostra que destoia do padrão esperado seria aquela correspondente ao resíduo de calcissiltito MF-5E da Formação Lagoa do Jacaré. A composição isotópica de 0,51226, razão Sm/Nd de 0,34 e teores de Sm e Nd assemelham-se mais a de materiais tipo toleitos oceânicos do que para um materiais da crosta continental. No entanto, pelo fato de $\varepsilon_{\text{Nd}(0)}$ ser nitidamente negativo (-7,3) poder-se-ia especular que o mineral predominante é de origem siálica, provavelmente granada, anfibólio ou clinopiroxênio, cujas razões Sm/Nd são em média maiores do que 0,34 (Faure 1986).

A despeito desta alta diversidade nas idades modelos T_{DM} , típica de turbiditos, os 4 resíduos de carbonatos alinham-se segundo uma isócrona (Fig. 12) com MSWD de 0,12, correspondendo a uma idade de $570 \pm 43\text{Ma}$ (1σ). Esta idade é bastante concordante com a idade convencional Rb/Sr obtida para MF-12G de cerca de 545Ma ($R_0 = 0,710$). À primeira vista, seria pois mais lógico admitir que a idade isocrônica Sm/Nd seja a do metamorfismo. No entanto, esta amostra é mais determinante na definição da razão inicial de 0,51150 ($\varepsilon_{\text{Nd}(570\text{Ma})} = -8,01$). O alinhamento que pode ser fortuito, a exemplo do verificado na metodologia Rb/Sr, estaria sugerindo uma razão isotópica inicial bastante homogênea, independente do ambiente e do metamorfismo.

Fig. 12 - Diagrama isocrônico Sm/Nd de resíduos de carbonatos e siltitos do grupo Bambuí (MG).

Nº de Campo	Local	Litologia/ Material	Formação	Nd (ppm)	Sm (ppm)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{147}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	T_{DM} (Ga)	ϵ_{Nd} (0;0,57)
MF-10B	Ped. Camig.	calcário/res	Sete Lagoas	1,998	0,469	$0,51204 \pm 2$	$0,14295 \pm 10$	2,17	-11,7; -7,8
MF-5E	Ped. Servege	calcissiltito/ resíduo	Lagoa do Jacaré	3,677	1,238	$0,51226 \pm 3$	$0,20489 \pm 12$	<0	-7,3; -8,0
MF-19A	Januária	calcário/res	Sete Lagoas	0,831	0,222	$0,51211 \pm 11$	$0,16266 \pm 25$	2,84	-10,4; -7,9
MF-12	Serra do Cipó	mármore/res	Lagoa do Jacaré (?)	1,056	0,139	$0,51179 \pm 3$	$0,08011 \pm 10$	1,43	-16,5; -8,1
BX-10	Felixlândia	siltito/RT	Três Marias	40,26	7,498	$0,51203 \pm 3$	$0,11334 \pm 21$	1,54	-11,9; -5,8
AY-3	Pirapora	siltito/RT	Pirapora	47,99	9,042	$0,51203 \pm 3$	$0,11464 \pm 10$	1,56	-11,9; -5,9
CY-6	Itacarambi	siltito/RT	Pirapora	33,82	8,849	$0,51218 \pm 3$	$0,15922 \pm 13$	2,43	-9,0; -6,2

OBSERVAÇÕES:

- a) Metodologia Sm/Nd conforme descrito em Kawashita et al. (1992) e Sato et al. (1995)
b) Idades modelos T_{DM} segundo formalismo proposto por DePaolo (1981)
c) Resíduos de carbonatos foram obtidos após reação com HCl 1,0 N durante cerca de 30 minutos, seguido de centrifugação além de duas lavagens sucessivas com água deionizada.
d) Parâmetros usados para T_{DM} : $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0 = 0,51315$; $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0,217$

Tab. 13: Dados Analíticos e idades modelo Sm/Nd (Grupo Bambuí)

As 4 amostras (Fig. 13) distribuem-se na porção sul da Bacia do São Francisco. A amostra MF-19, por exemplo, provém do domínio estável C₁, cerca de 40km a NE de Januária, enquanto que a MF-5 (F. Lagoa do Jacaré) e MF-10 (F. Sete Lagoas) situam-se mais 400Km ao sul, nos flancos este e oeste da bacia respectivamente, já na zona de influência do ciclo Brasileiro. Preliminarmente, poderíamos concluir que os resíduos foram homogeneizados nos carbonatos através de fluidos diagenéticos entre cerca de 610 e 530Ma (nível 1 σ), mas, face às distâncias envolvidas e natureza diversificada dos carbonatos estudados, a possibilidade de o sistema Sm/Nd nos carbonatos ter sido rehomogeneizado quimicamente após a deposição, conforme ilustrado em Toulkeridis et al. (1990), não nos parece provável. Por outro lado, sem caracterizarmos as fases minerais presentes nos resíduos e análises nos lixiviados é difícil dizer se o comportamento seria semelhante ao exemplo descrito por Schaltegger et al. (1994) em sedimentos argilosos de Western Meseta (noroeste de Marrocos), onde foi verificada uma completa homogeneização isotópica.

As três outras análises Sm/Nd em siltitos fornecem-nos uma isócrona de referência com idade de 506 ± 124 Ma. Embora concordante e mais ou menos paralela à isócrona dos resíduos de carbonatos seria especulativo dizer que a cifra acima reforçaria a validade por uma outra interpretação, face à exiguidade de amostras analisadas e altos erros envolvidos.

3.1.5. - Composição Isotópica e Químioestratigrafia $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

A composição isotópica do Sr em calcários Bambuí de testemunhos do poço PSB-13-Mg (Montalvânia) foi apresentada pela primeira vez por Kawashita et al. (1987). A razão obtida para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,70767 foi sugerido como o valor mais provável para o "Mar" Bambuí, e devido a inexistência ou sugestões de uma curva precisa de variação secular para o Neoproterozóico, a não ser aquele proposto por Veizer et al. (1983), foi inferida uma idade vaga entre cerca de 650 e 800Ma. Novos trabalhos como os de Chang et al. (1993) e Kawashita et al. (1993, 1994), utilizando amostras mais favoráveis, procedimentos analíticos adequados e medições mais precisas com o novo espectrômetro VG-354, já amplamente discutidos no capítulo I, leva-nos a rever o valor anteriormente proposto de 0,70767 para $0,70740 \pm 0,00005$. Este valor seria, no nosso entender, inquestionável, pois vários critérios para sua aceitação estão verificados. O principal é relativo ao alto teor de estrôncio, chegando a milhares de ppm, o que sugere composição típica para um carbonato originalmente aragonítico.

As aragonitas primam pelo alto teor de Sr (até 10.000ppm), sendo as transformações cristalógicas responsáveis pela queda no seu teor e também possíveis alterações isotópicas. Conforme a Tab. 14 este efeito pode ser sentido em amostras quando o conteúdo de Sr cai nitidamente para centenas de ppm. O efeito é drástico para carbonatos metamorfisados, como foi verificado no caso de mármore do Complexo metavulcano-sedimentar da Coxilha do Batovi, oeste do escudo Sul-Rio-Grandense em que os teores de Sr chegam a valores tão baixos como cerca de 3ppm. Isto propiciou a Schmitt et al. (1994) o traçado de um diagrama isocrônico cuja provável idade isocrônica pode ser estimada em cerca de 600 ± 80 Ma ($R_0 = 0,713$). Este exemplo, como aqueles obtidos em dolomitos e carbonatos dolomíticos, em que as razões isotópicas são, em geral, sempre maiores do que a dos calcários contemporâneos levam nos a admitir que o valor de 0,70740 é o valor máximo para o Bambuí (MG).

No. de campo	Tipo	Local/Formação	Sr (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	Ref.
4B	C. Negro estrom.	Bom Despacho/Paraopeba	2700	0,70749	14,45	-7,14	1
4C	C. Negro estrom.	Bom Despacho/Paraopeba	620	0,70829	9,72	-7,89	1
4H	C. Negro estrom.	Bom Despacho/Paraopeba	1920	0,70742	13,17	-5,99	1
4I	C. Negro estrom.	Bom Despacho/Paraopeba	1310	0,70780	8,78	-7,25	1
4E	C. Negro estrom.	Bom Despacho/Paraopeba	390	0,70768	6,15	-8,98	1
3A	C. Negro estrom.	Bom Despacho/Paraopeba	3400	0,70752	11,33	-9,71	1
3B	C. Negro estrom.	Bom Despacho/Paraopeba	3300	0,70756	12,18	-10,16	1
3D	C. Negro estrom.	Bom Despacho/Paraopeba	1840	0,70782	10,03	-10,19	1
3E	C. Negro estrom.	Bom Despacho/Paraopeba	2620	0,70770	12,1	-9,59	1
3H	C. Negro estrom.	Bom Despacho/Paraopeba	4050	0,70738	11,63	-7,76	1
MF-5B	C. Negro argiloso	Paraopeba/Lagoa do Jacaré	900	0,70790	10,46	-12,36	1
MF-5C	C. Negro argiloso	Paraopeba/Lagoa do Jacaré	1100	0,70780	10,41	-12,69	1
MF-5E	C. Negro oolítico	Paraopeba/Lagoa do Jacaré	2400	0,70740	10,67	-11,47	1
MF-6A	C. Negro oolítico	Paraopeba/Lagoa do Jacaré	1920	n.d.	11,95	-9,87	1
MF-6B	C. Negro oolítico	Paraopeba/Lagoa do Jacaré	1680	0,70744	11,62	-9,55	1
MF-6C	C. Negro oolítico	Paraopeba/Lagoa do Jacaré	1010	n.d.	11,95	-9,87	1
MF-7C	C. Negro oolítico	Bom Despacho/Sete Lagoas	2050	0,70739	15,18	-6,22	1
MF-7D	C. Negro oolítico	Bom Despacho/Sete Lagoas	2750	n.d.	14,97	-7,23	1
MF-7E	C. Negro oolítico	Bom Despacho/Sete Lagoas	1350	0,70748	13,59	-7,37	1
MF-7G	C. Negro oolítico	Bom Despacho/Sete Lagoas	1340	n.d.	14,33	-6,99	1
MF-9D	C. Negro acinzentado	Pains-Arco/Sete Lagoas	2710	0,70758	10,96	-9,01	1
MF-9F	C. Negro acinzentado	Pains-Arco/Sete Lagoas	1030	0,70836	11,90	-7,80	1
MF-10B	C. Negro negro	APAMIG/Sete Lagoas	490	0,70757	0,90	-7,75	1
MF-10D	C. Negro negro	APAMIG/Sete Lagoas	1420	n.d.	1,19	-7,93	1
MF-10F	C. Negro negro	APAMIG/Sete Lagoas	840	n.d.	0,84	-8,08	1
MF-11B	Mármore branco acinz	P. Vêu de Noiva/Sete Lagoas	240	0,70851	-0,9	-8,3	1
MF-11D	Mármore branco acinz	P. Vêu de Noiva/Sete Lagoas	210	n.d.	-0,92	-8,52	1
MF-11F	Mármore branco acinz	P. Vêu de Noiva/Sete Lagoas	200	0,70900	-0,93	-8,63	1
MF-12D	Mármore acinzentado	P. Fazenda do Cipó	190	n.d.	-0,41	-9,51	1
MF-12E	Mármore acinzentado	P. Fazenda do Cipó	200	n.d.	-0,48	-9,73	1
MF-12G	Mármore acinzentado	P. Fazenda do Cipó	170	0,71007	-0,22	-9,55	1
PSB-13(403)	Calcário negro	Montalvânia/Sete Lagoas	1210	0,70767	n.d.	n.d.	2
RC-1(GO)	Calcário negro e acinz	Rio Corrente/Sete Lagoas	>1370	0,70723 a 0,70759	n.d.	n.d.	3

Ref.: 1 - Kawashita et al. 1993 2 - Kawashita et al. 1987 3 - Chang et al. 1993

Tab. 14: Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (PDB) e $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (PDB) em calcários do Grupo Bambuí

Quanto ao Grupo Una, são apenas disponíveis 17 determinações, conforme Tab. 15. Algumas das razões obtidas em calcários das 3 unidades da Formação Salitre (0,70734 a 0,70760) mostram total concordância com os valores obtidos para as Formações Sete Lagoas e Lagoa do Jacaré. Isto leva-nos, em princípio, a considerar que as duas bacias respectivas estiveram unidas um certo tempo. O tempo de residência bastante longo de ~ 4Ma do Sr, ao contrário do Pb de apenas cerca de 50 anos, seria responsável por este fato. Do exposto é de se concluir que as unidades Nova América, Jussara e Irecê seriam equivalentes ou coetâneas às formações Sete Lagoas e Lagoa do Jacaré.

Para inferirmos uma provável idade com base na razão proposta, podemos valer, por exemplo, da recente curva de variação secular proposta por Kaufman & Knoll (1995) que, a nosso exemplo, compilou uma série de trabalhos recentes para a sua elaboração. Se esta curva for válida (v. Figs. 4 e 14b) e se levamos em conta as determinações diretas Rb/Sr, Pb/Pb e K/Ar já comentadas, a idade mais provável seria da ordem de $595 \pm 5\text{Ma}$, ou seja, mais ou menos ao término do episódio glacial Varanger.

Com respeito ao Grupo Una, chegaríamos também à conclusão de que a idade Rb/Sr de 767Ma atribuída para a Formação Salitre seria fictícia, conforme já aventada. Esta especulação pode ser igualmente estendida à Formação Bebedouro com a qual interdiga parcialmente e, os Grupos Una e Bambuí seriam assim, totalmente equivalentes como é especulado desde muitos anos. A outra alternativa de que a idade da Formação Bebedouro de 930Ma seja correta ou mínima, traria muito mais dificuldades interpretativas. Primeiro seria com respeito à idade da Formação Salitre de 767Ma que além de discordante com o Bebedouro com quem interdiga parcialmente é também discordante com todas as determinações Rb/Sr e maioria das determinações de idades Pb/Pb do Bambuí. A terceira alternativa seria de que todas as determinações são corretas, ou seja, haveria discordâncias temporais inclusive entre o próprio Bebedouro e Salitre.

3.1.6. - $\delta^{13}\text{C}$ no Neoproterozóico e nos grupos Bambuí e Una.

A questão das possíveis diferenças nos ambientes prevalecentes por ocasião da deposição do Bebedouro e dos equivalentes ao Bambuí e de suas unidades imediatamente sobrepostas pode ser melhor inferida com determinações de $\delta^{13}\text{C}$.

A mais recente curva de variação secular de $\delta^{13}\text{C}$ para carbonatos marinhos entre 500 e 850Ma é aquela a proposta por Kaufman & Knoll (1995) conforme reproduzido na Fig. 14c. De certa forma é similar à proposta por Veizer et al. 1980, diferindo em alguns detalhes na faixa entre ~ 800 a 850Ma, que no caso deste último não traz dois altos e baixos.

Os aspectos mais concordantes e marcantes nas curvas desses autores são as excursões negativas que coincidiriam com episódios glaciais que seriam praticamente continentais. Um destes corresponde ao Varanger, um episódio aparentemente de menor duração, em comparação com o Sturtiano que além de mais longo, seria composto de 2 ou mais. Os altos que sucedem às excursões, como ao período pós-Varanger são associados normalmente à época de maior soterramento ou maior denudação e conseqüente soterramento.

GB	No Campo	Formação/Unidade	Local	Material	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (PDB)
28352	BKT-NA-01	Salitre(base)/N.Am.Inf.	Vereda do Jacaré	Calcário Negro	≤ 3	1290	$0,70760 \pm 4$	0,18	-5,64
28447	BKT-CR-03	Salitre(base) /N.Am.Inf.	Cabeceira do Rio	Calcário Cinza	45	85	n.d.	n.d.	n.d.
28355	BKT-IP-01	Salitre(topo) /N.Am.Inf.	Ipanema	Calcário Escuro	≤ 3	420	$0,70780 \pm 15$	n.d.	n.d.
28356	BKT-IP-02	Salitre(topo) /N.Am.Inf.	Ipanema	Calcário Escuro	≤ 3	460	$0,70792 \pm 9$	n.d.	n.d.
28357	BKT-NAS-01	Salitre/ N.Am. Sup.	João Dourado (N)	Calcarenito Escuro	≤ 3	885	n.d.	n.d.	n.d.
28358	BKT-NAS-02	Salitre/ N.Am. Sup.	João Dourado (N)	Calcarenito Escuro	≤ 3	900	$0,70835 \pm 4$	n.d.	n.d.
28359	BKT-TEE-01	Salitre/ N.Am. Sup.	Achado	Calcário	≤ 3	1500	$0,70772 \pm 9$	n.d.	n.d.
28360	BKT-IR-A	Salitre/Irecê	Irecê-Jussara	Calcário Cinza	≤ 3	1200	$0,70750 \pm 14$	n.d.	n.d.
28362	BKT-IR-C	Salitre/Irecê	Irecê-Jussara	Calcário Cinza	≤ 3	750	$0,70753 \pm 12$	n.d.	n.d.
28364	BKT-IR-E	Salitre/Irecê	Irecê-Jussara	Calcário Cinza	≤ 3	340	$0,70740 \pm 11$	n.d.	n.d.
28366	BKT-JS2-01	Salitre/Jussara	Irecê-Jussara	Calcilitito	≤ 3	760	$0,70747 \pm 14$	n.d.	n.d.
28367	BKT-JS3-01	Salitre/Jussara	Jussara	Calcário Escuro	≤ 3	1590	$0,70734 \pm 6$	+8,89	-3,83
28381	BKT-RP-01	Salitre/N. Am. Inf.	Carne Assada (E)	Calcário Dolomítico	19	420	$0,70868 \pm 16$	-0,50	-9,80
	8-183*	Salitre/A1	Irecê Oeste	Calc. Mic. Esc.	8	720	$0,70796 \pm 6$	+6,94	n.d.
	8-204*	Salitre/A1	Irecê Oeste	Calc. Mic. Esc.	15	460	$0,70795 \pm 6$	+8,71	-5,31
	8-213*	Salitre/B1	Irecê Oeste	Calc. Cinza Claro	≤ 3	270	$0,70988 \pm 6$	+9,98	-4,54
	8-M-01-A*	Salitre/C	Irecê Leste	Calc. Dolomítico	n.d.	n.d.	$0,71329 \pm 6$	n.d.	n.d.
	8-M-57*	Salitre/C	Irecê Leste	Calc. Dol. Lam	n.d.	n.d.	$0,70889 \pm 6$	n.d.	n.d.
	8-M-03A	Salitre/A1	Irecê Leste	Calc. Mic. Esc.	n.d.	n.d.	$0,71070 \pm 6$	n.d.	n.d.
28343	BKT-C-01	Caboclo (topo)	Faz. Bco Econômico	Dolomito	≤ 3	25	n.d.	n.d.	n.d.
28686	BKT-FC-01	Caboclo (base)	Fazenda Cristal	Dolomito	≤ 3	15	$0,71440 \pm 10$	n.d.	n.d.
28344	BKT-FC-02	Caboclo (base)	Fazenda Cristal	Dolomito	6	22	n.d.	n.d.	n.d.
28345	BKT-FC-03	Caboclo (base)	Fazenda Cristal	Dolomito	8	23	$0,71501 \pm 6$	n.d.	n.d.
28346	BKT-FC-04	Caboclo (base)	Fazenda Cristal	Dolomito	16	28	n.d.	n.d.	n.d.
28347	BKT-CR-00	Bebedouro	Cabeceira do Rio	Doloarenito	3	12	n.d.	n.d.	n.d.
28353	BKT-CA-01	Caatinga (base)	Pedr. Tareco	Calcário am.	11	200	$0,71007 \pm 7$	n.d.	n.d.
28354	BKT-CA-02	Caatinga (topo)	Pedr. Tareco	Calcário am.	6	100	n.d.	n.d.	n.d.

OBS.: * Amostras coletadas por Dr. A. Misi e análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtidos por Dr J. R. Torquato (1980)

Tab. 15 - Teores de Rb/Sr, Sr, razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e dados de $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ em calcários do Grupo Una e dolomitos da Formação Caboclo. Para efeito de comparação constam dados referentes a dois calcários Caatinga, resultantes da dissolução/precipitação de calcário do Grupo Una.

Fig. 14 a - Faixa de idades estimadas das assembléias fósseis
 CLSA = Acrítarcas acanthomórficos criogenianos
 D = Fóssil em forma de disco (Montanhas Mackenzie, Canadá)
 LSA = Acrítarcas L. S. do Neoproterozóico III
 E = Fauna Ediocara (Austrália)
 CI = Cloudina
 ND* = pequenos moluscos conchíferos de Nemakit-Daldyn (Sibéria)
 b - Curva de variação secular da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
 c - Variação secular para $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$

Com respeito ao Bambuí, nos primeiros trabalhos como o de Torquato & Misi (1977) e mesmo nos mais recentes como o de Kawashita et al. (1993), onde as amostras são de superfície, já se vislumbravam 2 grupos distintos de amostras (~ 0 ou negativos e valores anômalos $> 5,0\%$) que eram vagamente atribuídos a ambientes distintos e sem correlação estratigráfica como existem nos trabalhos modernos.

No Bambuí, Iyer et al. (1995) e Chang et al. (1993), a exemplos dos dados de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos por Torquato (1980) na região de Bunitis-Arinos e na Serra de São Domingos, conforme Fig.s 15 e 16, mostram claramente valores negativos que precedem valores anômalamente altos como da ordem de $+15\%$. Uma síntese de todos os resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e também de $\delta^{18}\text{O}$ disponíveis nos Grupos Bambuí e Una, juntamente com a da Formação Bebedouro pode ser vista na Tab. 16

Valores fortemente positivos como encontrados no Bambuí (MG), não são usuais. Conforme Kaufman et al (1995) no intervalo de 850Ma a 530Ma houve vários períodos em que $\delta^{13}\text{C}$ persistiu com valores positivos altos até quase da ordem de 10% , intercalados por períodos de curta duração em que os $\delta^{13}\text{C}$ incursionaram para valores negativos. Período de incursão negativa mais pronunciada, segundo esta curva, corresponde ao episódio Varanger quando $\delta^{13}\text{C}$ chega a até -5% , como parece ter correspondido aos carbonatos da base do Grupo Una e Formação Bebedouro. No Grupo Bambuí a incursão é também registrada, porém a valores não tão negativos. Chega à ordem de -3% , mas os valores positivos são em contraste muito maiores do que aqueles registrados no Grupo Una que atinge valores da ordem de $+11\%$ conforme Torquato & Misi (1977) e Misi (1993).

Certamente as condições ambientais prevaescentes foram distintas, mas o padrão apresentado em ambos os grupos, ou seja período de $\delta^{13}\text{C}$ negativo na base seguido de período com $\delta^{13}\text{C}$ positivo para o topo, seria indicativo de sincronidade formacional dos mesmos. O episódio glacial teria sido mais rigoroso na Bacia de Lençóis, enquanto que o fluxo de carbono orgânico marinho (Knoll et al. 1986) ou soterramento de carbono orgânico e conseqüentemente maior velocidade de sedimentação (Berner 1989) teria sido maior na Bacia do São Francisco.

Embora a quimioestratigrafia, com base em isótopos de carbono seja possível no Neoproterozóico, pela aceitação quase unânime de que revela eventos globais, paradoxalmente a sua aplicação no Bambuí e Una, tão próximos geograficamente, suscita dúvidas que devem ser ainda melhor esclarecidas. A primeira dúvida é relativa aos episódios e sedimentos glaciais que são encontrados nas duas bacias. Poderiam ser ambas um único, Varanger ou "Bas-Congo" ($\sim 950\text{Ma}$, Cahen & Lepersonne 1981 e Tardy 1986) conforme poderia sugerir em função da idade Rb/Sr sugerida de cerca de 930Ma na Formação Bebedouro, mas que a nosso ver poderia ser a idade do material fonte, conforme aventado.

Fig. 15 - Perfil isotópico ($\delta^{13}\text{C}$) da Formação Sete Lagoas, na região de Serra de São Domingos.

Fig. 16 - Perfil isotópico ($\delta^{13}\text{C}$) da Formação Sete Lagoas na região de Serra de São Domingos

Unidade ou Formação	$\delta^{13}\text{C}_{\text{‰}}$ (PDB) Material	Cafarnaum (Una - BA)		Barra do Mendes (Una - BA)		Canarana (Una - BA)		Serra do Ramalho (Bambu - BA)
		Grupo A	Grupo B	Grupo A	Grupo B	Grupo A	Grupo B	
A1	(Calc. mlc.)	(+3,4 a +7,5)	5,0 a -2,8	+3,2 a +10,8	(-1,9 a +0,4)	+3,6 a +9,4	—	+6,8 a +14,2 (unidade3)
A1	Oolítico							
B1	Dolomito	—	-2,6 a +0,8	+5,0 a +10,9	—	3,5 a +6,6	(-1,6 a +2,8)	+7,4 a +8,8 (unidade4)
B	Calc. dol.	—	-6,6 a +0,	(+4,80 a +5,3)	-5,6 a +4,6	(+3,9 a +6,1)	-1,9 a +2,8	+2,7 a +5,7 (unidade 5)
C	Dolomito	—	-6,6 a -0,4	—	-5,8 a -3,4	—	—	(+0,15 a +2,3) (unidade6)
Formação Bebedouro	glacigênico	—	-6,5 a -2,9	—	—	—	—	—

Tab. 16: Dados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{‰}}$ (PDB) em rochas carbonáticas dos grupos Bambuí (Serra do Ramalho) e Una (Chapada do Irecê). As faixas de valores foram baseadas em dados apresentados por Torquato (1980), enquanto as unidades seguem a divisão estratigráfica proposta por Misi (1979).

Falta-nos estudos Rb/Sr em sedimentos glaciais de idade mais ou menos bem estabelecida como Varanger, na África e equivalentes em outras partes do mundo. No Bambuí parece-nos que o mais interessante seria efetuar determinação direta em sedimentos do Membro Samburá na região de Piumhi, que segundo Machado & Shrank seria mais novo do que 635Ma. Pelo perfil isotópico conhecido, tanto no Bambuí como no Una, pode-se admitir que muitos dos seus conglomerados basais, incluindo o Samburá, ainda que não sejam clássicos tilitos seriam de origem glacial. Idades Rb/Sr mais antigas do que esperadas, especialmente nas frações finas, podem revelar como uma importante ferramenta para tais correlações. As isócronas Rb/Sr obtidas em amostras da Formação Bebedouro coletadas em Cafamaum e Caraiba podem configurar exemplos de isócronas fictícias.

A caracterização ambiental com base em $\delta^{13}\text{C}$ não só nestas áreas de coleta, mas também em Gaspar onde a isócrona Rb/Sr indicou idade próxima de 600Ma, poderia explicar melhor se as hipóteses aventadas de mistura e episódios tardios de homogeneização isotópica estariam corretas.

3.1.7. - Composições isotópicas de oxigênio em carbonatos e de enxofre em baritas e sulfetos

Embora composições isotópicas de oxigênio, ou mais precisamente $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$, sejam obtidas simultaneamente com $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ no mesmo gás (CO_2), as mesmas não têm sido utilizadas nos recentes trabalhos que envolvem carbonatos Neoproterozóico (e.g. Kaufman et al. 1993; Kaufman & Knoll 1995). As três principais razões são:

- a) ao contrário de $\delta^{13}\text{C}$, a composição isotópica do oxigênio em carbonatos não apresenta flutuações ou variações marcantes em um certo período como apresentado pelo carbono,
- b) aparentemente o oxigênio de carbonatos é mais suscetível a trocas isotópicas com oxigênio de águas meteóricas ou hidrotermais e,
- c) não há uma forma adequada de aferir, se a composição isotópica é fidedigna de forma direta como acontece no carbono em que é avaliada através de:

$$\Delta = \delta^{13}\text{C}_{\text{carbonato}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{orgânico}}$$

Não obstante, o oxigênio através de sua composição isotópica pode se mostrar como um sensível indicador de diagênese. As trocas isotópicas com fluidos hidrotermais ou meteóricas levam a decréscimo nos valores de $\delta^{18}\text{O}$. De uma forma geral, segundo Kaufman & Knoll (1995), tais decréscimos observados não afetam de forma significativa $\delta^{13}\text{C}$, quando as análises são restritas a unidades neoproterozóicas bem individualizadas e examinadas à luz de diagramas $\delta^{13}\text{C} \times \delta^{18}\text{O}$.

Ao contrário, quando há grandes variações em $\delta^{13}\text{C}$, estes diagramas revelam uma reta de inclinação positiva. Conforme Fairchild et al. (1990) e Kaufman et al. (1992), em tais casos a composição isotópica mais real e ou próxima da real seria aquela propiciada pela amostra com maior enriquecimento em $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$.

Com respeito ao Grupo Bambuí, os dados de isótopos de oxigênio disponíveis aparecem nos mesmos trabalhos mencionados por ocasião dos comentários sobre $\delta^{13}\text{C}$ em que relatamos valores não usuais positivos bem como excursões negativas significantes. Como tal, conforme Iyer et al (1995) mostram 2 retas distintas com correlação positiva. Seja

de um tipo ou outro, ambos parecem evidenciar (Iyer et al. op. cit), maior ou menor efeito por trocas isotópicas com fluidos hidrotermais ou águas meteóricas.

Se houve efeito por trocas isotópicas recentes ao nível das formações estudadas, isto não parece muito evidente ao nível de afloramentos, com talvez uma única exceção (MF-19). Água meteórica recente, responsável pelas trocas isotópicas em carbonatos neoproterozóico e evidenciáveis por $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) menores do que -5‰ conforme sugerido por Kaufman et al (1995), deve ser também responsável pela lixiviação de urânio conforme já aventado em todos os diagramas isocrônicos U/Pb. Uma análise preliminar, conforme Tab. 17 abaixo, efetuada em algumas amostras de 3 diagramas isocrônicos correspondentes ao Pb I (MF-7, MF-10 e MF-19) não demonstra, no entanto, perdas de urânio correlacionáveis com $\delta^{18}\text{O}$ ‰.

Amostra	* $\delta^{18}\text{O}$	*($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) medidos)	($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) esperado.	perda de urânio
MF-7H	-4,9	95	95	~0
MF-7M _{1c}	-6,7	237,5	325	27%
MF-7N	-7,5	145	145	~0
MF-10K	-6,3	394	460	13%
MF-10E	-10,2	182	190	4%
MF-19B	-5,7	252	460	45%
MF-19F	-5,7	258	500	48%
MF-19G	-5,7	307	370	17%
MF-19E	-6,1	215	320	33%
MF-19A	-6,3	135	275	51%
MF-19D	-7,1	420	658	36%

* Dados extraídos de Babinski (1993)

Tab. 17: Perda estimada de urânio comparada com valores observados de $\delta^{18}\text{O}$ ‰.

Esta conclusão pode ser equivocada pelo fato de as análises de $\delta^{18}\text{O}$ e $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ não terem sido procedidas nas mesmas amostras, mas parece encontrar suporte indireto com base na conclusão derivada de Δ (carbonato - COT) por Iyer et al. (1995) em que se revela mais ou menos constante, da ordem de 28 ± 2 . A conclusão de que os $\delta^{13}\text{C}$ ‰ seriam valores primários (preservados) e reflexos do ambiente deposicional seria também válida para o $\delta^{18}\text{O}$. As variações locais seriam próximos de valores reais, e se houve trocas isotópicas isto teria ocorrido logo após a sedimentação e não em tempos atuais.

Na Tab. 18 relacionamos de forma sintética os dados de $\delta^{18}\text{O}$ juntamente com $\delta^{13}\text{C}$, obtidos na literatura. O caráter dualístico verificado tanto no Grupo Bambuí como no Una (Fig. 17) é explicável pelas condições distintas prevaescentes por ocasião de deposição dos carbonatos, o que é realçado mais por valores distintos de $\delta^{13}\text{C}$, conforme já abordado.

	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (PDB)		$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (PDB)			Ref.
	Grupo A	Grupo B	Material	Faixa	Média	
Chapada do Irecê (Una)	+3,4 a +10,9	-6,6 a +2,8	Calcários	-12,0 a -4,0	-7,3	1
			Dolomitos	-8,3 a 0	-4,0	
Serra do Ramalho (BambuÍ - Ba)	+3,0 a + 14,2	(+0,15 a + 2,7)	Cálcarios	-11,4 a - 4,6	-7,6	2
BambuÍ (Parte Sul - MG)	+8,8 a +16,1	-2,1 a +2,8	Calcários	-13,9 a -5,2	-7,8	3 e 4
					-4,3	

Referências: 1 - J.R. Torquato e A. Misi (1977) 2 - J.R. Torquato (1980)
3 - Kawashita et al (1994) 4 - Iyer et al (1995)

Tab. 18 - Síntese dos dados de $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ em carbonatos dos Grupos Bambuí e Una.

A dualidade nos carbonatos neoproterozóicos com respeito ao oxigênio não é praticamente discutida ou comprovada. Conforme Fig. 17, nota-se visivelmente que os dolomitos têm valores de $\delta^{18}\text{O}$ (~-4‰ vs. PDB) nitidamente distintos dos apresentados pelas calcitas (da ordem de -7,7‰ vs. PDB). Com base em Taylor & Sibley (1986) que estudaram dolomitos Ordovicianos da Formação Trenton, os dolomitos Bambuí e Una podem ser também interpretados como resultante de processo pós-litificação a temperaturas elevadas e associada à soluções hidrotermais originárias de falhamentos e fraturas.

O que se pode observar também é a diferença na faixa de valores entre os carbonatos dos Grupos Una e Bambuí. Os do Grupo Una estão entre 0 a -11,6‰ ou seja começa com valores típicos aos marinhos atuais e termina com valores que são extremos aos de água doce recente (Keith & Weber, 1964). Os calcários do Grupo Bambuí, da mesma forma que observado no $\delta^{13}\text{C}$, apresenta uma gama maior de variação. Os valores estão entre o que pode ser real, ou resultante de trocas isotópicas após a deposição, cuja tendência é sempre para valores mais negativos. Embora ao nível de afloramento não possa deslumbrar correlações positivas marcantes entre $\delta^{13}\text{C}$ x $\delta^{18}\text{O}$, conforme já comentado anteriormente, parece-nos que em 2 casos (amostras 3 e 4) onde fizemos maior números de determinações isotópicas de estrôncio (v. Tab. 14), parece haver uma correlação entre $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ e o teor de Sr ou $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. As correlações aparecem nas figs. 18b e 19b.

Fig.17 - Diagrama $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ X $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ em carbonatos dos grupos Bambuí (MG e BA) e Una (BA).

Fig. 18

a

Diagrama de correlação
 $\delta^{18}\text{O} \text{ ‰} \times \delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$
 (amostras 3 de Lagoa
 Real MG)

b

Diagrama de correlação
 $\delta^{18}\text{O} \text{ ‰} \times$ teor de Sr
 Entre parênteses aparecem
 as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas.

a

Diagrama de correlação
 $\delta^{18}\text{O} \text{ ‰} \times \delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$
 (amostras 4 de Bom
 Despacho MG)

b

Diagrama de correlação
 $\delta^{18}\text{O} \text{ ‰} \times$ teor de Sr

Tanto as amostras 3 como 4 não só mostram teores decrescentes de Sr, como razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variáveis e maiores do que o valor esperado de cerca de 0,70740, em função de $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$. Tudo indica que foi fruto, talvez, de um único episódio em que Sr foi lixiviado, o que teria aberto o sistema para entrada de Sr do meio de composição maior do que 0,70740, promovendo trocas isotópicas de oxigênio e, também, de carbono. Destas observações podemos inferir a nível preliminar o quanto segue:

- a - Os valores observados em $\delta^{18}\text{O}$, confrontados com $\delta^{13}\text{C}$ ou não, podem servir como elemento de avaliação para a validade das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ observadas em carbonatos, assim como de possíveis perdas de Sr e/ou U.
- b - A provável razão isotópica primária de oxigênio de calcários da porção sul da Bacia de São Francisco seria algo correspondente a $\delta^{18}\text{O}$ como tendo valor próximo de -6‰ ($\pm 0,3$) relativo ao padrão PDB.
- c - Análise em conjunto das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ observadas (v. Tab. 14) permite concluir, que calcários da porção sul da Bacia de São Francisco que apresentam $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ maiores do que cerca de -8,0‰ relativo ao PDB, podem apresentar valores próximo do valor original, estimado por nós em $0,70740 \pm 0,00005$.

O valor proposto de $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ de $-6,0 \pm 0,3\text{‰}$ (PDB) está um pouco abaixo dos valores médios observados em calcários ($\sim -7,5\text{‰}$) na Chapada do Irecê, Serra do Ramalho e Bambuí conforme compilação que parece na Tab. 16. Isto explicaria o caráter assimétrico de curva de frequência para $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 50 de Torquato, 1980) na qual englobou valores também observados em dolomitos das unidades B1 da Chapada do Irecê, que na nossa análise revela valores nitidamente distintos, da ordem de $\sim -4,0\text{‰}$ relativo ao PDB.

Este valor médio de $-7,5\text{‰}$ ($\cong +23,1$ relativo ao SMOW) para o calcário Bambuí e Una aparece na Fig. 20, juntamente com demais dados médios de rochas carbonáticas estudadas no presente trabalho e relativo à possível curva de variação secular para oxigênio cujos dados são aqueles compilados por Schidlowski et al. (1975). As variações em carbonatos marinhos e de água doce que ocupam a maior parte do Fanerozóico, desde Devoniano até o Quaternário, são baseadas em dados de Keith & Weber (1964). É um valor compatível para esta suposta variação secular do oxigênio durante o tempo geológico. Por razões discutidas, ainda que brevemente, esta possível variação que é retomada também por Veizer & Hoefs (1976) é objeto de discussão até hoje. No entanto, a utilização de $\delta^{18}\text{O}$ como um possível geocronômetro para estabelecer a possível idade de carbonatos em termos de Eons ou Eras, conforme proposto por Torquato & Frischkorn (1982), parece-nos viável, pois é inquestionável a tendência, ainda que aparente, de o oxigênio se mostrar cada vez mais enriquecido no ^{18}O desde cerca de 3,2Ga até hoje, independente de mecanismos que foram responsáveis pelas alterações, tanto a nível global como local.

A equação que melhor se ajusta a melhor reta (BFL) é válida apenas para carbonatos marinhos pré-cambrianos e cujos dados não foram submetidos a um exame criterioso quanto às possíveis alterações. Há que ressaltar ainda a imprecisão nas idade atribuídas aos diversos carbonatos analisados por Schidlowski et al. (1975) em sua maioria. As idades derivadas em Ga devem ser, pois, afetadas de erros que podem superar 500Ma.

Fig. 20 - Dados de $\delta^{18}\text{O}\text{‰ (SMOW)}$ de carbonatos estudados, relativos à possível curva de variação secular para $\delta^{18}\text{O}$ inferido com base em dados de Schidlowski et al (1975) e Keith e Weber (1964).

Por último, teremos uma abordagem sobre isótopos de enxôfre disponíveis para o Grupo Bambuí. Todas as determinações resumem-se ao trabalho de Iyer et al. (1992). Neste trabalho estão relatados 32 determinações isotópicas, sendo duas em baritas da região de Paracatú e as demais em galenas de diversas partes da porção sul da Bacia de São Francisco.

As duas baritas revelaram valores de $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ (CDT) de +31,15 e + 31,75 enquanto que as galenas exibem uma ampla variação, desde um mínimo de +3,5‰ até 35,5‰. Uma das importantes conclusões desse trabalho é que, conforme sugerem os autores, o chumbo e o enxôfre teriam originado de fontes independentes. Enquanto a fonte dos chumbos seria derivado do embasamento transamazônico as precipitações de galena e barita teriam ocorrido há cerca de 650Ma. Estas cifras naturalmente, foram baseadas em idades modelos Pb/Pb derivadas das mesmas galenas analisadas para enxôfre. Não obstante, os altos valores de $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ observados nas 2 baritas e mesmo em galenas são mais compatíveis para o Cambriano, se considerarmos como válidas a curva de evolução evaporítica de Claypool e as duas curvas para piritas e baritas observadas na Bacia Selwyn por Goodfellow e Jonasson (1984) (vide Fig. 29), período em que registrou os valores mais altos em $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ em toda a história geológica da Terra, se excetuarmos as baritas devonianas da Bacia Selwyn..

3.2. - Carbonatos da Faixa Paraguai

A Faixa Paraguai delimitada por Alvarenga (1985) e definida em três domínios estruturais por Almeida (1984) engloba em um deles, denominado como de ante-país cratônico, 4 formações portadoras de rochas carbonáticas, constituindo o Grupo Corumbá e que se estende tanto para o Paraguai como para a Bolívia com designações respectivamente de grupos Itapucumi e Murciélagos.

O Grupo Corumbá e seus equivalentes aparecem na Tab. 19 com os demais grupos que podem aparecer ou não sobre e subjacentes nas áreas de Cuiabá e Corumbá. Dentre as 4 formações, Araras é a única que não tem posicionamento estratigráfico bem definido por se constituir em uma unidade isolada das outras três. Ela ocorre quase continuamente ao longo da Província Serrana, na Serra do Padre Inácio. Nesta província, os calcários ligeiramente dolomíticos (10 a 15%) como as amostras examinadas por Zaine (1991), podem desempenhar um importante papel na sustentação do relevo alto como na serra homônima.

A Formação Araras por assentar-se concordantemente com a Formação Puga, de origem glacial, e ter contato transicional com a Formação Raizama é englobada, por exemplo, por Figueiredo e Olivati (1974) no Grupo Alto Paraguai. Embora a idade da Formação Puga seja relativamente bem definida em função de sua correlação com sedimentos glaciogênicos do episódio Varanger de caráter praticamente mundial e estabelecido em torno de $600 \pm 10\text{Ma}$, a Formação Raizama é isenta de dados geocronológicos ou não se teve conhecimento de fósseis nesta seqüência de arenitos quartzosos e quartzo feldspáticos. Uma idade limite pode ser deduzida a partir de determinações Rb/Sr de $569 \pm 20\text{Ma}$, pois a idade de 660, além de imprecisa é incompatível com a da Formação Puga que lhe é subjacente.

GRUPO (Equiv.)		Formação	Idades (Ma)	Comentários/ Interpretações	Ref.
500	—	Granito S. Vicente Vulcânicas do Mimoso	~500 (Rb/Sr e K/Ar)	Intrusiva no Grupo Cuiabá	1,2
		Alto Paraguai	DIAMANTINO	Idade da diagênese Idade aparente/sedimentação	3 4
			RAIZAMA		
		CORUMBÁ (Br)	TAMENGO=Cambájopho (Pg) ?	Último evento na área	4
600		ITAPUCUMI (Pg)	BOCAINA=Cambájopho (Pg)	Idades do Gr.Itapucumi	5 6
		MURCIÉLAGO (Bol)	CERRADINHO	Idades inferidas p/ Cambá- jopho, Bocaina e Cerradinho	
			ARARAS	Idade inferida	6
			PUGA	Idade mínima para o Grupo Cuiabá	1
			BAUXI		
	C U I A B Á	Jacadigo (Br) Boquí (Bol)	SANTA CRUZ (Br) Cahama (Br) Colmena (Bo) URUCUM (Br)=San Fco.(Bo)	Dique de quartzo- pórfiro na base do Grupo Boquí	7

Ref. 1- Hasui e Almeida (1970) 2- Almeida e Mantovani (1975) 3- Cordani et al. (1978) 4- Cordani et al. (1985)
5- Hahn et al. (1982) 6- Zaine M. (1991) 7- Mitchell W.I. (1979)

Tab. 19 - Seqüência cronoestratigráfica provável para as áreas de Cuiabá, Corumbá e equivalentes com base em Almeida (1984), Avarenga e Trompette (1992) e dados geocronológicos disponíveis ou inferidos.

A nossa avaliação é que a idade da Formação Araras é muito mais próxima da Formação Puga e, aparentemente, é anterior às demais formações que integram o Corumbá conforme inferências estabelecidas com base nas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Das três formações que integram o Grupo Corumbá, as formações Cerradinho e Bocaina acham-se bem representadas na Serra da Bodoquena, especialmente na região de Bonito. Ambientes e aspectos geológicos dessa região podem ser encontrados em Boggiani (1990). Conforme Boggiani (op. cit), examinando as análises químicas que constam em Almeida (1965), Correa et al. (1976) e Nogueira et al (1978), os calcários das formações Bocaina e Formação Cerradinho são praticamente idênticos quanto à razão Ca/Mg . Em ambas, as razões Ca/Mg apresentam variações que vão desde dolomito magnesiano a calcário calcítico segundo classificação proposta por Bissel & Chilingar (1967). Já os calcários negros da Formação Tamengo que aparecem apenas expostos na área de Corumbá seriam posteriores às 2 formações indivisíveis litogeoquimicamente, podendo representar a transição do Pré-Cambriano com o Cambriano no Brasil.

Infelizmente as idades radiogeocronológicas disponíveis nesta formação são bastante diferentes. A idade talvez mais fidedigna é a de $539 \pm 17\text{Ma}$ obtida por K/Ar (Hahn et al. 1982) no Grupo Itapucumi, equivalente ao Corumbá no Paraguai. Como é usual, esta idade deve ser interpretada como mínima. Quanto às idades Rb/Sr , tanto de ± 600 como a de $489 \pm 29\text{Ma}$, por serem errôneas, devem ser aceitas com restrições.

As conhecidas restrições, premissas e dificuldades interpretativas dos dados geocronológicos de rochas sedimentares levaram-nos a propor à M. Zaine, em 1989, uma abordagem diferente, que foi a de inferir não só a possível idade através das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em calcários, como também, ao menos, caracterizar o ambiente formacional através de determinações de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$.

Nesta época já havia sido publicada a curva provisória de variação secular com base em $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Veizer et al. 1983) e muitos trabalhos em carbonatos pré-cambrianos envolvendo isótopos estáveis de carbono e/ou oxigênio (e.g., Torquato & Misi 1977; Torquato & Frischkorn 1982; Schidlowski et al. 1975; Magaritz et al. 1986).

A razão provisória de 0,7076 proposta por Kawashita et al. (1987) para o "Mar Bambuí" permitiria também ao menos uma comparação.

Assim, quase todos os dados da Tab. 20, constam no trabalho de Zaine (1990) que não foram bem exploradas por inexistência de curvas mais esmeradas para o Neoproterozóico. Estes mesmos dados foram objetos de considerações preliminares por parte de Kiang et al. (1994).

Tendo-se em conta os critérios já amplamente discutidos no capítulo 1, razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais prováveis para as formações estudadas da Faixa Paraguai e respectivas idades inferidas aparecem na Tab. 21.

Formação (Grupo)	Local	Amostra	(N°)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{‰}}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{‰}}$ (PDB)	Ref
Tamengo/Corumbá	Seção 4.2 (Corumbá)	calcário (100%)	1	40	2950	0,70856	n.d.	n.d.	1
		calcário (100%)	2	20	1420	0,70862	n.d.	n.d.	
		calcário (90-95%)	3	50	3220	0,70886	n.d.	n.d.	
		calcário (85%)	4	5	1850	0,70881	-5,42	-8,98	
		calcário (90%)	5	15	1290	0,70856	n.d.	n.d.	
		calcário (82%)	6	≤3	1100	0,70867	+4,25	-9,56	
	Seção 4.3 (Corumbá)	calcário (97%)	7	≤3	1900	0,70881	+2,98	-6,21	1
		calcário (98%)	8	≤3	1750	0,70848	+3,18	-6,41	
		calcário (~95%)	9	80	5250	0,70892	n.d.	n.d.	
		calcário (97%)	10	≤3	970	0,70881	-1,14	-8,61	
		calcário (93%)	11	10	560	0,70917	-0,11	-8,16	
		calcário (~95%)	12	10	470	0,70948	n.d.	n.d.	
Cerradinho e Bocaina/ Corumbá	Serra da Bodoquena (Bonito)	calcário (95%)	13	≤3	4000	0,70846	+3,08	-4,36	1
		calcário (95%)	14	≤3	3550	0,70851	-2,02	-4,37	
		calcário (98%)	15	≤3	3330	0,70851	-2,68	-4,99	
		calcário (94%)	16	≤3	1350	0,70842	n.d.	n.d.	
		calcário (95%)	17	5	1010	0,70844	+1,96	-5,21	
		calcário (n.d.)	18	65	3690	0,70878	n.d.	n.d.	
		calcário (n.d.)	19	70	4150	0,70850	n.d.	n.d.	
		calcário (100%)	20	65	3860	0,70823	n.d.	n.d.	
Cambájopho/Itapecumi (=Bocaina-Br)/Corumbá	Vallemi	calcário ambar	3CZ	≤3	110	0,70847	-9,59	-6,64	2
		calcário leitoso	TJ-7II	≤3	490	0,70850	-0,56	-6,51	
		calcário cinzento	CP	≤3	3000	0,70852	-1,50	-7,10	
		calc. cinza avermelh.	V-0-20	≤3	3820	0,70902	+1,07	-7,02	
F. Araras	Cáceres (SE)	calcário (89%)	21	≤3	300	0,70788	-2,38	-8,83	1
		calcário (89%)	22	≤3	490	0,70799	-1,88	-7,83	
		calcário (100%)	23	50	3130	0,70742	n.d.	n.d.	
		calcário (90%)	24	40	2300	0,70751	n.d.	n.d.	
		calcário (84%)	25	20	420	0,70802	-2,46	-8,96	
	Bauxi (SW)	calcário dol (85%)	26	85	283	0,70860	n.d.	n.d.	1
		calcário dol (84%)	27	35	800	0,70787	-0,25	-6,94	
		calcário dol (85%)	28	20	1620	0,70763	n.d.	n.d.	

Ref. 1- Zaine, M (1991) - Tese de Doutorado IG/USP

2- Dados inéditos CPGeo

OBS.: Erro médio nas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0,00005$

Erro médio nas determinações de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O} \approx 0,1\text{‰}$

Tab. 20 - Determinações de Rb, Sr e composições isotópicas em calcários da Faixa Paraguai.

Formação ou Grupo	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Amostras	Critérios/comentários	*Idade
Tamengo (4.1)	$0,70856 \pm 4$	1 e 5	teores de Sr e calc. calcítico	547 ± 5
Tamengo (4.2)	$0,70848 \pm 8$	8	calc. de maior razão Ca/Mg	$556 \pm 16/6$
Corumbá (Bonito)	$0,70833 \pm 10$	16 e 20	média de razões mais baixas	$577 \pm 8/5$
Araras (Cáceres)	$0,70742 \pm 4$	23	calc. calcítico e razão mais baixa	595 ± 4
Araras (Bauxi)	$\leq 0,70763$	28	calcário dolomítico	≥ 592
Cambajopho (Itapucumi)	$0,70850 \pm 4$	$n = 3$	média de 3 razões mais baixas	552 ± 5

* Idades inferidas com base na curva de variação secular de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ durante o Siniano e Cambriano proposto por Kaufman et al. (1993)

Tab. 21: Prováveis razões primárias $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em calcários da Faixa Paraguai e possíveis idades inferidas.

Se observarmos apenas as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ notaremos que as razões correspondentes à Formação Araras são nitidamente distintas das demais. A razão mais confiável é aquela propiciada por um calcário calcítico (nº 23) puro com cerca de 3130ppm de Sr. O valor obtido de $0,70742 \pm 0,00004$ é idêntico ao verificado em calcários Bambuí e Una. Por se situar em uma porção da curva de maior gradiente $\Delta y/\Delta t (\cong 1,6.10^{-4}/\text{Ma})$ a idade de 595Ma difere pouco daquele inferido para o Bauxi ($> 592\text{Ma}$), a despeito da razão para a mesma ser de 0,70763, nitidamente maior.

A Formação Cambajopho do Grupo Itapucumi parece ser contemporânea à Formação Tamengo do Grupo Corumbá. As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas são totalmente concordantes dentro dos erros experimentais de medida. A razão mais precisa de $0,70850 \pm 0,00004$ confere à essas formações uma idade de $552 \pm 5\text{Ma}$. Quanto às formações Bocaina e Cerradinho, embora a idade seja mais imprecisa (572 a 585Ma) em razão das determinações isotópicas não serem concordantes experimentalmente (amostra 20 com os demais de teores de Sr tão altos quanto 3000ppm), parece ser realmente mais antiga do que a Formação Tamengo, como seria esperado.

Deste estudo, conclui-se que calcários da Faixa Paraguai começaram a depositar próximo de 600Ma, especificamente na atual Província Serrana e terminando há cerca de 550 Ma, constituído pelas Formações Tamengo (Corumbá), Cambajopho (no Paraguai) e equivalente, Grupo Murciélagos, na Bolívia.

As idades acima inferidas são todas do Vendiano (610 - 540Ma por Kaufman et al. 1993) o que estaria em acordo, por exemplo, com base nos registros fossilíferos verificados no Grupo Corumbá e representados por organismos multicelulares como metazoários e metáfitos (Zaine & Fairchild 1987 e Zaine 1991). Os fósseis tubulares (*Cloudina Lucianoi*), alongados e algo achatados (*Corumbella weneri*) da Formação Tamengo constituem exemplos da fauna "Ediacaran-grade" no Brasil e representaria o exemplo de formação transicional para o período Cambriano. O limite temporal inferido seria $\leq 557\text{Ma}$.

Fig. 21 - Diagrama de correlação $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ X $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ e razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em carbonatos da Faixa Paraguai.

Os dados de isótopos estáveis de carbono e oxigênio em carbonatos da Faixa Paraguai são escassos, mas algumas inferências importantes podem ser deduzidas. Uma delas são dados de $\delta^{13}\text{C}$ em carbonatos da Formação Araras que apresentam somente valores negativos (v. Tab. 20). Conforme vimos anteriormente, as incursões negativas ocorrem durante e logo após o episódios glaciais. Aqui a exemplo dos carbonatos basais da Formação Sete Lagoas, indicaria influência glacial ou pós glacial, o que é indiscutivelmente comprovado pela presença da Formação Puga, de origem glacial (Varanger), que aparece sotoposto concordantemente.

Embora o número de determinações isotópicas de carbono e oxigênio tenha sido exíguo, o diagrama $\delta^{13}\text{C}$ x $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 22) permite tecer algumas considerações. Aparentemente todos os carbonatos apresentam características isotópicas próprias e, com exceção, talvez, dos carbonatos coletados na região de Vallemi (Formação Cambajhopo) apresentam uma correlação positiva no diagrama, indicativo de alteração isotópica devido à interação com água meteórica ou fluido hidrotermal. Particularmente, as formações Cerradinho e Bocaina, a exemplo do verificado em carbonatos do Grupo Bambuí, sugerem divisão nos grupos A e B. Embora muitas amostras eleitas como representativas não tenham determinações de $\delta^{13}\text{C}$ e

$\delta^{18}\text{O}$ pode se perceber que as razões $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ mais baixas ou próximas dos valores eleitos são aqueles que exibem $\delta^{18}\text{O} > -6,6$.

3.3 - CARBONATOS DO GRUPO LA TINTA

Sobre o embasamento denominado Complexo Buenos Aires (Marchese & Di Paola 1975) que representa a ocorrência mais ao sul da América do Sul de rochas de idade Transamazônica (2200 - 1700Ma) encontra-se a cobertura sedimentar da Plataforma de Tandilia, denominada Grupo La Tinta (Amos et al. 1972; Dalla Salda & Iñiguez 1978). Ela compreende uma seqüência sedimentar do Neoproterozóico a Paleozóico Inferior ocorrente nas Serras Setentrionais da Província Buenos Aires, Argentina, mergulhando muito suavemente para sul. Estende por cerca de 400km na direção NW-SE em forma de cordão, entre as localidades de Olavaria e Mar del Plata, com largura que chega a atingir 70Km.

Conhecidas desde fins do século passado as "Areniscas de La Tinta" eram consideradas como uma única unidade estratigráfica. Desde Dalla Salda & Iñiguez (1978) os sedimentos têm sido subdividido em duas formações (Fig. 23), separados por uma discordância, sendo a superior de idade atribuída ao Cambro-Ordoviciano, denominado Formação Balcarce, e a Inferior, de idade atribuída ao Neoproterozóico denominada Formação Sierras Bayas. Iñiguez Rodriguez & Zalba (1974) identificaram anteriormente uma outra unidade, a Formação Cerro Negro intercalando as duas anteriores. Mais recentemente Poiré (1993) identificou, na Formação Sierras Bayas, guindado a Grupo, três seqüências de deposição e propõe o esquema estratigráfico apresentado na Fig. 24, na qual sintetizamos uma série de dados para facilitar apreciações que serão comentadas ao longo do trabalho.

Conforme esta figura, os carbonatos são encontrados nas Formações Villa Mônica e Loma Negra, que intercalam a Formação Cerro Largo constituindo o Grupo Sierras Bayas de Poiré (op. cit). Todas estas seqüências são encontradas em local homônimo, separadas entre si por discordâncias, cuja idade em função dos diversos estudos Rb/Sr e K/Ar em frações finas é considerada como sendo do Rifeano Superior ou Criogeniano conforme compilação dos dados disponíveis nas formações Cerro Negro e Villa Monica (Tab. 22).

A Formação Loma Negra, a última do grupo e resultante do terceiro ciclo de sedimentação, é recoberta por uma discordância erosiva pela Formação Cerro Negro, que conforme Bonhomme & Cingolani (1980) e Iñiguez et al. (1989) seria provavelmente do período Vendiano. A comprovação da idade destas formações obtida por Bonhomme & Cingolani (1980) seria fundamental para saber se seria uma fácies da mesma ou não, e estabelecer um limite superior para os carbonatos que foram motivos de nossos estudos isotópicos. A Formação Cerro Negro segundo dados Rb/Sr obtidos em frações finas de rochas pelíticas seria de $723 \pm 21\text{Ma}$, e foi interpretado com dúvidas como sendo de diagênese precoce. Esta interpretação parece encontrar suporte em função das determinações Rb/Sr em rocha total de 10 folhelhos esverdeados (v. Tab. 23) coletados na pedreira Loma Negra em Olavaria, pois a idade isocrônica para MSWD = 1,00, conforme Fig. 24, é de $725 \pm 36\text{Ma}$.

Fig. 22 - Geologia do cordão Tandiliano, mostrando as principais pedreiras de calcário estudadas e as correlações estratigráficas no Grupo La Tinta (adaptado de Dalla Salda et al. 1988)

- Referências:
1. Rapela et al. (1974)
 2. Bonhomme & Cingolani (1980)
 3. Dados inéditos CPGeo
 4. Cingolani & Bonhomme (1988)

Fig. 23 - Esquema estratigráfico proposto por Poiré (1993), idades, razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas, espessuras e tempos da sedimentação estimados.

Formação	Local	Material	Idade Rb/Sr Ma	R_0	Idade K/Ar Ma	I_k	Interpret.	Refer
Cerro Negro	Barker/P. Villa Cacique	FF (<2 μ)	~455	0,775	666 a 700	~40	Ef. Intr (?)	1
Cerro Negro	Olavarria/ P. Cerro Negro e Loma	FF (<2 μ)	723 $\pm$ 21	0,7171	697 a 760	5,4 a 7,1	Diag. tardia	2
Cerro Negro	Olavarria/ P. Cerro Negro	RT	760 $\pm$ 52 (873 $\pm$ 35)	0,732 (0,718)	n.d.	> 5,75	$\equiv$ sedim (?)	3
Cerro Negro	Olavarria/ P. Aust	FF (<2 μ)	769 $\pm$ 12	0,7121	680 a 727	5,5 a 7,1	Diag. tardia	2
Cerro Negro	Olavarria/ P. Loma Negra	RT	725 $\pm$ 36	~0,707	n.d.	> 5,75	Errócrona	3
Villa Monica	Olavarria/ P. Boca de La Sierra	FF (<2 μ)	793 $\pm$ 32	0,7146	631 a 693	~7,1	Diag. tardia	4

ref.: 1. Cingolani et al. (1991)

2. Bonhomme & Cingolani (1980)

3. Dados inéditos do CPGeo

4. Cingolani & Bonhomme (1988)

Abreviações: FF = fração final Ef. = Efeito Intr. = Intrusiva Diag. = diagênese P. = Pedreira

Tab. 22 - Idades Rb/Sr e K/Ar em Folhelhos (FF) das Formações Villa Monica e Cerro Negro

CIG/No. de Campo	Rb(ppm)*	Sr(ppm)*	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
845/LNO-1B	229.3	39.1	17.276 ± 0.480	0.88904 ± 0.00010
846/LNO-1C	229.6	40.9	16.541 ± 0.459	0.89116 ± 0.00010
847/LNO-1D	227.4	37.6	17.857 ± 0.495	0.91277 ± 0.00010
848/LNO-1B	224.2	38.0	17.371 ± 0.483	0.88314 ± 0.00010
849/LNO-1F	220.3	51.8	12.450 ± 0.348	0.82453 ± 0.00010
850/LNO-1G	228.0	39.4	17.042 ± 0.474	0.88600 ± 0.00010
851/LNO-2A	221.3	45.6	14.223 ± 0.397	0.83568 ± 0.00010
852/LNO-2B-1	229.7	41.6	16.229 ± 0.452	0.86541 ± 0.00010
853/LNO-2B-7	223.3	44.4	14.766 ± 0.412	0.85428 ± 0.00010
854/LNO-2C	223.1	39.8	16.503 ± 0.459	0.88264 ± 0.00010

* Análises por FR-X

Tab. 23: Dados Rb/Sr de folhelhos (RT), coletados na pedreira Loma Negra, Olavarria, Argentina

Fig. 24 - Diagrama isocrônico Rb/Sr de folhelhos da Formação Loma Negra - Olavarria (Rocha Total)

As duas formações sotopostas aos calcários da Formação Loma Negra, foram também estudadas pela metodologia Rb/Sr e K/Ar em frações finas. A Formação Cerro Largo forneceu uma idade isocrônica de $769 \pm 12\text{Ma}$, enquanto que para a sequência inferior (Formação Villa Mônica) foi obtida uma cifra de $793 \pm 32\text{Ma}$ (Cingolani & Bonhomme 1988) para níveis pelíticos intercalados entre as dolomitas, ambas interpretadas como de episódios diagenéticos. Uma síntese geral dos resultados Rb/Sr e K/Ar obtidos aparece na Tab. 22.

Com uma única exceção, os resultados radiogeocronológicos Rb/Sr, a exemplo dos resultados Rb/Sr obtidos por Clauer (1973) em Adrar de Maurîtânia, mostram também uma coerência estratigráfica. A exceção se prende a uma idade Rb/Sr nova de $873 \pm 35\text{Ma}$ (v. Fig. 26 e Tab. 24) obtido em folhelhos da Formação Cerro Negro, que embora seja em rocha total, seria totalmente discordante com a idade de 723Ma de Cingolani & Bonhomme (1980). Normalmente, segundo vários autores (V. in Toulkeridis 1994) os sistemas Rb/Sr e K/Ar podem levar até da ordem de 50Ma para constituírem um sistema fechado por diagênese ou episódios mais enérgicos após a sedimentação. Se levarmos em conta tal prazo teríamos como provável idade de sedimentação mais ou menos 800Ma . A idade pois de 873Ma obtida por diluição isotópica nas determinações Rb e Sr, tradicionalmente consideradas como mais precisas que por fluorescência de raios-X (v. Fig. 27), é suspeita. Neste caso a idade cerca 734Ma por FR-X parece-nos mais coerente. É provável que as concentrações dos traçadores tenham se alterado, o que está sendo verificado.

Uma outra idade que pode ser questionada seria aquela de $793 \pm 32\text{Ma}$ obtida para a Formação Villa Mônica, cujas argilas datadas estão intrinsecamente entre dolomitas que podem ser de ambiente glacial conforme denunciado pelas determinações $\delta^{13}\text{C}$ que apresentam valores negativos da ordem de $-0,1 \pm 0,4\text{‰}$ conforme dados obtidos por Valencio et al. 1985.

Quanto aos fósseis, valeria citar a constatação na Formação Cerro Largo, perto da localidade de Olavaria, de colônia de algas cianofíceas, pertencentes a *Paleorivularia ontaria* e *chuaria*, esta última com a nova espécie *Chuaria olavarriensis*, e *Acritarcas* (Cuomo et al. 1975) dos gêneros *Leiophaeridium* e *Protoleiophaeridium*. O fóssil *Chuaria* é considerado fóssil guia para o Neoproterozóico, com extensão mundial e idade Rifeana Superior ($700 - 800\text{Ma}$) conforme Pothe de Baldi et al. (1983).

Para as dolomitas da primeira sequência (Formação Villa Mônica), cuja idade Rb/Sr obtida é de 793Ma , Poiré (1987, 1989 e 1990) advoga uma idade entre $800-900\text{Ma}$ tendo como suporte análises bioestratigráficas dos estromatólitos.

Todos os resultados obtidos no Grupo Sierras Bayas e na Formação Cerro Negro, mostram-se mais identificados cronologicamente com os dados até hoje aceitos para a Formação Salitre do Grupo Una (BA) do que com as formações que integram o Grupo Bambuí (MG, GO e BA).

Nº.	Amostra	Rb(DI)	Rb(FR-X)	Sr(DI)	Sr(FR-X)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	X(DI)	X(FR-X)
12952	CNO-12A	221,4	229,7	51,6	48,8	0,87833	12,715	13,85
12953	CNO-12C	234,2	230,6	51,2	47,1	0,88448	13,464	14,42
12954	CNO-12D	192,3	190,4	55,6	53,0	0,84410	10,145	10,54
12955	CNO-12E	163,4	157,0	56,2	52,5	0,82433	8,507	8,75
13109	CNO-12B	-	209,2	-	53,0	0,85475	-	11,598
13110	CNO-12F	-	221,8	-	56,5	0,85197	-	11,532
13111	CNO-12I	-	221,6	-	48,1	0,87342	-	13,551

Tab. 24 - Dados Rb/Sr de Folhelhos da Formação Cerro Negro

Fig. 26 - Isócrona Rb/Sr de Folhelhos (Rocha Total) da Formação Cerro Negro (Análises de Rb/Sr por diluição isotópica - DI)

Fig. 27 - Isócrona Rb/Sr - Formação Cerro Negro (Análises de Rb e Sr por fluorescência de raios - FR-X)

A Formação Loma Negra de maior interesse para nós, segundo dados Rb/Sr disponíveis para as duas formações, deve situar-se, no nosso entender, entre cerca de 770 a 720Ma. Se a determinação de 873Ma obtida por diluição isotópica for comprovada como errônea as duas outras determinações em rocha total, se bem que muito imprecisas, "confinam", mais ou menos também no mesmo intervalo estabelecido pelas determinações mais precisas em frações finas. As idades obtidas em frações finas seriam mais de diagênese precoce do que tardia.

3.3.1. - Dados Isotópicos $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em Carbonatos do Gupo Sierras Bayas

Os dados isotópicos obtidos em calcários e dolomitos aparecem respectivamente nas Tabs. 25 e 26. Estes dados foram obtidos em amostras cedidas pelos Drs. Carlos Cingolani e Gustavo Poiré, ambos da Universidade Nacional de La Plata, Argentina, e também em amostras coletadas durante Nov./1991, em uma rápida campanha às regiões de Barker e Olavarria. O objetivo principal foi o de coletar o número máximo de amostras mais representativas nestas regiões e sem a preocupação de estabelecer perfis detalhados para estudos isotópicos refinados. Procuramos nesta coleta inicial, evitar amostras tipo achocolatadas ou esverdeadas supostamente interpretadas como devidas a alterações.

As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram bastante variadas, tanto nos calcários como nos dolomitos. Nos calcários a extensa variação (entre um mínimo de 0,70584 a 0,71438), pode ser atribuído grandemente à contribuição maior ou menor de ^{87}Sr radiogênio após a sedimentação. Baixos teores de Sr (<600ppm), provavelmente por não terem sido originalmente carbonato aragonítico, explicariam esta influência. O critério baseado em teores de Sr revela-nos ao primeiro exame como totalmente inconsistente, e a existência de apenas alguns dados de $\delta^{18}\text{O}$ não nos permite senão sugerir de que a razão mais provável seria aquela propiciada pelos calcários escuros da Pedreira El Infierno que revela os menores valores. Os valores próximos de 0,7060 foram encontrados ao longo de 5 metros de extensão vertical nessa pedreira. Este baixo valor se assemelha aos valores observados no nível I₆ de Adrar de Mauritània (~0,7056) por Veizer et al. (1983) que o atribui a um evento mantélico ocorrido por volta de $900 \pm 50\text{Ma}$. Esta idade presumida é inferida a partir de determinações Rb/Sr em frações finas deste níveis e estabelecida como da ordem de 880Ma. Valores baixos desta ordem foram também encontrados na Formação Bitter Springs na Bacia Amadeus (Austrália Central). Hayes et al. (1992) mencionam razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,7057 a 0,7064 em evaporitos, que são também comparáveis aos resultados do Grupo Shaler (Asmeron et al. 1991) para o qual é atribuído uma idade de cerca de 830Ma.

As determinações Rb/Sr no presente caso, também em frações finas, no entanto induzem para uma idade mais jovem e da ordem de 760Ma. Esta estimativa que deve ainda ser melhor comprovada, conforme discutido anteriormente, seria provavelmente mais correlacionável dentro do período abrangido aos episódios glaciais do Sturtiano. Estes episódios, ainda um tanto indefinidos, teriam ocorrido, segundo Sokolov & Fedonkin (1985) há $750 \pm 53\text{Ma}$ e $724 \pm 4\text{Ma}$ na Austrália. Segundo estes mesmos autores, os horizontes glaciais zairianos e namíbios seriam da mesma época, enquanto os horizontes glaciais de 800-900Ma encontrados na Bacia do Congo Ocidental e, provavelmente, aqueles encontrados nos cinturões Apalacheano e Cordilheirano (América do Norte) e em duas áreas de Groelândia seriam também deste mesmo período.

GB	Área	Local/Formação	Tipo de material	Nº Campo	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ (PDB)
25701	Olavarria	Avellaneda/ Loma Negra	calcário negro	Av-1	20	320	$0,70810 \pm 6$	n.d.	n.d.
25702	Olavarria	Avellaneda/ Loma Negra	marga calcita esverdeada	Av-2	20	335	$0,70873 \pm 6$	n.d.	n.d.
24089	Olavarria	?/Loma Negra	marga calcítica	CAL-C	≤ 3	154	$0,71341 \pm 14$	+2,92	-13,05
24090	Olavarria	?/Loma Negra	marga calcária	CAL-16	25	300	$0,70792 \pm 15$	+1,84	-10,89
24091	Olavarria	?/Loma Negra	marga calcária	CAL-19	≤ 3	320	$0,70694 \pm 10$	+2,53	-7,63
24092	Olavarria	?/Loma Negra	marga calcária	CAL-22	15	215	$0,71072 \pm 10$	+3,46	-10,76
24093	Olavarria	Aust/Loma Negra	marga calcária avermelhada	AUS-11	30	245	$0,71236 \pm 18$	+3,00	-11,74
26062	Barker	Villa Cacique/ Loma Negra	calcário negro	VC-1 (sup)	15	260	$0,71376 \pm 8$	n.d.	n.d.
25699	Barker	Villa Cacique/ Loma Negra	calcário negro	VC-1(topo)	35	560	$0,71323 \pm 7$	n.d.	n.d.
26063	Barker	Villa Cacique/ Loma Negra	calcário negro	VC-2 (inf)	15	270	$0,71409 \pm 12$	n.d.	n.d.
25700	Barker	Villa Cacique/ Loma Negra	calcário negro	VC-2(topo)	20	585	$0,71236 \pm 12$	n.d.	n.d.
25554	Barker	El Infierno/ Loma Negra	calcário negro	El Inf-1(V)	5	238	$0,70666 \pm 13$	n.d.	n.d.
25555	Barker	El Infierno/ Loma Negra	calcário negro	El Inf-2(V)	≤ 3	254	$0,70584 \pm 10$	n.d.	n.d.
25556	Barker	El Infierno/ Loma Negra	calcário negro	El Inf-3(V)	≤ 3	281	$0,70604 \pm 11$	n.d.	n.d.

Observ.: Amostras sem localização definida foram cedidas pelo Dr. G. Poiré.

Análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ foram executados junto ao CENA (Piracicaba), com erros estimados em $\pm 0,2\%$.

Tab. 25: Análises isotópicas (Sr, C e O) em rochas carbonáticas nas áreas de Olavarria e Barker

GB	Área	Local/Formação	Nº de Campo	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ (PDB)
25562	Olavarria	Colombo/Villa Monica	D-Col-1(H)	≤ 3	65	$0,70798 \pm 5$	n.d.	n.d.
25563	Olavarria	Colombo/Villa Monica	D-Col-2 (H)	≤ 3	110	$0,70814 \pm 8$	n.d.	n.d.
25564	Olavarria	Colombo/Villa Monica	D-Col-3 (H)	≤ 3	40	$0,70806 \pm 7$	n.d.	n.d.
26064	Olavarria	Colombo/Villa Monica	D-Col-4 (H)	≤ 3	50	$0,70746 \pm 23$	n.d.	n.d.
24080	Olavarria	?/Villa Monica	D/CF-1	10	15	n.d.	-0,05	-3,39
24082	Olavarria	?/Villa Monica	D/CF-8	≤ 3	20	n.d.	-1,18	-5,00
24085	Olavarria	Coldo/Villa Monica	D/coldo-2	8	40	n.d.	-1,16	-3,23
24086	Olavarria	Coldo/Villa Monica	D/coldo-5	20	50	n.d.	-1,16	-5,97
	Olavarria	Dolomar/Villa Monica	D/Dol1A,2A...5A	n.d.	n.d.	n.d.	$0,2 \pm 0,3^*$	$-6,30 \pm 0,6^*$
24096	Olavarria	?/Villa Monica	D/Olavarria	8	45	n.d.	-0,65	-7,39
24094	Barker	?/Villa Monica	D/Barker	10	70	n.d.	-4,76	-4,96
24095	Barker	?/Villa Monica	D/Barker	15	95	n.d.	-4,12	-8,62
26620	Barker	Ea. Diamante/ Monica	D/Es-D-1	≤ 3	35	$0,71312 \pm 5$	-0,2	-4,72
26621	Barker	Ea. Diamante/ Monica	D/Es-D2	≤ 3	70	$0,71211 \pm 6$	+0,1	-4,33
26622	Barker	Ea. Diamante/ Monica	D/Es-D8	≤ 3	50	$0,71058 \pm 9$	-0,3	-5,30
26077	Barker	Villa Cacique/ Villa Monica	D/VC-1	7	90	$0,71473 \pm 6$	n.d.	n.d.
26078	Barker	Villa Cacique/ Villa Monica	D/VC-2	≤ 3	90	$0,70977 \pm 6$	n.d.	n.d.

Observ.: Amostras sem localização foram cedidas por Drs Carlos Cingolani e Gustavo Poiré.

Determinações de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ efetuados junto ao CENA e INGEIS (*) com erros de $\pm 0,2\text{‰}$

Tab. 26: Análises isotópicas (Sr, C e O) em dolomitos nas áreas de Olavarria e Barker

No Grupo La Tinta, são registrados diamictitos de origem glaciomarinha (Iñiguez et al. 1989) como por exemplo na base da Formação Cerro Largo, em que são observadas também brechas de fosforita (Leanza & Hugo 1987) decorrentes de regressão marinha. Quanto aos calcários da Formação Loma Negra que constitui a terceira seqüência deposicional não tem evidenciado ambiente glacial uma vez que as determinações de $\delta^{13}\text{C}$ em carbonatos da Formação Loma Negra são muito constantes, não apresentando indícios de excursão negativa tanto em Barker como em Olavarria, conforme veremos mais adiante. Os dolomitos da Formação Villa Monica, em contraste, que constituem a seqüência inferior apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ negativos, indicativos de ambiente glacial.

Os dolomitos da Pedreira Colombo, embora apresentem valores para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ até mais baixos do que muitas rochas calcárias, não são confiáveis devido aos baixos teores de Sr, portanto mais suscetíveis às alterações isotópicas.

Uma das dolomitas (D-Col-4) apresenta, no entanto, razão de 0,70746 que é muito próxima da maioria dos calcários escuros da Pedreira Loma Negra (Olavarria), conforme abordaremos em seguida.

Em uma campanha recente (Jan/1995) logramos coletar várias amostras de calcários em três perfis, completando uma extensão vertical de cerca de 36 metros. A base (Fig. 27) que começa com calcários esverdeados (perfil LNO-3) com espessura da ordem de 5 metros, é secundado por calcários achocolatados com espessura aproximada de 6 metros (perfil LNO-7), seguido, por último, por cerca de 20 metros de calcário negro (perfil LNO-5). Por dificuldades logísticas, deste último nível, foram coletadas apenas amostras numa extensão de cerca de 3 metros, faltando nos 8 metros restantes.

Para melhor visualização, as análises isotópicas disponíveis (v. Tab. 27) aparecem na própria figura dos perfis (Fig. 27). Embora existam lacunas razoáveis nos perfis 5 e 7, não captamos razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tão baixas de 0,7060 como encontradas na Pedreira El Infierno. As razões mais baixas foram encontradas na base do perfil LNO-5, enquanto razões mais altas foram encontradas nos calcários esverdeados e achocolatados, o que indicaria efeito de alterações pós-genéticas. Um valor provisório de 0,70685 pode ser atribuído para Loma Negra. Tanto este valor, como o de cerca 0,7060 obtido para El Infierno são totalmente distintos dos apresentados pelos carbonatos Neoproterozóicos até aqui mencionados. Com base na mesma curva de variação secular (Fig. 4) proposta para avaliar idades dos Grupos Bambuí e Corumbá, o que se pode dizer com segurança é que a Formação Loma Negra é seguramente pré-Vendiana.

A razão de 0,7060 intercepta a curva em dois pontos que ficam entre 850 e 900Ma enquanto que para 0,70685 pode corresponder, na mesma curva, qualquer idade entre cerca de 900 e 600Ma. Somente análises adicionais Sr/Sr em outros perfis com amostras favoráveis poderão precisar uma melhor evolução isotópica. Por outro lado determinações isotópicas Pb/Pb e isócronas Sm/Nd em resíduos e lixiviados de carbonatos poderão confirmar ou não as idades Rb/Sr e contribuir para aprimorar a parte ainda mal definida da curva de variação secular de razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no Neoproterozóico.

Nº. de Campo	Material	Rb(ppm)	Sr(ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{‰}}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{‰}}$ (PDB)	Mn (ppm)
LNO-3A	calcário esverdeado	110	290	$0,70981 \pm 12$	+5,0	-10,1	200
LNO-3B	calcário esverdeado	40	270	$0,71153 \pm 7$	+4,6	-9,7	310
LNO-3C	calcário esverdeado	25	295	$0,71135 \pm 7$	+4,3	-9,5	330
LNO-3D	calcário achocolatado	25	305	$0,71030 \pm 12$	+4,4	-9,4	290
LNO-3E	calcário achocolatado	25	355	n.d.	+4,3	-9,2	295
LNO-3F	calcário achocolatado	10	295	n.d.	+3,6	-8,5	290
LNO-3G	calcário negro	10	280	n.d.	+3,6	-7,7	280
LNO-3H	calcário negro	8	335	n.d.	+3,9	-5,6	325
LNO-3I	calcário negro	9	325	$0,70690 \pm 12$	+3,7	-5,7	260
LNO-3J	calcário negro	7	325	n.d.	+3,6	-5,9	295
LNO-7A	calcário negro	7	355	$0,70717 \pm 6$	+3,7	-5,5	260
LNO-7C ₁	calcário negro	9	330	$0,70697 \pm 5$	+3,1	-5,5	250
LNO-7C ₂	calcário negro	8	325	$0,70752 \pm 8$	+3,1	-5,5	255
LNO-7E	calcário negro	11	325	$0,70725 \pm 11$	+3,4	-5,4	225
LNO-7G	calcário negro	10	315	$0,70712 \pm 8$	+3,6	-4,9	300
LNO-5A	calcário negro	6	320	$0,70680 \pm 7$	+3,9	-6,6	370
LNO-5B	calcário negro	n.d.	n.d.	n.d.	+4,1	-6,6	n.d.
LNO-5C	calcário negro	n.d.	n.d.	n.d.	+3,9	-6,5	n.d.
LNO-5D	calcário negro	5	330	$0,70689 \pm 8$	+4,0	-6,8	310
LNO-5E	calcário negro	n.d.	n.d.	n.d.	+4,1	-6,7	n.d.
LNO-5F	calcário negro	n.d.	n.d.	n.d.	+4,2	-6,8	n.d.
LNO-5G	calcário negro	8	310	$0,70712 \pm 6$	+4,1	-7,0	290
LNO-5H	calcário negro	n.d.	n.d.	n.d.	+4,2	-7,0	n.d.
LNO-5I	calcário negro	8	325	$0,70746 \pm 6$	+4,0	-7,2	210

Obs.: Determinações de Rb, Sr e Mn por FR-X (INGEIS por V. Outes e A. Ramos) com erros de $\pm 1,5\%$ para Sr e $\pm 5\%$ para Mn.
 Determinações de $\delta^{13}\text{C}_{\text{‰}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{‰}}$ (INGEIS por S. Valencio) com erros de $\pm 0,2\%$

Tab. 27 - Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{‰}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{‰}}$ em calcários de Pedreira Loma Negra (Olavarria)

FIG. 27 - Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, dados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ ao longo de 3 perfis (LNO-3, 5 e 7) da Pedreira Loma Negra - Olavarria.

Quanto aos isótopos estáveis de C e O, muitos dos dados obtidos são ainda inéditos. Na nossa compilação são disponíveis 152 análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, sendo a maioria executada no INGEIS. Destas, 42 foram divulgadas e apresentadas por Valencio et al (1985). Com exceção de duas amostras que são provenientes da região de Barker, todas são da área de Olavarria cujas amostras foram coletadas em 8 pedreiras espalhadas na região (v. Fig. 23).

As alterações isotópicas impostas por mudança ambiental (marinho para lacustre) seguido de equilíbrio com CO_2 atmosférico que redundou em $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) = $3,6 \pm 0,6\text{‰}$ e posteriores alterações na composição do oxigênio por águas circulantes levando a valores tão baixos quanto -14‰ (PDB), conforme interpretação dos autores, levaram os mesmos a classificarem os carbonatos analisados em 11 tipos mais ou menos distintos.

Além destas 42 análises devemos somar, ainda, mais 83 dados inéditos obtidos no INGEIS, cedidos pela geóloga Suzana Valêncio, para as nossas apreciações. Na Tab. 28 abaixo podemos observar as variações em $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em torno das médias que identificariam de certa forma as particularidades ambientais e mudanças isotópicas sofridas.

Pedreira/Área	Tipo de Material	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (PDB)	No de Amostras
L. Negra (La Prov.)/Olavarria	calcário negro	$3,6 \pm 0,7$	$-9,9 \pm 2,4$	3
Feitis/Olavarria	calc. negro e choc.	$3,5 \pm 0,8$	$-10,2 \pm 2,0$	6
Fasacal/Olavarria	calc. negro e choc.	$4,4 \pm 0,6$	$-8,3 \pm 1,9$	5
San Antonio/Olavarria	calc. negro	$3,7 \pm 0,4$	$-7,2 \pm 0,6$	3
Sarmiento/Olavarria	calc. choc. e negro	$4,1 \pm 0,3$	$-10,3 \pm 2,2$	4
La Alcancia/Olavarria	calc. negro	$3,6 \pm 0,3$	$-9,7 \pm 0,2$	3
El Povoria/Olavarria	calc. negro	$3,7 \pm 0,3$	$-10,5 \pm 0,6$	3
Santa Rosa/Olavarria	calc., negro	$3,6 \pm 0,2$	$-9,0 \pm 1,8$	4
Aust 2 Olavarria	vários	$4,0 \pm 0,2$	$-11,0 \pm 0,9$	4
Blocal/Olavarria	calc. choc. e negro	$3,7 \pm 0,4$	$-11,5 \pm 0,6$	5
San Alfredo Sur/Olavarria	calc. negro e cinz.	$3,7 \pm 0,5$	$-8,6 \pm 1,8$	15
Toffoletti/Olavarria	calc. negro	$3,3 \pm 0,3$	$-11,2 \pm 1,3$	3
Avellaneda/Olavarria	vários	$3,8 \pm 0,4$	$-10,5 \pm 2,5$	5
Avellaneda/Olavarria	marga calcária	$4,7 \pm 0,5$	$-13,8 \pm 0,6$	5
L. Negra-V. Cacique/Barker	marga calcária	$3,8 \pm 0,2$	$-12,9 \pm 0,3$	2
L. Negra-V. Cacique/Barker	calc. negro	$3,4 \pm 0,7$	$-9,0 \pm 0,7$	4
El Infierno/Barker-Juarez	calc. negro	$3,7 \pm 0,7$	$-8,0 \pm 1,2$	4

média (sem margas) $3,7 \pm 0,3(1\sigma)$

83

Tab. 28: Resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em 83 calcários procedentes de 17 pedreiras da área de Olavarria e Barker (Dados obtidos pela Lic. Suzana Valencio do INGEIS)

Estes novos valores, cuja média para $\delta^{13}\text{C}$ é de $+3,7\text{‰}$ (PDB), mostram conforme trabalho de Valencio et al. (1985) um quadro bastante homogêneo para isótopos de carbono em toda a área abrangida pelo estudo, ao contrário do verificado no Bambuí. Valores desta

ordem encaixam-se em vários pontos da curva de variação secular proposta por Kaufman & Knoll (1995) para o Rifeano Superior (e.g. ~ 720Ma; 730-790Ma; 810-850Ma).

As determinações de $\delta^{18}\text{O}$, já revelam uma gama muito maior de variações. Se englobarmos os valores obtidos de Valencio et al. (op. cit) e demais obtidos nos 3 perfís da Pedreira Loma Negra, ficam numa faixa de -14,4‰ (PDB) a -5,6‰(PDB), muito sugestivo realmente de alterações devidas às águas circulantes. O clássico teste utilizando diagrama não é eficaz face a baixos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e também à sua pequena amplitude de variação. No diagrama $\delta^{13}\text{C} \times \delta^{18}\text{O}$, correspondente ao perfil LNO-3 (Fig. 29), as correlações são negativas para os calcários esverdeados de base e achocolatados, não se podendo observar nos calcários negros dos 3 perfís. Uma correlação negativa só poderia ser explicável por um duplo mecanismo, pelo menos, como aquele proposto por Valencio et al. (1985).

Os dolomitos que constituem a Formação Villa Monica (Poiré 1990), como é habitual, apresentam também valores distintos dos calcários discutidos acima. Conforme a Tab. 26, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ versus PDB apresentam valores negativos entre cerca de 0 até -4,8. Excluindo os 2 valores anômalos da tabela, correspondentes a 2 dolomitos de procedência indefinida, temos para $\delta^{13}\text{C}\text{‰(PDB)}$, conforme Tab.29, um valor médio de -0,5, ou seja, revela uma excursão negativa branda que poderia ser identificada a uma das três que corresponderiam ao Rifeano Superior ou da ordem de 730, 810 e 835Ma, se basearmos na mesma curva proposta por Kaufman & Knoll (op. cit).

Amostras-Local/Área	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰ (PDB)}$	No de amostras
Dolomitos (Poiré,Cingolani)/Olavarria	-0,8 +0,8/-0,3	-5,0 ± 2,4	5
Colombo e Málegui/Olavarria	-0,1 ± 0,4	-5,2 ± 0,8	3
Estância Diamante/Barker	-0,1 ± 0,2	-4,8 ± 0,5	6

Média Geral	-0,5 ± 0,4	-5,0 ± 1,8	14
-------------	------------	------------	----

Tab..29: Síntese dos dados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em dolomitos do Grupo Sierras Bayas

Da mesma forma que nos dolomitos dos Grupos Bambuí e Una, o valor médio de $\delta^{18}\text{O}$ de -5,0‰ é nitidamente distinto dos calcários que pelos aspectos dispersivos no aspecto global particularizados ao nível de afloramentos e distribuição de frequência polimodal não se pode atribuir ou calcular uma média. Os dolomitos, por não apresentarem tanta variação parece-nos que foram mais imunes às alterações isotópicas, se bem que o valor médio observado revela ser típico de equilíbrio da dolomita com água meteórica de composição similar à atual. No entanto este valor de -5‰ por ser típico para o Neoproterozóico (Kaufman 1995) pode ser próximo do real, o que parece ser suportado por dados de calcários negros da Pedreira Loma Negra, cujos valores estão entre -4,9 até -7,0 e, em que as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são mais baixas (ou menos afetadas). Novamente, este critério de se utilizar $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ para discriminar ou invalidar razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ parece muito válido. Se observarmos os dados que aparecem na Fig. 28, calcários com $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ menores do que -7,0‰ apresentam razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ maiores do que esperados de 0,7060 ou 0,70685 conforme discutido anteriormente. Não cremos que os altos valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sejam os originais marinhos. Assim os calcários esverdeados, achocolatados e outras matizes que não sejam negros, ou talvez cinzentos, aparentemente não seriam adequados para estudos quimioestratigráficos.

Fig. 28 - Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ x $\delta^{13}\text{C}$ nos três perfis LNO (3, 5 e 7) da Pedreira Loma Negra.

Por último cabe registrar as determinações de $\delta^{34}\text{S}\text{‰}(\text{CDT})$ obtidos na Universidade de Calgary por Dr. S. Iyer em piratas separadas de calcários da pedreira Villa Cacique em Barker (amostra VC-1A-H). Os resultados obtidos de 29,2; 29,3 e 28,2‰ com média de 28,9‰ são típicos de valores observados na transição Precambriano/Cambriano. A exemplo de muitas piratas do Grupo Bambuí, a precipitação das piratas teria ocorrido posteriormente e entre cerca de 620 a 360Ma (Fig. 29).

3.4. -Outros Carbonatos Neoproterozóicos na América do Sul

No Brasil, possíveis carbonatos classificáveis como do Pré-Cambriano Superior podem ser listados com base no trabalho de Torquato (1980) que analisou $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em 726 amostras procedentes de 15 áreas diversas, sendo 7 na Bahia, 6 em Minas Gerais, 1 em Goiás e outra no estado do Ceará. As áreas, tipos de carbonatos, resultados obtidos pelo acima citado autor e dados complementares acham-se na Tab. 30. Nesta tabela excluimos, evidentemente, dados já comentados anteriormente e que inequivocadamente pertenciam ao Grupo Una (F. Salitre, F. Bebedouro) ou ao Grupo Bambuí. Além disso, acrescentamos alguns dados adicionais obtidos em vários carbonatos conseguidos através de Dr. B. B. Brito Neves, que aparentemente seriam correlacionáveis ou contemporâneos aos do Grupo Una. Dentre estes carbonatos citaremos os do Grupo Miaba e Vaza Barris do Sistema Sergipano, além de outros que aparecem na nossa compilação. Infelizmente nenhuma das amostras possuem ainda análises completas e ou os teores de Sr não são tão altos como é observadas em muitos dos calcários Bambuí (MG).

No entanto, amostras cujas razões são próximas de 0,7077, como observados em alguns carbonatos dos grupos acima mencionados ou da Formação Pão de Açúcar do Sistema de Dobramentos Sul de Alagoas ou calcários "associados" aos greenstone belts de Goiás, parecem sugerir a contemporaneidade com os carbonatos dos Grupos Bambuí e Una, em que a provável razão seria algo de 0,70740. Mais análises em amostras com altos teores de Sr e sem indícios de alterações posteriores são ainda necessárias, o que parece ser eficazmente inferido através de $\delta^{18}\text{O}$.

No caso de "calcários" da área de Vazante e, talvez por extensão até Unai, embora uma única análise de razão $0,724 \pm 0,002$ seja disponível, parece-nos que seria ineficaz a abordagem quimioestratigráfica. Os calcários são todos dolomíticos ou dolomitos e além disso sofreram um episódio metamórfico brando, ao nível anqui a epimetamórfico.

O metamorfismo normalmente promove maior dispersão nas razões isotópicas, tanto do carbono como do oxigênio. Normalmente ocorre descarbonatação quando há presença de silicatos promovendo enriquecimento do isótopo leve do carbono no resíduo, dependendo, no caso do oxigênio, da composição isotópica do fluido (água) presente com o qual promoverá trocas isotópicas.

Fig. 29: Valores de $\delta^{34}\text{S}$ em baritas do Grupo Bambuí e piratas do Grupo La Tinta comparadas à curva evaporítica de Claypool e curvas observadas em baritas e piratas da Bacia Selwyn (Canadá) por Goodfellow e Jonasson (1984).

De uma certa forma isto parece ser visível em muito das amostras metamorfisadas como nas do Grupo Rio Pardo, Formação Vazante de Dardenne (1978) e provavelmente nas de Buriti-Arinos e de região de Patos de Minas. Nestes casos os valores de $\delta^{18}\text{O}$, chegam até a menos de -2‰ ou até próximo de -20‰ como nos metacalcários do Grupo Rio Pardo (Pinto 1977). Já no que se refere a $\delta^{13}\text{C}$ não se pode afirmar nada a respeito de possíveis influências, uma vez que muitos carbonatos do Neoproterozóico trazem impresso excursões negativas, como nos de Bambuí e Una. No caso, ainda a maioria dos carbonatos metamorfisados são dolomíticos em que primam por ter, em quase 100% dos casos, valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximos de zero, ou seja próximo da composição do carbono marinho atual. O metamorfismo brando pode ter sido responsável pela dolomitização nestes casos, assim como pela perda drástica de Sr e talvez, empobrecimento no ^{13}C .

Além destes carbonatos abordados em caráter de "survey", existem evidentemente outros já mencionados anteriormente, na América do Sul e que poderiam ser objeto de estudos semelhantes. É o caso dos carbonatos da Pré-Cordilheira Andina que se depositaram na margem ocidental do continente Gondwana. Os carbonatos aparecem de forma mais expressiva no centro-oeste da Argentina, especialmente na Província de San Juan, nas Serras Chica de Zonda e Pié de Palo, e que foram motivos de primeiros estudos envolvendo isótopos de carbono e oxigênio na Argentina (Linares et al. 1982). Segundo trabalho de Linares et al. (op. cit) os carbonatos destas duas serras apresentam $\delta^{13}\text{C}$ típicos de valor marinho atual, ao redor de 0,0‰ (-3‰ a +1,5‰). Enquanto que os calcários menos alterados forneceram para $\delta^{18}\text{O}$ um valor médio de $-8,3 \pm 1,0$ ‰(PDB). Este valor cotizado com valores propostos por Keith & Weber (1964) resulta ser mais compatível para o período Cambro-Ordoviciano, conforme os autores..

Ainda na Argentina, cabe destacar a extensa faixa de carbonatos e dolomitos da Formação Puncoviscana do Ciclo Pampeano que se situa a leste da Cordilheira Oriental. Segundo vários trabalhos de cunho paleontológico (e.g. Aceñolaza & Durand 1986; 1987, Aceñolaza & Fernandes 1984, Durand & Aceñolaza 1990) as deposições das sucessões metasedimentares observadas no noroeste argentino que teve lugar durante o Ciclo Pampeano, representaria um marco que envolve a passagem do Proterozóico Tardio para o Paleozóico Inferior (Tommotiano). Este fato torna os calcários e dolomitos expostos entre León e Tumbaya (Província de Jujui), e mármore de Penás Azules (Tucuman) ambos descritos por Porto et al. (1990), como candidatos potenciais a modelos para comparações com formações portadoras de carbonatos supostamente como sendo do limite Pré-Cambriano/Fanerozóico.

Parece-nos que em função do bom controle paleontológico tanto estes carbonatos, quanto os do Grupo Arroyo del Soldado no Terreno Nico Perez no Uruguai descritos por Gaucher & Sprechmann (1995), constituiriam também em bons materiais para avaliar a potencialidade dos modernos métodos radiogeocronológicos e quimioestratigráficos disponíveis.

Finalmente cabe aqui mencionar outros possíveis carbonatos Neoproterozóicos para os quais até agora são praticamente inexistentes ou incipientes os estudos de cunho isotópico e radiogeocronológico, e que seriam: carbonatos da Bacia dos Parecis (Rodrigues et al. 1994), os calcários do Grupo Açungui e os do Grupo Tucavaca na Bolívia na qual estaria a Formação Murcielago, que seria equivalente aos carbonatos da Formação Araras, ou, mais provavelmente, a outras unidades carbonáticas mais novas do Grupo Corumbá.

Estado da Bahia

Local/Área	Grupo/Form.	Tipo de amostra	Nº de Campo	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	Rb(ppm)	Sr(ppm)
Bendegó	G. Miaba	bandado cz.esc.	BDG-3	0,70886	n.d.	n.d.	≤3	140
Bendegó	G. Miaba	bandado escuro	BDG-6	0,70797	n.d.	n.d.	15	60
S. Jiraú	G. Miaba	calcário	SERJ-2	0,70757	n.d.	n.d.	≤3	490
Eucl. Cunha	G. Miaba	calcário	ECUN-1	0,70788	n.d.	n.d.	10	665
Crisópolis	S.S./F.Estância	calcário dolomítico	PB-22419	0,70877	n.d.	n.d.	≤3	55
Crisópolis/6	S.S./F.Estância	calcário dolomítico	CR-1 a CR-15	n.d.	-0,31 a +7,17	-3,25 a -6,64	n.d.	n.d.
Crisópolis/6	S.S./F.Estância	calc. dol. algáceo	CR-17 a CR-20	n.d.	-1,50 a -0,92	-5,34 a -7,09	n.d.	n.d.
Vanderley/4	G. Una	calcário escuro	I-1 a I-4	n.d.	+10,94 a +11,64	-6,67 a -7,81	n.d.	n.d.
5	G. Rio Pardo	metadol. e metacal	RP e IT	n.d.	-4,66 a +8,90	-3,07 a -19,76	n.d.	n.d.

Estado de Sergipe (SE) e Alagoas (AL)

Local/Área	Grupo/Form.	Tipo de amostra	Nº de Campo	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	Rb(ppm)	Sr(ppm)
N Areia Branca (SE)	S.S. G. Miaba/Jacoca	calcário escuro	LF-339A	0,70805	n.d.	n.d.	25	930
SE Simão Dias (SE)	S.S. G. V. Barris/Olhos d'água	calcário escuro	MS-01A	0,70775	n.d.	n.d.	≤3	1830
NW Mocambo (SE)	S.S. G. V. Barris/Olhos d'água	marga	MS-04A	0,71440	n.d.	n.d.	110	80
Batalha (AL)	S.D.S.A./F. Pão de Açúcar	calcário cinza	RL-158	0,70754	n.d.	n.d.	10	305

Estado de Goiás (GO)

Local/Área	Grupo/Form.	Tipo de amostra	Nº de Campo	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	Rb(ppm)	Sr(ppm)
SM Taquat-M.Alegre/4	Paraopeba	dolomito	I-8,10,13 a 16	n.d.	-1,70 a 3,79	-4,31 a -8,46	n.d.	n.d.
SM Taquat-M.Alegre/4	Paraopeba	calcários	I-6,7,9 e 12	n.d.	+5,36 a +10,07	-3,39 a -9,11	n.d.	n.d.
Gr. Belt (Go)	(Paraopeba ?)	calc. cz.	MH-1	0,70735	n.d.	n.d.	≤3	5
		mármore	MH-5B	0,70780	n.d.	n.d.	7	160
		calc. esc.	MH-5D	0,70751	n.d.	n.d.	25	1640

Estado de Minas Gerais (MG)

Local/Área	Grupo/Form.	Tipo de amostra	Nº de Campo	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	Rb(ppm)	Sr(ppm)
Patos de Minas	Bambuí	calcário e dolomito	I-20 a 23	n.d.	-0,47 a +11,43	-2,20 a -7,99	n.d.	n.d.
Vazante/9	F.Vazante	calcário dolomítico	(65 amostras)	(0,724)	-3,42 a +3,59	-1,68 a -9,82	n.d.	n.d.
Morro Agudo/10	Vazante/9	calcário dolomítico	(50 amostras)	n.d.	-1,74 a +3,21	-1,81 a -9,82	n.d.	n.d.
Buritis/Arinos/11	Bambuí/Sete Lagoas	calcário e dolomito	(39 amostras)	n.d.	V.Fig.	-2,10 a -12,90	n.d.	n.d.
S.S.Domingos/12	Bambuí/Sete Lagoas	calcário e dolomito	(27 amostras)	n.d.	V.Fig.	-2,66 a -10,33	n.d.	n.d.

Estado do Ceará (CE)

Local/Área	Grupo/Form.	Tipo de amostra	Nº de Campo	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	Rb(ppm)	Sr(ppm)
Pedra Verde/13	F.Ubari	calcário	(20 amostras)	n.d.	-2,06 a +0,04	-7,76 a -10,18	n.d.	n.d.

Obs.: Todas as amostras com indicação de área constam no trabalho de Torquato (1980), enquanto todas as demais foram cedidas ao autor por intermediação do Dr.B.B.Brito Neves, que contou com a colaboração do Geólogo Marinho da Silva Filho da CPRM (BA)

Tab. 30: Dados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (PDB) e $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (PDB) em carbonatos do Neoproterozóico

CAPÍTULO IV

4. - CRONOCORRELAÇÕES E CONCLUSÕES

As cronocorrelações e as possíveis seqüências evolutivas das bacias portadoras de carbonatos Neoproterozóicos que tentaremos estabelecer ao final deste trabalho, é evidentemente calcado em vários trabalhos similares efetuados em outros continentes que levaram Kaufman et al. (1995) a propor curvas de variações seculares para $\delta^{13}\text{C}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para uma boa parte do Neoproterozóico. Para nós, os trabalhos de maior interesse sob este aspecto seriam os trabalhos efetuados no Marrocos (Tucker 1986) ou no Supergrupo Damara (Namíbia e África do Sul) por vários autores, além de Kaufman et al. (op. cit), e que aparecem citados em sua maior parte pelos mesmos.

Nestes trabalhos as incursões negativas ou positivas são os pontos marcantes e de correlação, associados em geral a episódios pós-glaciais, podendo ser também devidas as mudanças bruscas no padrão de circulação oceânica. As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de carbonatos oceânicos, desde que sejam primárias, são mais confiáveis, pois não estão sujeitas às peculiaridades ambientais. Devido a isto, é que o presente trabalho é fortemente embasado nestas razões isotópicas.

Um outro elemento importantíssimo de correlação são os sedimentos glaciogênicos, principalmente dentro de uma bacia. A nível mundial, o episódio Varanger, que só não foi encontrado até agora na Antártida, é no Brasil, segundo Alvarenga & Trompette (1992), apenas identificado na Faixa Paraguai.

Sob o ponto de vista apenas de razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, as conclusões que podem ser inferidas são as seguintes:

- a. - Os carbonatos que constituem a Formação Loma Negra do Grupo Sierras Bayas no Cordão Tandiliano (Argentina), possuem razões totalmente distintas das razões exibidas em formações dos grupos Bambuí e Una. Razões aproximadas de 0,7060, e 0,7070, respectivamente nas regiões de Barker e Olavarria, conferem idade entre cerca de 750 e 820Ma. A razão mais baixa de 0,7060 pode, no entanto, ser associável ao evento mantélico de Veizer et al. (1982), cuja idade foi estimada em torno de 875Ma por Clauer (1973) através da metodologia Rb/Sr em frações finas e interpretada como de diagênese tardia.
- b. - No Brasil, os Grupos Bambuí, Una, Formação Araras e, com muita probabilidade, os Grupos Vaza Barris, Miaba do Sistema Sergipano e Formação Pão de Açúcar do Sistema de Dobramentos Sul de Alagoas seriam cronocorrelatos, em função das razões isotópicas serem próximas de 0,70740. Como registro e até motivo de invalidação de parte das conclusões acima, vale citar as razões obtidas de 0,7075 em carbonatos coletados na região de Morro Escuro no "Greenstone belt" de Goiás e que são supostos como sendo no mínimo do Paleoproterozóico (H. Jost, informação verbal).
- c. - As formações Cerradinho e Bocaina do Grupo Corumbá e Formação Cambajopho do Grupo Itapucumi são considerados como coetâneos, sendo atribuível a eles uma idade da ordem de $560 \pm 10\text{Ma}$, portanto do Vendiano e em total concordância com a idade inferida bioestratigraficamente.

- d. - Os valores de $\delta^{13}\text{C}\%$ e $\delta^{18}\text{O}\%$ em carbonatos das Serras Chica de Zonda e Pié de Palo (Centro-oeste da Argentina - Prov. de San Juan) na Pré-Cordilheira Andina pelas suas características isotópicas distintas, principalmente $\delta^{13}\text{C}$, com os do Bambuí, Una e possíveis cronocorrelatos, e também assentado por um bom suporte paleontológico, levam-nos à conclusão de que a bacia respectiva seria a última de toda uma série iniciada durante Neoproterozóico. A Formação Puncoviscana do Ciclo Pampeano/NW da Argentina) que representaria um marco que envolve a transição Pré-Cambriano/Cambriano, segundo vários trabalhos de cunho paleontológico, teria-lhe sido coetâneo ou mais antigo.
- e. - A incursão negativa manifestada na Faixa Paraguai, especialmente na Formação Araras que assenta diretamente sobre a Formação Puga de origem glaciogênica (Varanger), por ser constatada também nos carbonatos basais da Formação Sete Lagoas, induz-nos a admitir que os diamictitos e conglomerados, pelo menos na Bacia de São Francisco seria consequência do mesmo episódio. Faltam-nos determinações diretas, a exemplo na Bacia de Lençóis, para suportar esta hipótese. A única evidência indireta é aquela inferida na área de Piumhi por Machado & Schrank (1989) que conclui como sendo de $635 \pm 2\text{Ma}$ a idade máxima para o Membro Samburá sobreposto pela Formação Paraopeba. A Formação Bebedouro, dentro do mesmo raciocínio, seria relacionável também ao episódio glacial Varanger, mas não encontraríamos suporte se aceitarmos a idade mínima sugerida de 930Ma.

Se abrangermos todos os dados radiogeocronológicos, algumas destas conclusões podem ser totalmente infundadas. A primeira é referente a possível contemporaneidade entre os grupos Bambuí e Una e a própria idade de sedimentação. No nosso entender a idade de 767Ma da Formação Salitre deve ser ainda melhor avaliada pois a técnica de analisar resíduos de carbonatos dolomíticos, conforme procuramos demonstrar, pode indicar uma idade aparente e próxima da da fonte, por ausência de homogeneização isotópica como é verificado nos argilo-minerais (fração fina). Faltam-nos exemplos mais concretos, e seria interessante, à guisa de sugestão, efetuar um estudo semelhante e mais aprofundado em rochas carbonáticas do Grupo Bambuí (MG).

A outra questão é referente às idades obtidas na Formação Bebedouro. Embora sejam disponíveis 4 diagrama isocrônicos Rb/Sr, a sua idade é mais controvertida, assim como os tipos de argilo-minerais presentes em uma área relativamente restrita quando comparada com as dimensões da Bacia. Como poderia ser explicada a presença de materiais de I_K distintos ou misturados como em Caraibas? As idades são decrescentes em função I_K , sendo a mais antiga de 930Ma, aceita como coerente com a estratigrafia, e a mais nova de $570 \pm 7\text{Ma}$ com uma intermediária de cerca de 667Ma. É evidente que as duas cifras mais novas não poderiam ser aceitas quando à Formação Salitre que está sotoposta apresenta 770Ma. Adicionalmente devemos mencionar na Faixa Araçuaí a idade isocrônica Sm/Nd de $793 \pm 90\text{Ma}$ apresentada por Pedrosa Soares et al. (1992) para rochas metabásicas da seqüência vulcano-sedimentar da Formação Salinas, caracterizando esta unidade como depósitos distais periglaciais do Grupo Macaúbas, acumulados após o período glacial principal.

Resumindo, os conhecimentos atuais e dados disponíveis parecem indicar existência de até três episódios glaciais no Brasil: o de ca. 600Ma na Faixa Paraguai e talvez no Bambuí e, provavelmente dois anteriores a leste do Sistema Espinhaço, sendo o mais

antigo correspondendo à Formação Bebedouro, o que seria correlacionável aos episódios glaciais da Bacia do Congo Ocidental e também no Zaire.

Os dados radiogeocronológicos disponíveis até o momento, de per si, não permitem ainda concluir pela equivalência dos Grupos Una e Bambuí, a despeito de Misi (1979) ter estabelecido correlações litoestratigráficas entre as seqüências que integram o Grupo Bambuí na Serra do Ramalho com as unidades observadas na Chapada do Irecê (Una).

Creemos que análises Sm/Nd e Pb/Pb e estudos paleomagnéticos poderão esclarecer de vez a validade destas correlações e comprovar ou não, se as isócronas Rb/Sr aceitas (767 e 930Ma), tanto da Formação Salitre como da Formação Bebedouro, serem fictícias.

Um estudo paleomagnético preliminar efetuado em carbonatos da Formação Salitre por D'Agrella Filho (1995) em 25 amostras de mão e 71 cilindros orientados obtidos por um testemunhador especial, indicaram para maioria das mesmas a direção norte com forte inclinação positiva após tratamento térmico e por campos elétricos alternados. A direção de magnetização média calculada foi de $D_m = 3,7^\circ$; enquanto para inclinação média foi de $67,1^\circ$, o que corresponde para o pólo paleomagnético $321,4^\circ E$ e $27,5^\circ N$. Estas coordenadas quando comparadas com a curva de desvio polar aparente construída para o Gondwana Ocidental (América do Sul e África) durante o Proterozóico Tardio a Paleozóico Precoces, permite inferir uma idade de aproximadamente 500Ma. Tal idade é mais próxima das determinações K/Ar (~550Ma) do que a de 767 ± 18 Ma estabelecida para o Salitre ou aquela estabelecida para o Bebedouro (>930Ma para Rb/Sr) e inferida indiretamente através de estudos paleomagnéticos por D'Agrella Filho et al. (1990) como sendo provavelmente entre 1,01 e 1,08Ga. Se válida esta idade inferida de cerca de 500Ma a magnetização remanescente seria de origem secundária e adquirida mais ou menos na época revelada pelas idades K/Ar, conforme conclui D'Agrella Filho (1995).

Creemos que análises Sm/Nd e Pb/Pb na Formação Salitre e estudos paleomagnéticos em carbonatos das formações Sete Lagoas e Lagoa do Jacaré poderão comprovar ou não a validade das isócronas Rb/Sr aceitas das formações Salitre e Bebedouro.

Por último parece-nos muito especulativo, mas respaldados em um trabalho de Durand & Aceñolaza (1990), faz nos pensar que não só a Bacia Puncoviscana mas todas as demais estudadas, com exceção do La Tinta, não foram fatos isolados, bacias estanques e independentes no tempo.

Conforme Fig. 30 adaptada desses autores, o "Mar" Bambuí teria sido muito mais extenso do que aquele que poderíamos ter imaginado ou proposto (Kawashita et al. 1987). Com base nas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ observadas e admitindo válida a curva de variação secular apresentada, o "mar" Bambuí pode ser estendida para uma considerável parte do Gondwana Ocidental, cujos limites poderiam ser extrapolados para além da atual Namíbia (no Sul da África) ou África Ocidental (Congo e Zaire). A regressão final parece-nos ter sido bastante rápida. O mar retraiu das bacias Lençóis e equivalentes na Bahia e Sergipe, Bambuí e Araras em questão de alguns milhões de anos, a julgar por razões muito próximas de 0,70740. O recuo foi mais demorado da atual posição ocupada pela Formação Araras na direção da Bacia Puncoviscana já de águas bem mais profundas. Na área de Corumbá a regressão final teria

iniciado ao redor de 550Ma, desaparecendo definitivamente da atual posição ocupada pelas Sierras Pampeanas e Serras Pré-Cordilheiras no Cambriano.

O "mar" La Tinta, pelas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e idades Rb/Sr exibidas iniciou a sua primeira transgressão bem mais antes, estimado algo entre 870 a 750Ma, ou seja, em termos somente de idades Rb/Sr, poderíamos julgar como contemporânea à Bacia de Lençóis. A regressão final ou a última no La Tinta só aconteceria no Ordoviciano originando o Grupo Balcarce.

Finalmente, a Bacia La Tinta teve desta forma uma história evolutiva precoce, embora tenha depositado sedimentos contemporâneos aos da Bacia Bambuí, Puncoviscana e outras, que no dizer de Durand e Aceñolaza (1990) as mesmas fariam parte de um episódio expansivo que afetou os núcleos cratonizados do Neoproterozóico a nível continental.

Fig. 30 - Carbonatos neoproterozóico da América do Sul/
possível esquema paleogeológico durante o
Vendiano (adaptado de Aceñolaza e Durand, 1987)

BIBLIOGRAFIA

- ACEÑOLAZA, F.G.; DURAND, F.R. (1986) Upper Precambrian - Lower Cambrian biota from the northwest of Argentina. Geol. Mag., v.123, n.4, p.367-375.
- ACEÑOLAZA, F.G.; DURAND, F.R. (1987) Paleontología del límite Precámbrico - Cámbrico de Argentina. In: X CONGR. GEOL. ARG. Actas, v.1, p.315-320.
- ACEÑOLAZA, F.G.; FERNANDEZ, R.I. (1984) Nuevas trazas fósiles en el Paleozoico inferior del Noroeste Argentino. In: III CONGR. ARG. DE PALEONT. Y BIOESTR., Corrientes, 1984, Actas, p.13-28.
- AHARON, P.; SCHIDLOWSKI, M.; SINGH, I.B. (1987) Chronostratigraphic markers in the end-Precambrian carbon isotope record of the Lesser Himalaya. Nature, v.327, p.699-702.
- ALKIMIM, F.F.; CHEMALE JR., F.; BACELLAR, L.A.P.; OLIVEIRA, J.; MAGALHÃES, P.M. (1989) Arcabouço estrutural da Bacia do São Francisco. In: SIMP. GEOL. NÚCLEO MINAS GERAIS, 5; SIMP. GEOL. NÚCLEO BRASÍLIA, 1, Belo Horizonte, 1989. Anais. Belo Horizonte, SBG, p.289-293.
- ALMEIDA, F.F.M. (1967) Origem e evolução da plataforma brasileira. DNPM (Divisão de Geologia e Mineralogia), Boletim, Divisão de Geologia e Mineralogia, v.241, p.1-36.
- ALMEIDA, F.F.M. (1984) Província Tocantins. Setor Sudoeste. In: ALMEIDA, F.F.M. & HASUI, Y. (coord.). O Pré-cambriano do Brasil, São Paulo, Edgard Blucher, p.265-281.
- ALMEIDA, F.F.M. DE (1965) Geologia da Serra da Bodoquena (Mato Grosso), Brasil. Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia, DNPM, Rio de Janeiro, v.219, p.1-96.
- ALVARENGA, C.J.S. (1985) Evidências das fases turbidíticas grosseiras no Grupo Cuiabá, MT. In: SIMP. GEOL. CENTRO-OESTE, 2, Goiânia, 1985. Atas, SBG, p. 256-266.
- ALVARENGA, C.J.S.; TROMPETTE, R. (1992) Glacially influenced sedimentation in the Late Proterozoic of the Paraguay belt (Mato Grosso, Brazil). Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v.92, p.85-105.
- AMOS, A.J.; QUARTINO, B.J.; ZARDINI, R.A. (1972) El "Grupo de La Tinta" (Provincia de Buenos Aires), Paleozoico o Precámbrico? XXV CONGR. BRAS. GEOL., São Paulo, 1972. Anais. v.1, p.211-221.

- ARTHUR, M.A.; ANDERSON, T.F.; KAPLAN, I.R.; VEIZER, J.; LAND, L.S. (1983) Stable Isotopes in Sedimentary Geology, SEPM Short Course, nº10, Dallas, TX.
- ASMERON, Y., JACOBSEN, S.B., BETTERFIELD, N.J. e KNOLL, A.H. (1991) Sr isotope variations in Upper Proterozoic carbonates from Svalbard and East Greenland. Geochim. Cosmochim. Acta, v.53, p.2325-2330.
- BABINSKI, M. (1993) Idades isotópicas Pb/Pb e geoquímica isotópica de Pb das rochas carbonáticas do Grupo Bambuí, na porção sul da Bacia do São Francisco. São Paulo, 130p.(Tese - Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- BABINSKI, M.; VAN SCHUMS, W.R.; CHEMALE Jr., F.; KAWASHITA, K. (1993) Evolução geológica da porção sul da bacia do São Francisco baseada na geoquímica isotópica de Pb em rochas carbonáticas. In: SIMP. SOBRE O CRÁTON DO S. FRANCISCO, 2, Salvador, 1993. Anais. Salvador, SBG/SGM, p.182-185.
- BABINSKI, M.; VAN SCHUMS, W.R.; CHEMALE Jr., F.; BRITO NEVES, B.B.; ROCHA, A.J.D. (1993) Idade isocrônica Pb/Pb em rochas carbonáticas da Formação Caboclo, em Morro do Chapéu, Ba. In: SIMP. SOBRE O CRÁTON DO S. FRANCISCO, 2, Salvador, 1993. Anais. Salvador, SBG/SGM, p.160-163.
- BARRETT, P.J.; McKELVEY, B.C. (1981) Permian tillites of South Victoria Land, Antarctica. In: HAMBREY M.J. & HARLAND W.B. (Ed), Cambridge Un. Press., Earths pre-Pleistocene glacial record, p.233-240.
- BERNER, R.A. (1972) Sulfate reduction, pyrite formation and the oceanic sulfur budget. In: The changing chemistry of oceans. Interscience, New York, Dryssen, D.; Jagner, D. (eds.), p.347-361.
- BERNER, R.A. (1977) Sedimentation and dissolution of pteropods in the Ocean. In The Fate of Fossil Fuel CO₂ in the Oceans. New York, ed. N.R. Anderson and A. Mahahoff, Plenum Press, p.243-260.
- BERNER, R.A. (1984) Sedimentary pyrite formation: an update. Geochim. Cosmochim. Acta, v.48, p.605-615.
- BERNER, R.A. (1989) Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. (Global Planet. Change Sect.), v.75, p.97-122.
- BERNER, R.A.; HONJO, S. (1981) Pelagic sedimentation of aragonite: Its geochemical significance. Science, v.211, p.940-942.

- BETZER, P.R.; BYRNE, R.H.; ACKER, J.G.; LEWIS, C.S.; JOLLEY, R.R.; FEELY, R.A. (1984) The Oceanic Carbonate System: A Reassessment of Biogenic Controls. Science, v.226, p.1074-1077.
- BEUF, S.; BEJU-DUVAL, B.; de CHARPAL, O.; ROGNOU, P.; GARIEL, O.; BENNACEF, A. (1971) Les grés du Paléozoïque inférieur au Sahara. Sédimentation et discontinuités. Evolution structurale d'un craton. Paris, Ed. Technip, Publ. Institut Français du Pétrole, Coll. Science et Technique du Pétrole, n.18, 464p.
- BIGELEISEN, J.; WOLFSBERG, M. (1958) Theoretical and experimental aspects of isotope effects in chemical kinetics. Adv. Chem. Phys., v.1, p.15-76.
- BISSEL; CHILINGAR, G.V. (1967) Classification of sedimentary carbonate rocks. In: G.V. CHILINGAR (Editor), Carbonate Rocks: Physical and Chemical aspects. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Holanda, 413p.
- BJORYKKE, A.; THORPE, R.I. (1982) The Source of Lead in Osen Sandstone Deposits on the Baltic Shield, Norway. Econ. Geol., v.77, p.430-440.
- BOGGIANI, P.C. (1990) Ambientes de sedimentação do Grupo Corumbá na Região Central da Serra da Bodoquena, Mato Grosso do Sul. São Paulo, 91p. (Dissertação - Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- BONHOMME, M.; CLAUER, N. (1972) Possibilités d'utilisation stratigraphique des datations directes rubidium-strontium sur les minéraux et les roches sédimentaires. Mém. B.R.G.M., Fr.(1972), v.77, p.943-950.
- BONHOMME, M.G. (1976) Mineralogie des fractions fines et datations rubidium-strontium dans le Groupe Bambuí, MG, Brésil. Rev. Bras. Geociênc., v.6, p.211-222.
- BONHOMME, M.G.(1982) The use of Rb-Sr and K-Ar dating methods as a stratigraphic tool applied to sedimentary rocks and minerals. Prec. Res., v.18, p.5-26.
- BONHOMME, M.G.; CINGOLANI, C.A. (1980) Mineralogía y geocronología Rb-Sr y K-Ar de fracciones finas de la Formación "La Tinta", provincia de Buenos Aires. Asoc. Geol. Arg. Rev. XXXV, v.4, p.519-538.
- BRAUN, O.P.G. (1988) Mapeamento de semi-detálhe em uma área para prospecção de hidrocarbonetos na Bacia Proterozóica do Bambuí, no centro leste de Goiás. In: CONGR. BRAS. GEOL., 35, Belém, 1988. Anais. Belém, SBG, v.2, p.673-687.
- BRITO NEVES, B.B.; KAWASHITA, K.; CORDANI, U.G.; DELHAL, J. (1979) A evolução geocronológica da Cordilheira do Espinhaço. Dados novos e integração. Rev. Bras. Geoc., v.9, n.1, p.71-85.

- BRITO NEVES, B.B.; PEDREIRA, A.J. (1992) Primeiras evidências de tectônica de antepaís na borda sul oriental da Chapada Diamantina. In: SIMP. REG. GEOL. BAHIA SERGIPE, v.1, Salvador, 1992. Anais. Salvador, SBG, p.121-125.
- BROECKER, W.S. (1983) The Ocean. Scientific Amer., v.249, p.146-160.
- BURKE, W.H.; DENISON, R.E.; HETHERINGTON, E.A.; KOEPNICK, R.B.; NELSON, H.F.; OTTO, J.B. (1982) Variation of seawater strontium 87/strontium 86 throughout Phanerozoic time. Geology, v.10, p.516-519.
- BYRNE, R.H.; ACKER, J.G.; BETZER, P.R.; FEELY, R.A.; CATES, M.H. (1984) Water column dissolution of aragonite in the Pacific Ocean. Nature, v.312, p.321-326.
- CAMERON, E.M. (1982) Sulphate and sulphate reduction in early Precambrian oceans. Nature, v.296, p.145-148.
- CAMPOS NETO, M.C. (1979) Contribution a l'étude des Brasilides lithostratigraphiques et structures des Groupes Canastra, Paranoá et Bambuí dans l'ouest de l'Etat de Minas Gerais, Brésil. Paris, 155p. (Tese - Doutorado), Univ. Pierre et Marie Curie.
- CARPENTER, A.B. (1980) The chemistry of dolomite formation 1. The stability of dolomite. In Concepts and models of Dolomitization, Tulsa, OK, eds. D. H. Zenger, J. B. Dunham and R. L. Ethington, Soc. Econ. Paleontologist and Mineralogists, Spec.Pub. v.28, p.111-121.
- CASSEDANE, J.P. (1982) Structures organiques des carrières du Riacho do Campo (Inhaúma-Minas Gerais) Anais da Academia Brasileira de Ciências, v.54, p.185-186.
- CHANG, H.K.; KAWASHITA, K.; ALKIMIN, F.F.; MOREIRA, M.Z. (1993) Considerações sobre a estratigrafia isotópica do Grupo Bambuí. PROC. 2nd SYMP. SÃO FRANCISCO CRATON, Salvador, 1993. SBG, Superintendência de Geologia e Recursos Minerais, p.195-196.
- CHANG, H.K.; KAWASHITA, K.; ZAINE, M.F. (1994) Isotopic composition of carbonates from Late Proterozoic successions in Brazil and their stratigraphic variations. In: INTERNATIONAL SEDIMENTOLOGICAL CONGRESS, 14, Recife, 1994. Abstracts, Recife. International Association of Sedimentologists - IAS, p. G-21.
- CHANG, H.K.; MIRANDA, F.P.; MAGALHÃES, L.; ALKMIM, F.F. (1988) Considerações sobre a evolução tectônica da Bacia do São Francisco. In: CONGR. BRAS. GEOL., 35, Belém, 1988, Anais, Belém, SBG, v.5, p.2076-2090.
- CHAUDHURI, S.; BROOKINS, D.G. (1979) The Rb-Sr systematics in acid-leached clay minerals. Chemical Geology, v.24, p.231-242.

- CINGOLANI, C.; RANCHER, R.; BONHOMME, M. (1991) Grupo La Tinta (Precámbrico y Paleozoico Inferior), Provincias de Buenos Aires, Republica Argentina: Nuevos datos geocronológicos y micropaleontológicos en las sedimentitas de Villa Cacique, Partido Juarez. Revista YPFB, 17p.
- CINGOLANI, C.A.; BONHOMME, M. (1988) Resultados geocronológicos en niveles pelíticos intercalados en las dolomías de Sierras Bayas (Grupo La Tinta), provincia de Buenos Aires. Segundas Jornadas Geológicas Bonaerenses. Actas, p. 283-289.
- CLAUER, N. (1973) Utilisation de la méthode rubidium-strontium pour la datation de niveaux sédimentaires du Précambrien supérieur de l'Adrar mauritanien et la mise en évidence de transformations précoces des minéraux argileux. Geochim. Cosmochim. Acta, v.37, p.2243-2256.
- CLAUER, N. (1973) Utilisation de la méthode rubidium-strontium pour la datation de niveaux sédimentaires du Précambrien supérieur de l'Adrar Mauritanien (Sahara occidental) et la mise en évidence de transformations précoces des minéraux argileux. Geochim. Cosmochim. Acta, v.37, p.2243-2256.
- CLAUER, N. (1976) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of evaporitic carbonates and sulphates from Miocene sediment cored in the Mediterranean Sea (D.S.D.P., Leg 13). Sedimentology, v.23, p.133-140.
- CLAUER, N. (1981) Rb-Sr and K-Ar dating of Precambrian clays and glauconites. Precambrian Research, v.15, p.331-352.
- CLAYPOOL, G.E.; HOLSER, W.T.; KAPLAN, I.R.; SAKAI, H.; ZAK, I. (1980) The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. Chem. Geol., v.28, p.199-260.
- CLOUD, P.E.; DARDENNE, M.A. (1973) Proterozoic age of the Bambuí Group in Brazil. Geol. Soc. America Bull., v.84, p.1673-1676.
- COATS, R.P. (1981) Late Proterozoic (Adelaidean) tillites of the Adelaide Geosyncline. In: HAMBREY, M.J.; HARLAND, W.B. (Eds.). Earth's pré-Pleistocene glacial record, Cambridge, Cambridge University Press, 1004p., p.537-548.
- CORDANI, U.G.; KAWASHITA, K.; THOMAZ FILHO, A. (1977) Applicability of the Rubidium Strontium method shales and related rocks. Reprinted from: Contributions to the Geologic time scale, AAPG (1978), Studies in Geology, v.6, p.93-117.
- CORDANI, U.G.; KAWASHITA, K.; THOMAZ FILHO, A. (1978) Applicability of the rubidium-strontium method to shales and related rocks. Contribution to geologic time scale. AAPG, Stud. Geol., v.6, p.91-117.

- CORDANI, U.G.; THOMAZ FILHO, A.; BRITO NEVES, B.B.; KAWASHITA, K. (1985) On the applicability of the Rb-Sr method to argillaceous sedimentary rocks: some examples from precambrian sequences of Brazil. Giornale di Geologia, Bologna, Ser. 3, v.47, n.1-2, p.253-280.
- CORRÊA, J.A.; CORREIA FILHO, F.C.L.; SCISLEWSKI, G.; NETO, C.; CAVALLON, L.A.; CERQUEIRA, N.L.S.; NOGUEIRA, V.L. (1976) Geologia das regiões centro e oeste de Mato Grosso. In: Projeto BODOQUENA. Relatório final (inédito), Goiânia, DNPM / CPRM.
- COSTA, M.T.; BRANCO, J.J.R. (1961) Introdução. In: BRANCO, J.J.R. Ed. Roteiro para a excursão Belo Horizonte - Brasília. CONG. BRAS. GEOL., 14. Belo Horizonte, 1961. Inst. de Pesq. Radioativas da Univ. Fed. de Minas Gerais, n.15, p.1-119.
- CRAIG, H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. Science, v.133; p.1702-1703.
- CROWELL, J.C.; FRANKES, L.A. (1970) Ancient Gondwana glaciations. In: GONDWANA SYMP., 2. S. Africa, 1970. C.S.I.R. Sciencia Pretoria, p.469-476.
- CROWELL, J.C.; FRANKES, L.A. (1975) The Late Paleozoic Glaciation. In: GONDWANA SYMP., 3. Cambera, 1973. Campbell (Ed.), Australian National University Press, Cambera, A.C.T., p.313-331.
- CUMMING, G.L.; RICHARDS, J.R. (1975) Ore lead isotope ratios in a continuously changing Earth. Earth Planet. Sci. Lett., v.28, p.155-171.
- CUVELLIER, H. (1992) Étude isotopique (U-Pb et Rb-Sr) des carbonates proterozoïques du Craton Sirio-Coréen et du Briovérien de Bretagne centrale: implications sur la datation directe des séquences sédimentaires., Rennes, 230p. (Tese - Doutorado) - Université de Rennes.
- CZERNIAKOWSKI, L.A.; LOHMANN, K.C.; WILSON, J.L. (1984) Closed system marine burial diagenesis: Isotopic data from the Austin Chalk and its components. Sedimentology, v.31, p.863-877.
- D'AGRELLA-FILHO, M.S. (1995) Paleomagnetism of carbonatic sedimentary sequence of the Salitre Formation, Chapada Diamantina - Bahia. Extend Abstracts - 4º Congresso Internacional de Geofísica. Agosto 1995 - Rio de Janeiro. p. 262-265.
- D'AGRELLA-FILHO, M.S.; PACCA, I.G.; TEIXEIRA, W.; ONSTOTT, T.C.; RENNE, P.R. (1990) Paleomagnetic evidence for the evolution of Meso- to Neo-Proterozoic glaciogenic rocks in central-eastern Brazil. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v.80, p.255-265.

- DALLA SALDA, L.H ; IÑIGUEZ RODRIGUEZ, M. (1978) "La Tinta", Precámbrico y Paleozoico de Buenos Aires. In: VII CONGR. GEOL. ARGENTINO, Neuquén, 1979. Actas. n.1, p.539-550.
- DARDENNE, M.A. (1978) Síntese sobre a estratigrafia do grupo Bambuí no Brasil Central. 39th In: CONGR. BRAS. GEOL.; Recife, 1978. SBG, v.2, p.597-610.
- DePAOLO, D.J. (1981) A Neodymium and Strontium Isotopic Study of the Mesozoic Calc-Alkaline Granitic Batholiths of the Sierra Nevada and Peninsular Ranges, California. Journal of Geophysical Research, v.86, n.B11, p. 10470-10488.
- DePAOLO, D.J. e INGRAM, B.L. (1985) High-resolution stratigraphy with strontium isotopes. Science, v.227, p.928-941.
- DERBY, O.A. (1879) Contribuição para a geologia do Vale do Rio São Francisco. Archivos do Museu Nacional, Rio de Janeiro, v.6, p.87-119.
- DERRY, L.A.; KAUFMAN, A.J.; JACOBSEN, S.B. (1992) Sedimentary cycling and environmental change in the Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta, v.56, p.1317-1329.
- DeWOLF, C.P.; HALLIDAY, A.N. (1991) U-Pb Dating of Remagnetized Paleozoic Limestone. Geophys. Res. Lett., v.18, p.1445-1448.
- DEYNOUX, M. (1985) Terrestrial or waterlain glacial diamictites? Three case studies from the Precambrian and Late Ordovician glacial drifts in West Africa. Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol., v.51, p.97-141.
- DUPLESSY, J.C.; LABEYRIE, J.; LALOU, C.; NGUYEN, H.V. (1971) La mesure des variations climatiques continentales, application à la période comprise entr 130 000 et 90 000 ans B.P. Quaternary Research, v.1, n.2, p.162-174.
- DURAND, F.R.; ACEÑOLAZA, F.G. (1990) Caracteres biofaunísticos, paleoecológicos y paleogeográficos de la Formación Puncoviscana (Precámbrico Superior - Cámbrico Inferior) del Noroeste Argentino. In: F. ACEÑOLAZA; H. MILLER; A.J. TOSELLI (Eds.) El Ciclo Pampeano en el Noroeste Argentino. Tucuman, 1990. SERIE CORRELACION GEOLOGICA, n°.4, p.71-112.
- ELDERFIELD, H. (1986) Strontium Isotope Stratigraphy. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v.57, p.71-90.
- EPSTEIN, S.; BUCHSBAUM, R.; LOWENSTAM, H.A.; UREY, H.C. (1953) Revised carbonate-water isotopic scale. Bull. Geol. Soc. Amer., v.64, p.1315-1325

- FAIRCHILD, I.J.; MARSHALL, J.D.; BERTRAND-SARFATI, J. (1990). Stratigraphic shifts in carbon isotopes from Proterozoic stromatolitic carbonates (Mauritania): Influences of primary mineralogy and diagenesis. American Journal of Science, v.290A, p.46-79.
- FAURE, G. (1986) Principles of Isotope Geology, New York, John Wiley & Sons. 2ed. 589p.
- FERRARI, P.A.; BRANDALISE, L.B. (1977) Projeto Folha do Rio de Janeiro- Geologia da Região do Médio Rio Grande, Minas Gerais. Rio de Janeiro, DNPM, (escala: 1: 100 000), v.2, 73p.
- FIGUEIREDO, A.J. de A.; OLIVATTI, O. (1974) Projeto Alto Guaporé. Relatório final integrado. Goiânia, Brasil, Minist. Minas Energ., Dep. Nac. Prod. Miner., Comp. Pesq. Rec. Minerais. v.2, 173p.
- FISCHER, A.T.; HONJO, S.; GARRISON, R.W. (1967) Electron Micrographs of Limestones and Their Nannofossils. Princeton, New Jersey, Princeton Univ. Press, 137pp.
- GALIMOV, E.M. (1975). Carbonate and organic carbon in sedimentary rocks during Earth's History. Geochimiya, v.3, p.323-342.
- GAST, P.W. (1955) Abundance of ^{87}Sr during geologic time. Bull. Geol. Soc. Amer., v.66, p.1449-1454.
- GAUCHER, C.; SPRECHMANN, P. (1995) Paleontologia, Sedimentologia y Paleogeografia del Proterozoico Medio y Superior del Terreno Nico Perez, Uruguay. In: VI SIMPÓSIO SUL BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 6; ENCONTRO DE GEOLOGIA DO CONE SUL, 1., SBG/Núcleo RS, 1995. Boletim de Resumos Expandidos. p.101-104.
- GOODFELLOW, W.D.; JONASSON, I.R. (1984) Ocean stagnation and ventilation defined by secular trends in pyrite and barite, Selwyn Basin, Yukon. Geology, v. 12, pp.583-586.
- GOROKHOV, I.M.; KUTYAVIN, E.P.; MELNIKOV, N.N.; TURCHENKO, T.L. (1995) Isotopic datings of the Lower Cambrian Clays from Estonia and their interpretation. Stratigraphy and Geological Correlation, v.3, n.5, p. 473-483.
- GOROKHOV, I.M.; SEMIKHATOV, M.A.; BASKAKOV, A.V.; KUTYAVIN, E.P.; MELNIKOV, N.N.; TURCHENKO, T.L. (1994) $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ Initial ratios in Riphean, Vendian and Cambrian Carbonates of Siberia: Evaluation of Catagenetic Impact. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON GEOCHRONOLOGY, COSMOCHRONOLOGY AND ISOTOPE GEOLOGY, 8, Berkeley, California, 1994. Abstracts. California, p.114.
- GREGORY, R.T.; TAYLOR, H.P. (1981) An oxygen isotope profile in a section of cretaceous oceanic crust, Samail Ophiolite, Oman: evidence for $\delta^{18}\text{O}$ buffering of the oceans by deep (>5 Km) -seawater-hydrothermal circulation at Mid-Ocean Ridges. J. Geophys. Res., v.86, p.2737-2755.

- HAHN, G.; HAHN, R.; PFLUG, H.D.; LEONARDOS, O.H.; WALDE, D.H.G. (1982) Körperlich erhaltene Scyphozoen Reste aus dem Jung-präkambrium Brasiliens. Geologica et Paleontologica, v.16, p.1-18.
- HAMBREY, M.J.; HARLAND, W.B. (1985) The Late Proterozoic glacialera. Palaeogeog., Palaeoclimat., Palaeoecol., v.51, p. 255-272.
- HARTMANN, M.; NIELSEN, H. (1969) $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in rezenten Meeressedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Sedimentprofile aus der Westlinchen Ostsee, Geol. Rundsch., v.58, p.621-655.
- HATTORI, K.; KROUSE, H.R.; CAMPBELL, F.A. (1983) The start of sulfur oxidation in continental environments: about $2,2 \times 10^9$ years ago. Science, v.221, p.549-551.
- HAYES, J.M.; LAMBERT, I.B.; STRAUSS, H. (1992) The sulphur isotopic record. In the Proterozoic Biosphere: A Multisidciplinary Study. Schopf J. W. and Klein C. (Eds.)
- HESS, J.; BENDER, M.L.; SCHILLING, J.G. (1986) Evolution of the ratio of Strontium-87 to Strontium-86 in Seawater from Cretaceous to Present. Science, v.231, p.979-984.
- HEYDARI, E.; MOORE, C.H. (1989) Burial diagenesis and termochemical sulfate reduction, Smackover Formation, southeastern Mississippi salt basin. Geology, v.17, p.1080-1084.
- HOFMANN, A.W.; MAHONEY, J.W.; GILETTI, B.J. (1974) K-Ar and Rb-Sr data on the detrital and postdepositional history of Pennsylvania clay from Ohio and Pennsylvania. Geol. Soc. Amer. Bull., v.85, p.639-644.
- HOLSER, W.T. (1977) Catastrophic chemical events in the history of the ocean. Nature, v.267, p.403-408.
- HOLSER, W.T.; SCHIDLOWSKI, M.; MACKENZIE, F.T.; MAYNARD, J.B. (1988) Geochemical cycles of carbon and sulfur. In: GREGOR, C.B.; GARRELS, R.M.; MACKENZIE, F.T., MAYNARD, J.B. (Eds.). Chemical Cycles in the Evolution of the Earth. John Wiley & Sons, New York. p.105-174.
- HONJO, S. (1976) Coccoliths: Production, transportation and sedimentation. Marine Micropaleontology, v.1, p.65-79.
- HUDSON, J.D. (1977) Stable isotopes and limestone lithification. J. Geol. Soc. London, v.133, p.637-660.
- HUMMEL, K. (1922) Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmyrolise. Geol.Rundsch., v.13, p.40-81 e p.97-136.

- INDA, H.A.V.; BARBOSA, J.F. (1978) Mapa geológico do Estado da Bahia. Texto explicativo. Secretaria de Minas e Energia, Coordenação da Produção Mineral, 122p.
- ÍÑIGUEZ RODRIGUES, A.M.; ZALBA, P.E. (1974) Geologia de yacimientos de arcillas reflectarias de la Provincia de Buenos Aires, Republica Argentina. Rev. Assoc. Geol. Arg. XXIX, 3, Buenos Aires, p.304-310.
- ÍÑIGUEZ, A.M.; VALLE, A. del; POIRÉ, D.G.; SPALETTI, L.A.; ZALBA, P.E. (1989) Cuenca Precámbrica / Paleozoica Inferior de Tandilia, Provincia de Buenos Aires. Cuencas Sedimentarias Argentinas p.245-263.
- IYER, S.S. (1984) A discussion on the lead isotope geochemistry of galenas from the Bambuí Group, Minas Gerais, Brazil. Mineral. Deposita, v.19, p.132-137.
- IYER, S.S.; BABINSKI, M.; KROUSE, H.R.; CHEMALE, F. (1995) Highly ^{13}C -enriched carbonate and organic matter in the Neoproterozoic sediments of the Bambuí Group, Brazil. In: A.H. KNOLL & M. WALTER (EDITORS), Neoproterozoic Stratigraphy and Earth History. Precambrian Res., v.73, p.271-282.
- IYER, S.S.; HOEFS, J.; KROUSE, H.R. (1992) Sulfur and lead isotope geochemistry of galenas from the Bambuí group, Minas Gerais, Brazil- implications for ore genesis. Econ. Geol., v.87, p.437-443.
- JAHN, B.M. (1988) Pb-Pb dating of young marbles from Taiwan. Nature, v.332, p.429-432.
- JAHN, B.M.; BERTRAND-SARFATI, J.; MORIN, N.; MACE, J. (1990) Direct dating of stromatolitic carbonates from the Schmidtsdrif Formation (Transvaal Dolomite), South Africa, with implications on the age Ventersdorp Supergroup, Geology, v.18, p.1211-1214.
- JAHN, B.M.; CUVELLIER, H. (1994) Pb-Pb and U-Pb Geochronology of carbonate rocks: an assessment. Chem.Geol. (Isotope Geoscience Section), v.115, p.125-151.
- JAHN, B.M.; SIMONSON, B. (1994) Carbonate Pb-Pb ages of the Wittenoom Formation and Carawine Dolomites, Hamersley Basin, Western Australia (with implications for their correlation with the Transvaal Dolomite of South Africa). Precambrian Res., v.72, p.247-261.
- JEFFRIES, M.O.; KROUSE, H.R. (1985) Isotopic and chemical investigations of two stratified lakes in the Canadian Arctic. Z. Gletcherkund Glazialgeologie, v.21, p.71-78.
- JENKINS, R.J.F. (1995) The problems and potential of using animal fossils and trace fossils in terminal Proterozoic biostratigraphy. In: A.H. KNOLL; M. WALTER (EDITORS). Neoproterozoic Stratigraphy and Earth History. Precambrian Res., v.75, p.51-70.

- JENKYN, H.C.; CLAYTON, C.J. (1986). Black shales and carbon isotopes in pelagic sediments from the Thethyan Lower Jurassic. Sedimentology, v.33, n.1, p.87-105.
- KAUFMAN, A.J.; HAYES, J.M.; KNOLL, A.H.; GERMS, G.J.B. (1991) Isotopic compositions of carbonates and organic carbon from Upper Proterozoic successions in Namibia: stratigraphic variation and the effects of diagenesis and metamorphism. Precambrian Research, v.49, p.301-327.
- KAUFMAN, A.J.; JACOBSEN, S.B.; KNOLL, A.H. (1993) 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.
- KAUFMAN, A.J.; KNOLL, A.H. (1995) Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. Precambrian Research, v.73, p.27-49.
- KAUFMAN, A.J.; KNOLL, A.H.; AWRAMIK, S.M. (1992) Biostratigraphic and chemostratigraphic correlation of Neoproterozoic sedimentary successions: Upper Tindir Group, Northwestern Canada, as a test case. Geology, v.20, p.181-185.
- KAWASHITA, K.; KAWASHITA, M.Y.; PETRONILHO, L.; SATO, K.; RODRIGUES, M.S. (1994) Lixiviação progressiva e seletiva de Sr em carbonatos. Sua importância e aplicação em carbonatos do Grupo Bambuí. In: CONG. BRAS. GEOL., 38. Camboriú, 1994. Boletim de Resumos Expandidos, Camboriú, SBG, v.2, p.399-400.
- KAWASHITA, K.; MIZUSAKI, A.M.P.; CHANG, H.K. (1987) Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em sedimentos carbonáticos do Grupo Bambuí (MG) In: CONGR. BRAS. GEOQ., 1, Porto Alegre, 1987. Anais. Porto Alegre, SBGq, v.1, p.133-137.
- KAWASHITA, K.; SONOKI, I.K.; SATO, K.; SONOKI, H.M. (1990). Regressões lineares em geocronologia: isócronas, errócronas e pseudoisócronas. Boletim IG-USP, Publicação Especial, v.9, p.53-72.
- KAWASHITA, K.; THOMAZ FILHO, A.; SATO, K.; KAWASHITA, M.Y.; BABINSKI, M. (1993) Idade do Grupo Bambuí (MG) com base em isótopos de carbono, oxigênio, estrôncio e enxofre. In: SEMANA DE GEOQUÍMICA, 9; CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 2, Porto, Portugal, p.391-395.
- KEITH, M.L.; WEBER, J.N. (1964) Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. Geochimica et Cosmochimica Acta, v.28, p.1787-1816.
- KENNETT, J.P.; HUDDLESTON, P. (1972) Abrupt Climatic Change at 90.000 Yr BP: faunal Evidence from Gulf of Mexico Cores. Quaternary Research, v.2, p.384-395.

- KETO, L.S.; JACOBSEN, S.B. (1987) Nd and Sr isotopic variations of Early Paleozoic oceans. Earth Planet. Sci. Lett., v.84, p.27-41.
- KNOLL, A.H.; HAYES, J.M.; KAUFMAN, A.J.; SWETT, K.; LAMBERT, I.B. (1986) Secular variation in carbon isotope ratios from Upper Proterozoic successions of Svalbard and East Greenland. Nature, v.321, p.832-838.
- KNOLL, A.H.; WALTER, M.R. (1992) Latest Proterozoic stratigraphy and Earth history. Nature, v.356, p.673-678.
- KRÖNER, A. (1981) Late Precambrian diamictites of South Africa and Namibia. In: In: HAMBREY, M.J.; HARLAND, W.B. (Eds.). Earth's pré-Pleistocene glacial record, Cambridge, Cambridge University Press, 1004p., p.167-177.
- KRÖNER, A., BYERLY, G.R.; LOWE, D.R. (1991) Chronology of early Archean granite-greenstone evolution in the Barbeton Mountain Land, South Africa, based on precise dating by single zircon evaporation. Earth and Planetary Science Letters, v.103, p.41-54.
- LEANZA, H.; HUGO, C. (1987) Descubrimiento de fosforitas sedimentarias en el Proterozoico Superior de Tandilia, Buenos Aires, Argentina. Rev. Asoc. Geol. Arg., v.42, n.3-4, p.417-418.
- LIAIS, E. (1872) Climat, géologie, faune et géographie botanique du Brésil, VIII. Paris, Georges Chamerot.
- LINARES, E.; PANARELLO, H.O.; VALENCIO, S.A.; GARCIA, C.M. (1982) Isotopos del Carbono y Oxígeno y el Origen de las Calizas de las Sierras Chica de Zonda y de Pie de Palo, Provincia de San Juan. Asoc. Geol. Arg., Revista, v.37, n.1, p.80-90.
- LUCAS, J. (1962) La transformation des minéraux argileux dans la sédimentation. Etudes sur les argiles du Trias. Mémoire Service Géologique Alsace Lorraine 23, Strasbourg - France, 202p.
- MACEDO, M.H.F. (1982) Les systèmes isotopiques rubidium-strontium et potassium-argon dans les argiles extraites de sédiments carbonatés. Application à la datation du Proterozoïque sédimentaire du Brésil dans les Etats de Bahia et Santa Catarina. Strasbourg, 119p. (Tese - Doutorado), Univ. Louis Pasteur, França.
- MACEDO, M.H.F.; BONHOMME, M.G. (1984) Contribuição à cronoestratigrafia das Formações Caboclo, Bebedouro e Salitre na Chapada Diamantina (Ba) pelos métodos Rb-Sr e K-Ar. Rev. Bras. Geoc., v.14, n.3, p.153-163.

- MACHADO, N.; SCHRANK, A. (1989) Geocronologia U/Pb no Maciço de Piumhi: Resultados preliminares de geocronologia U/Pb na Serra do Espinhaço Meridional. In: SIMP. GEOL. NÚCLEO, MINAS GERAIS, 5; SIMP. GEOL. NÚCLEO BRASÍLIA, 1, Belo Horizonte, 1989. Anais. Belo Horizonte, SBG, p.1-5.
- MACHEL, H.G.(1989) Relationships between sulfate reduction and oxidation of organic compounds to carbonate diagenesis, hydrocarbon accumulations, salt domes and metal sulfide deposits. Carbonates and Evaporites, v.14, p.137-151.
- MARCHESE, H.; DiPAOLA, E. (1975) Reinterpretación estratigráfica de la Perforación Punta Mogotes N° 1, Provincia de Buenos Aires, Rev. Asoc. geol. Arg., XXX, v.1, p.17-44.
- MARCHESE, H.C. (1974) Estromatolites "gymnosolenidos" en el lado Oriental de Minas Gerais. Rev. Bras. Geoc., v.4, p.257-271.
- MARGARITZ, M.; HOLSER, W.T.; KIRSCHVINK, J.L. (1986) Carbon-isotope events across the Precambrian-Cambrian boundary on the Siberian Platform. Nature, v.320, p.258-259.
- McCREA, J.M. (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. J. Chem. Phys., v.18, p.849-857.
- McLENNAN, S.M.; TAYLOR, S.R.; McCULLOCH, M.T.; MAYNARD, J.B. (1990) Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: Crustal evolution and plate tectonic associations. Geochim. Cosmochim. Acta, v.54, p.2015-2050.
- MELANDER, L.; SAUNDERS, W.H. (1980) Reaction rates of isotopic molecules. New York, Wiley and Sons.
- MESHRI, I.D. (1986) On the reactivity of carbonic and organic acids and the generation of secondary porosity. In Roles of Organic Matter in Sediment Diagenesis Tulsa, OK., ed. D.L.Gautier, Soc. Economic Paleontologists and Mineralogists, Spec. Pub. v.38, p.123-128.
- MISI, A. (1993) A sedimentação carbonática do Proterozóico Superior no Cráton do São Francisco: Evolução Diagenética e Estratigrafia Isotópica. In: SIMPÓSIO SOBRE O CRÁTON DO SÃO FRANCISCO, 2, Salvador, 1993. p.192-194.
- MIT (1965) Evidence from Western Ontario of the Isotopic composition of strontium in Archean Seas. Thirteenth Annual Progress Report for 1965. U.S. Atomic Energy Commission Contract AT (30-1)-1381:145-147.
- MIZUSAKI, A.M.P. (1993) Comportamento do Rb e Sr em sedimentos recentes: implicações na datação radiométrica de rochas sedimentares. São Paulo, 140p. (Tese - Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

- MIZUSAKI, A.M.P.; ANJOS, S.M.C.; WANDERLEY FILHO, J.R.; SILVA, O.B.; COSTA, M.G.F.; LIMA, M.P.; KAWASHITA, K. (1990) Datações K/Ar de ilitas diagenéticas. Boletim Geociências, Petrobrás, Rio de Janeiro, v.4, n.3, p.237-252.
- MIZUSAKI, A.M.P.; KAWASHITA, K.; CORDANI, U.G.; THOMAZ FILHO, A. (1993) Rubídio e estrôncio em sedimentos recentes: implicações na datação radiométrica de rochas sedimentares argilosas. In: SEMANA DE GEOQUÍMICA, 9; CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 2, Porto, Portugal, p.405-409.
- MOERI, E. (1972) On a columnar stromatolite in the Precambrian Bambuí Group of Central Brazil. Eclogae Geologicae Helvetiae, v.65, n.1, p.185-195.
- MONTES, A.S. (1977) Contexto estratigráfico e geológico da Formação Bebedouro, Bahia. Brasília, 103p. (Dissertação - Mestrado) - Universidade de Brasília.
- MOORBATH, S.; TAYLOR, P.N.; ORPEN, J.L.; TREOLAR, P.; WILSON, J.F. (1987) First direct radiometric dating of Archean stromatolitic limestone. Nature, v.326, n.6116, p.865-867.
- MOORE, C.H., Jr. (1989) Carbonate Diagenesis and Porosity. Developments in sedimentology, v.46, Elsevier, Amsterdam, 338p.
- MORSE, J.W.; CASEY, W.H. (1988) Ostwald processes and mineral paragenesis in sediments. Amer. J. Sci., v.288, p.537-560.
- MORSE, J.W.; MACKENZIE, F.T. (1990) Geochemistry of Sedimentary Carbonates. Developments in sedimentology, v.48, Elsevier, Amsterdam, 707p.
- NAKAI, N.; JENSEN, M.L. (1964) The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur. Geochim. Cosmochim. Acta, v.28, p.1893-1912.
- NOBRE-LOPES, J. (1995) Faciologia e gênese dos carbonatos do Grupo Bambuí na região de Arcos, Estado de Minas Gerais. 171p. (Dissertação - Mestrado) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- NOGUEIRA, V.L.; OLIVEIRA, C.C.; FIGUEIREDO, J.A.; CORRÊA FILHO, F.C.L.; SCISLEWSKI, G.; SOUZA, M.R.; MORAES FILHO, I.C.R.; LEITE, E.A.; SOUZA, N.B.; SOUZA, J.O.; CERQUEIRA, N.L.S.; VANDERLEI, A.A.; TAKASCHI, A.T.; ABREU FILHO, W.; ROSITO, J.; OLIVATTI, O.; HAUSEN, J.E.P.; GONÇALVES, G.N.D.; RAMALHO, R.; PEREIRA, L.C.B. (1978) In: Projeto BONITO-AQUIDAUANA. Relatório final, Goiânia, DNPM/CPRM, 14v. (Relatório do Arquivo Técnico da DGM, 2744).
- O'LEARY, M.H. (1981) Carbon isotope fractionation in plants. Phytochemistry, v.20, p.553-567.

- OOMORI, T.; KANESHIMA, K.; KITANO, Y. (1988) Solubilities of calcite, aragonite and protodolomite in supratidal brines of Minamidaito-Jima Island, Okinawa, Japan. Mar. Chem., v.25, p.57-74.
- PALMER, M.R.; ELDERFIELD, H. (1985) Sr isotope composition of seawater over the past 75 Myr. Nature, v.314, p.526-528.
- PARENTI COUTO, J.G.; CORDANI, U.G.; KAWASHITA, K.; IYER, S.S.; MORAES, N.M.P. (1981) Considerações sobre a idade do Grupo Bambuí com base em análises isotópicas de Sr e Pb. Rev. Bras. Geociênc., v.11, p.5-16.
- PARENTI COUTO, J.G.; TEIXEIRA, W.T.; CORDANI, U.G. (1983) Considerações sobre as principais épocas de fraturamento do Cráton do São Francisco, com base em datações K/Ar em rochas básicas. In: SIMP. GEOL. MINAS GERAIS, 2, Belo Horizonte, 1983. Anais. Belo Horizonte, SBG, p.38-49.
- PEDROSA-SOARES, A.C.; NOCE, C.M.; VIDAL, Ph.; MONTEIRO, R.; LEONARDOS, O.H. (1992) Towards a new tectonic model for the Late Proterozoic Araçuaí (SE-Brazil) - West Congolian (SW Africa) Belt. J. South Amer. Earth Sci., v.6, n.1/2, p.33-47.
- PERRY Jr., E.A. (1974) Diagenesis and the K-Ar dating of shales and clay minerals. Geol. Soc. Amer. Bull., v.85, p.827-830.
- PETERMAN, Z.E.; HEDGE, C.E.; TOURTELOT, H.A. (1970) Isotopic composition of strontium in seawater throughout Phanerozoic time. Geochim. Cosmochim. Acta, v.34, p.105-120.
- PIMENTEL, M.M.; FUCK, R.A. (1992) Neoproterozoic crustal accretion in central Brazil. Geology, v.20, p.375-379.
- PINTO, N.M.A.C.C. (1977) Determinações isotópicas de carbono e oxigênio em rochas metassedimentares do Grupo Rio Pardo-Bahia. Salvador, 61p. (Dissertação - Mestrado) - Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo.
- PLUMB, K.A. (1981) Late Proterozoic (Adelaidean) tillites of the Kimberley-Victoria River region, Western Australia and Northern Territory. In: HAMBREY, M.J.; HARLAND, W.B. (Eds.). Earth's pré-Pleistocene glacial record, Cambridge, Cambridge University Press, 1004p., p.504-514.
- POIRÉ, D.G. (1987) Dolomitización estromatolítica/enterramiento tardío en el Precámbrico de Olavarría, provincia de Buenos Aires, Argentina. In: CONG. GEOL. ARG., 10. Actas II: p.25-28.
- POIRÉ, D.G. (1989) Stromatolites of the Sierras Bayas Group, Upper Proterozoic of Olavarría, Sierras Septentrionales, Argentina. Stromatolite Newsletter, v.15, p.58-61.

- POIRÉ, D.G. (1990) Ciclos estromatolíticos y cuerpos monoestromatolíticos de la Formación Villa Mónica, Precámbrico de Olavarria: su significado sedimentológico. Tercera Reunión Argentina de Sedimentología. Actas, p.223-228.
- POIRÉ, D.G. (1993) Estratigrafía del Precámbrico Sedimentario de Olavarria, Sierras Bayas, Provincia de Buenos Aires, Argentina. In: XII CONGRESO GEOLÓGICO ARGENTINO; II CONGRESO DE EXPLORACIÓN DE HIDROCARBUROS. Actas v.2, p. 1-11.
- POTHE de BALDIS, E.D.; BALDIS, B.A.; CUOMO, J. (1983) Los fósiles precámbricos de la Formación Sierras Bayas (Olavarria) y su importancia intercontinental. Asociación Geológica Argentina, Revista, v.38, n.1, p.73-83.
- QUADROS, L.P. (1987) Ocorrência de Acritarchae (microfósseis marinhos) em sedimentos do Pré-Cambriano na área de Januária, MG, Brasil. Bol. Geoc. Petrobrás, v.1, n.2, p.239.
- RAPELA, C.; DALLA SALDA, L.; CINGOLANI, C. (1974) Un intrusivo básico ordovícico en la Formación La Tinta (Sierra de Barrientos, Provincia de Buenos Aires). Rev. Assoc. Geol. Arg., v.29, n. 3, p. 319-331.
- REES, C.E.; JENKINS, W.J.; MONSTER, J. (1978) The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. Geochim. Cosmochim. Acta, v.42, p.377-381.
- RENARD, M. (1972) Interpretation des teneurs en strontium des carbonates du Lutetien supérieur, a Saint-Vasst-Les-Mello (Oise). Mise en évidence de la valeur de cet élément comme indicateur des conditions de diagenèse et de sédimentation des carbonates. Bull. Inf. Geol. Bass. Paris, v.34, p.19-29.
- RODRIGUES, R.; AZEVEDO, R.L.M.; ESTRADA, N.M.; REHIM, H.A.A.A.; SATO, K.; KAWASHITA, K.; SOLIANI JR.; E. (1994) Inferências cronoestratigráficas para carbonatos da Bacia dos Parecis, com base em dados da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. In: XXXVIII CONGRESSO BRAS. DE GEOLOGIA. Camboriú, S.C., 1994. Boletim de Resumos Expandidos, v.3, p.286-287.
- RONOV, A.B. (1964) Common tendencies in the chemical evolution of the Earth's crust, ocean and atmosphere. Geochem. Intl., v.1, p.713-737.
- ROSS, G.M.; BLOCH, J.D.; KROUSE, H.R. (1995) Neoproterozoic strata of the southern Canadian Cordillera and the isotopic evolution of seawater sulfate. Precambrian Research, v.73, p.71-100.
- SATO, K.; TASSINARI, C.C.G.; KAWASHITA, K.; PETRONILHO, L. (1995) O método geocronológico Sm-Nd no IG / USP e suas aplicações. An. Acad. Bras. Ciencias, v.67, n.3, p.313-336.

- SAVIN, S. M. (1977) The history of the Earth's surface temperature during the past 100 million years. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., v.5, p.319-355.
- SCHALTEGGER, U.; STILLE, P.; RAIS, N.; PIQUÉ, A.; CLAUER, N. (1994) Neodymium and strontium isotopic dating of diagenesis and low-grade metamorphism of argillaceous sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, v.58, n.5, p. 1471-1481.
- SCHIDLOWSKI, M.; EICHMANN, R.; JUNGE, C.E. (1975) Precambrian sedimentary carbonates: carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget. Precambrian Research, v.2, p.1-69.
- SCHIDLOWSKI, M.; HAYES, J.M.; KAPLAN, I.R. (1983) Isotopic inferences of ancient biochemistries: carbon, sulfur, hydrogen and nitrogen. In Earth's Earliest Biosphere. Its Origin and Evolution. ed. J.W.Schopf, Princeton Univ. Press., p.149-186.
- SCHMITT, R. da S.; SOLIANI JR., E.; SILVA FILHO, B.C. da (1994) Estudo geocronológico preliminar do complexo metavulcano-sedimentar Coxilha do Batovi, oeste do Escudo Sul-Rio Grandense. In: XXXVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 2. Santa Catarina, Camboriú, 1994, p.382-383.
- SCHOLLE, P.A.; ARTHUR, M.A. (1980) Carbon isotope fluctuations in Cretaceous Pelagic Limestones: Potential Stratigraphic and Petroleum Exploration. Tool. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., v.64, n.1, p.67-87.
- SHUMAKOV, N.M. e ELSTON, D.P. (1989) The paradox of Late Proterozoic glaciations at low latitudes. Episodes, v.12, n.2, p.115-120.
- SIEGEL, F.R. (1961) Variations of Sr/Ca ratios and Mg contents in recent carbonate sediments of the northern Florida Keys area. J. Sedim. Petrol., v.31, p.336-342.
- SIGA JR, O. (1995) Domínios tectônicos do sudeste do Paraná e nordeste de Santa Catarina: Geocronologia e evolução crustal. São Paulo, 212p. (Tese-Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- SIMONETTI, C. (1994) Paleobiologia de sedimentos meso e neoproterozóicos da porção meridional do Cráton do São Francisco. São Paulo, 137p. (Dissertação - Mestrado) - Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo.
- SMITH, P.E.; FARQUHAR, R.M. (1989) Direct dating of Phanerozoic sediments by the ^{238}U - ^{206}Pb method. Nature, v.341, p.518-521.
- SMITH, P.E.; FARQUHAR, R.M.; HANCOCK, R.G. (1991) Direct radiometric age determination of carbonate diagenesis using U-Pb in secondary calcite. Earth and Planetary Science Letters, v.105, p.474-491.

- SMITH, S.V. (1985) Physical, chemical and biological characteristics of CO₂ gas flux across the air-water interface. Plant. Cell Environ., v.8, p.387-398.
- SOKOLOV, B.; FEDONKIN, M.A.(1984) The Vendian as the terminal system of the Precambrian. Episodes, v.7, p.12-19.
- SOMMER, F.W. (1971) Microfósseis do calcário Bambuí, de Pedro Leopoldo, Estado de Minas Gerais, Anais da Academia Brasileira de Ciências, v.43, n.1, p.135-139.
- SORBY, H.C. (1863) The Bakerian lecture. On the direct correlation of mechanical and chemical forces. Roy. Soc. Lond. Proc., v.12, p.538-550.
- SOUZA, S.L.; BRITO, P.C.; SILVA, R.W.S.; PEDREIRA, A.J. (1993) Estratigrafia, sedimentologia e recursos minerais da Formação Salitre na Bacia do Irecê, Bahia. Série Arquivos Abertos, 2. Salvador, CBPM, 36p.
- SRIVASTAVA, N.K. (1982) Algumas observações sobre os estromatólitos dos Grupos Una (Bahia) e Vaza Barris (Sergipe), Nordeste do Brasil. Ciências da Terra, v.3, p.7-11.
- STACEY, J.S.; KRAMERS, J.D. (1975) Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. Earth Planet. Sci. Lett., v.26, p.207-221.
- TARDY, Y. (1986) Le cycle de l'eau. Climats, Paléoclimats et Géochimie Globale. Paris, Masson. 338p.
- TAYLOR, T.R.; SIBLEY, D.F. (1986). Petrographic and geochemical characteristics of dolomite types and the origin of ferroan in the Trenton Formation, Ordovician, Michigan Basin, U.S.A. Sedimentology, v.33, n.1, p.61-86.
- TAYLOR, S.R.; McLENNAN, S.M. (1985) The continental crust, its composition and evolution. Blackwell, Oxford.
- THODE, H.G.; HARRISON, A.G.; MONSTER, J. (1960) Sulphur isotope fractionation in early diagenesis of recent sediments of northeast Venezuela. Amer. Assoc. Petrol. Geo. Bull., v.44, p.1809-1817.
- THOMAZ FILHO, A. (1976) Potencialidades do método Rb-Sr para datação de rochas sedimentares argilosas. São Paulo, 127p. (Tese - Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- THOMAZ FILHO, A.; KAWASHITA, K.; CORDANI, U.G. (1996) A origem do Grupo Bambuí no contexto da evolução geotectônica. Trabalho submetido ao Anais da Academia Brasileira de Ciências.

- THOMAZ FILHO, A.; LIMA, V.Q. (1981) Datação radiométrica de rochas pelíticas pelo método Rb-Sr. Boletim Petrobrás, Rio de Janeiro, v.24, p.109-119.
- THOMSON, J. (1862) On cristallization and liquefaction, as influenced by stresses tending to change of form in crystals. Phil. Mag., v.24, p.395-401.
- THUNELL, R.C.; HONJO, S. (1981) Planktonic foraminiferal flux to the deep oceanic sediment trap results from the tropical Atlantic and the central Pacific. Mar. Geol., v.40, p.237-253.
- TITTERINGTON, D.M.; HALLIDAY, A.N. (1979) On the fitting of parallel isochrons and the method of maximum likelihood. Chemical Geology, v.26 (3-4), p.183-195.
- TORQUATO, J.R. (1980) Aplicações dos isótopos estáveis de carbono e oxigênio ao estudo do Pré-Cambriano brasileiro. Fortaleza, 268p. (Tese - Titular) - Departamento de Geociências - Universidade Federal do Ceará.
- TORQUATO, J.R.; FRISCHKORN, H. (1982) Sobre o mecanismo de variação da composição isotópica do oxigênio e do carbono através dos tempos geológicos. In: CONG. BRAS. GEOL., 32. Anais. v.2, p.729-737.
- TORQUATO, J.R.; MISI, A. (1977) Medidas isotópicas de carbono e oxigênio em carbonatos do Grupo Bambuí na região centro-norte do estado da Bahia. Rev.Bras.Geoc., v.7, p.14-24.
- TOULKERIDIS, T.; GOLDSTEIN, S.L.; CLAUER, N.; KRÖNER, A.; LOWE, D.R. (1994) Sm/Nd dating of Fig Tree clay minerals of the Barbeton greenstone belt, South Africa. Geology, v.22, p. 199-202.
- TOULKERIDIS, T.; GOLDSTEIN, S.L.; KRÖNER, A.; LOWER, D.R., SCHIDLOWSKI, M. (1990). Late Archean Rb-Sr, Pb-Pb, and Sm-Nd resetting of early Archean Barberton Greenstone Belt carbonates. In: GLOVER, J.E.; HO, S.E. (Eds.). Third International Archean Symposium (extended abstracts), Perth, Australia, Geoconferences (W.A.) Inc. p.309-310.
- TROMPETTE, R. (1973) Le Précambrien Supérieur et le Paléozoïque inférieur de l'Adrar de Mauritanie; Travaux des Laboratoires des Sciences de la Terre, I, II, III, St. Jérôme, Marseille (B), n.7, 702p.
- TUCKER, M.E. (1983) Diagenesis, geochemistry and origin of a Precambrian dolomite: The Beck Spring Dolomite, eastern California. J. of Sediment. Petrol., v.53, p.1097-1119.
- TUCKER, M.E. (1986) Carbon isotope excursions in Precambrian/Cambrian boundary beds, Morocco. Nature, v.319, p.48-50.

- UREY, H.C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. J. Chem. Soc., 1947, p.562-581.
- VALENCIO, S.; PANARELLO, H.O.; LINARES, E. (1985) Composicion isotopica del carbono y oxigeno de rocas carbonaticas de las Sierras Septentrionales de la Provincia de Buenos Aires. Evidencias de Cambios Postdeposicionales. An. Prim. Jorn. Geol. Bonaerenses, Tandil, Argentina. p.51-67.
- VEIZER J. & HOEFS J. (1976) The nature of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, v.40, p.1387-1395.
- VEIZER, J.; COMPSTON, W. (1976) $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ in Precambrian carbonates as an index of crustal evolution. Geochim. Cosmochim. Acta, v.40, p.905-914.
- VEIZER, J.; COMPSTON, W.; CLAUER, N.; SCHIDLOWSKI, M. (1983) $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ in Late Proterozoic carbonates: evidence for a "mantle" event at ~ 900 Ma ago. Geochimica et Cosmochimica Acta, v.47, p.295-302.
- VEIZER, J.; HOLSER, W.T.; WILGUS, C.K. (1980) Correlation of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ secular variations. Geochim. Cosmochim. Acta, v.44, p.579-587.
- WALLS, R.A. (1973) Dissolution kinetics of incompatible strontium and magnesium in carbonate skeletal material. Geol. Soc.Amer., Annual Meeting, Abstracts with Programs, p.854.
- WALTER, L.M. (1985) Relative reactivity of skeletal carbonates during dissolution: implications for diagenesis. In: Carbonate Cements. Tulsa, OK, eds. N. Schneidermann and P.M. Harris, Soc. Econ. Paleontologists and Mineralogists, Spec. Pub. v.2, p.3-16.
- WANG, F.; LIU, R.; ZHAO, D. (1987) Precambrian stromatolite oxygen isotopes from Sichuan-Yunnan area and its significance. Bull. Chengdu Inst. Geol. Min. Res., v.8, p.61-68.
- WANLESS, H.R. (1979) Limestone response to stress: Pressure solution and dolomitization. J. Sediment. Petrol., v.49, p.437-462.
- WENDT, I. (1984) A three-dimensional U-Pb discordia plane to evaluate samples with common lead of unknown isotopic composition. Isot. Geosci., v.2, p.1-12.
- WICKMAN, F.E. (1948) Isotope ratios - A clue due to the age of certain marine sediments. J. Geol., v.56, p.61-66.
- ZAINE, M.F. (1991) Análise dos fósseis de parte da Faixa Paraguai (MS, MT) e seu contexto temporal e paleoambiental. São Paulo, 218p. (Tese - Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

- ZAINE, M.F.; FAIRCHILD, T.R. (1987) Novas considerações sobre os fósseis da Formação Tamengo, Grupo Corumbá, SW do Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PALEONTOLOGIA, 10, Rio de Janeiro, 1985. Anais. Rio de Janeiro, SBG, p.797-807.
- ZENGER, D.H.; DUNHAM, J.B.; ETHINGTON, R.L. (1980) Concepts and Models of Dolomitization. Tulsa, OK, eds D. H. Zenger, J. B. Dunham and R. L. Ethington, Soc. Econ. Paleontologist and Mineralogists, Spec.Pub., v.28, 320pp.
- ZENGER, D.H.; MAZZULLO, S.J. (1982) Dolomitization, Benchmark Papers in Geology, v.65, Stroudsburg, PA, Hutchinson Ross Publishing., 426pp.
- ZHANG, Q. (1988) Early Proterozoic tectonic styles and associated mineral deposited of North Chine Platform. Precambrian Res., 39,p. 1-29.