

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ELEMENTAR
E ISOTÓPICA DE ROCHAS CARBONÁTICAS
NEOPROTEROZÓICAS: INFERÊNCIAS
QUIMIOESTRATIGRÁFICAS - SEQUÊNCIAS
SEDIMENTARES DO MATO GROSSO DO SUL E
PARAGUAI**

Daniel Martins de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Umberto Giuseppe Cordani

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF - 2004/05)

SÃO PAULO
2004

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900016359

**Caracterização Geoquímica Elementar e Isotópica de
Rochas Carbonáticas Neoproterozóicas:
Inferências Quinioestratigráficas - Seqüências
Sedimentares do Mato Grosso do Sul e Paraguai**

Daniel Martins de Oliveira



Monografia de Trabalho de Formatura

Banca Examinadora

Prof. Dr. Umberto Guiseppe Cordani _____

Profa. Dra. Ian McReath _____

Prof. Dr. Ciro Teixeira _____

São Paulo

2004

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ELEMENTAR E ISOTÓPICA DE
ROCHAS CARBONÁTICAS NEOPROTEROZOÍCAS:
INFERÊNCIAS QUIMIOESTRATIGRÁFICAS – SEQUÊNCIAS
SEDIMENTARES DO MATO GROSSO DO SUL E PARAGUAI**

Daniel Martins de Oliveira



Orientador: Prof. Dr. Umberto Giuseppe Cordani

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2004/05)**

Aluno: *Daniel Martins de Oliveira*

Orientador: *U. Cordani*

SÃO PAULO
2004

17
048
DM.C



UNIVERSITY OF GEORGIA
INSTITUTE OF TECHNOLOGY

CARACTERES DO MATO GROSSO EM SUA PARADA
HISTÓRIA CARLOS ALBERTO RODRIGUES
EXPERIÊNCIAS CUMPRIDAS - 2000
EXPERIÊNCIAS DO MATO GROSSO EM SUA PARADA

Univ. Estadual de Goiás

Univ. Estadual de Goiás

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FOMENTAR
(1999)

Univ. Estadual de Goiás

Univ. Estadual de Goiás

Univ. Estadual de Goiás

*Com carinho e em memória, à tia Orlândia, que ainda me inspira
e acena da terceira margem.
E àqueles que me nutriram a possibilidade de existência,
em corpo e espírito...
...à minha família.*

DOAÇÃO

IGL-USP

Data: 27 / 06 / 05

AGRADECIMENTOS

Eis que chega o momento de consagrar a todos aqueles que de certa forma participaram de algo que termina e de certa forma, ou melhor, de muitas formas também recomeça.

Sem dúvida este trabalho é dedicado de forma especial àqueles que acalentam meu viver até os dias de hoje; este trabalho reflete translúcido o amor de meus pais e a maneira como consagraram suas vidas a gerar a minha e de minha irmã. Amo vocês e preciso dizer-lhes que foram arqueiros habilidosos, que de suas mãos, no retezar do arco, tanto eu como a Lari fomos lançados como flechas vivas em direção à luz do amanhã.

Amo você pai pela força e ímpeto com que assume a vida, sempre na segurança de seus filhos, mas também naquela figura doce e generosa que me abraça nas ocasiões do incontingente, seja este de felicidade ou de infelicidade.

À minha mãe pela graça e paciência com que se manifesta em minha vida, sempre me amparando e ofertando aquilo que dela se desperta como melhor. A vocês dois amados meu muito obrigado de carinho, amor e generosidade recíprocas que se estendem pela eternidade.

Aos amados avós, que embora fisicamente distantes, estão sempre muito próximos pelas forças impostas do coração a qual cedemos de bom grado. Amo vocês e parte de vocês está comigo neste momento.

À todos os familiares, tios e tias, primos e primas...que também são lembrados com muito carinho e certamente contribuíram com parte do que estou sempre me tornando.

Gostaria neste momento de lembrar daqueles que também são nossos pais, mas de uma maneira diferente; pais e mães na caminhada dos estudos e do conhecimento que nos permitem a possibilidade de uma forma de nascimento para o mundo constitutivo das palavras e das idéias...o meu muito obrigado aos professores!! Especialmente àqueles que realmente gostam e vivem o que fazem.

Dois destes, aqui, me reservo o agradecimento pelo acompanhamento destes últimos tempos; ao Prof. Cordani pela paciência e competência com que orientou nosso percurso, e ao Prof. Boggiani pela motivação, companhia e acolhimento de minhas idéias. Meu muito obrigado a vocês!!

Àqueles que Deus nos oferta para lembra-nos de nós mesmos em noites de abandono e fome, e que são luzes que estão a caminhar pelo mundo, nos indicando sempre suas origens nesta epifania. Estes são os amigos....

Portanto, tive a oportuna felicidade de conhecer cinco luzes brilhantes...

À você meu amigo João Paulo lhe rendo graças pelos momentos da mais terna e singela compreensão mútua; aos momentos de alegria, que ao seu lado não foram poucos,

e aos menos felizes, que a memória sempre está a nos trair, porque só serviram para legitimar a estima e o respeito que temos um pelo outro.

Ao amigo Fred, pela espontânea alegria (as músicas estranhas!) e simplicidade que deposita na vida, da qual gostamos de estar em companhia. Um grande abraço...

À amiga Thaís, pela força e amor que dedica àqueles que são mais caros ao seu coração...está sempre indo para voltar.

À amiga Ângela pela serenidade e sensibilidade.

À amiga Roseli, pela infinita compreensão, cumplicidade, companhia e acolhimento humano...

Aos colegas de sala com quem me felicito de formar e que por extensão compartilho do mesmo ideal de profissão...seremos todos geólogos.

Agradeço a todos os profissionais pela paciência e competência profissional com que me atenderam, sem os quais este trabalho nunca teria se realizado....obrigado ao Paulo Mori, à Sandra, a Margareth, Mitzi, Kei Sato, "Vasco", à Solange, Helen, Ivone, Vera Lúcia. A vocês meu muito obrigado e minha estima.

Agradeço ainda a FUSP pelo apoio financeiro.

A todos vocês de várias maneiras.....Muito obrigado!!!!

*“O mundo visível todo não é senão um traço imperceptível no amplo seio da natureza.
Idéia alguma se aproxima dela, por mais que expandamos as nossas concepções
para além dos espaços imagináveis, não geramos senão átomos em comparação
com a realidade das coisas.
É uma esfera infinita cujo centro está por toda parte, a circunferência em parte alguma.”*

*“Pois afinal que é o homem na natureza?
Um nada com relação ao infinito,
um tudo com relação ao nada,
um ponto intermediário entre o tudo e o nada,
infinitamente afastado de compreender os extremos...”*

(Blaise Pascal – Pensamentos)

IDENTIFICAÇÃO:

Instituição: Universidade de São Paulo

Projeto 2004/05 – Caracterização geoquímica elementar e isotópica de rochas carbonáticas neoproterozóicas: inferências quimioestratigráficas – Sequências sedimentares do Mato Grosso do Sul e Paraguai.

Aluno: Daniel M. de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Umberto Giuseppe Cordani – *GSA/Universidade de São Paulo*

RESUMO

A existência de carbonatos marinhos desde o Arqueano pode-se constituir em uma das poucas alternativas para estabelecer correlações quimioestratigráficas, através de estudos integrados de geoquímica elementar, elementos maiores e traços, e isotópica, razões de Sr e Nd.

Portanto, torna-se importante o estabelecimento da geoquímica, tanto elementar como isotópica, enquanto ferramenta de correlação estratigráfica de sucessões carbonáticas, particularmente àquelas relativas ao intervalo do Neoproterozóico.

O presente trabalho apresenta estudos de petrologia e geoquímica de rochas carbonáticas neoproterozóicas de sequências sedimentares do Mato Grosso do Sul, Grupo Corumbá, e do norte do Paraguai, região de Vallemi, Grupo Itapucumi, e objetiva a caracterização quantitativa e qualitativa destas rochas e uma discussão quanto a sua intercorrelação, tanto no contexto destas duas sequências estudadas como em um mais global, envolvendo outras unidades.

Para tanto, foram utilizadas técnicas de geoquímica elementar, método de fluorescência de raios X e ICP-MS, de geoquímica isotópica, utilizando razões de $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ e $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$, e de geocronologia, pelo método $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ e $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$.

Os dados obtidos apóiam estudos mais recentes que corroboram a possível correlação entre os Grupos Corumbá e Grupo Itapucumi, e destas com outras unidades; com possibilidade inclusive de extensão desta correlação com unidades localizadas no continente africano. Este contexto estaria apoiado na tese de que com o *rifting* do supercontinente Rodínia, do qual massas cratônicas como o Bloco do Rio Apa e Craton Amazônico fariam parte, teriam se formado inúmeras bacias com águas interconectadas, originando um oceano que circundava vários blocos continentais.

As razões de Mn/Sr, Fe/Sr e análise gráfica de Zr X Y/Ho dos dados obtidos permitem avaliar o quanto às amostras escolhidas para as interpretações foram afetadas por processos pós-deposicionais e realmente registram a composição química da água do mar à época. As razões de $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$, no intervalo de 0,708352 a 0,708672, sugerem para o Grupo Corumbá e Itapucumi idade Vendiana, pós-glaciação Marinoana.

Ainda, os dados geocronológicos obtidos de $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ e $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$ indicam grande potencial quando aplicados em rochas margosas, e portanto merecem ser estudados com seriedade.

ABSTRACT

The existence of marine limestones since the Archaean could provide one of the few alternatives to establish chemostratigraphic correlations through integrative studies of elementary (major and trace elements) and isotopic geochemistry (Sr and Nd ratios).

Elementary and isotopic geochemistry are very useful as an assistance for stratigraphic correlations of carbonate formations, especially those of Neoproterozoic age.

This work presents some petrological and geochemical data for neoproterozoic carbonate rocks that constitute the sedimentary sequences located at Mato Grosso do Sul, Corumba Group, and north of Paraguai, Vallemi region, Itapucumi Group and aims a quantitative and qualitative characterization of this rocks to establish a regional and global correlations of this units with others.

The analytical methods used in this work are X-ray fluorescence and ICP-MS (elementary geochemistry), $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ and $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$ ratios (isotopic geochemistry), and $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ and $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$ methods (geochronology).

The data supports recent works, reporting a possible correlation between the Itapucumi and Corumba groups and towards a geological scenario that is supported by the hypothesis that the rifting of the Rodinia supercontinent gave rise to the existence of interconnected basins which would constitute an ocean around ancient continent boundaries (Rio Apa Block and Amazonian Craton included).

The analysis of Zr versus Y/Ho, and the interpretation of Mn/Sr and Fe/Sr ratios make possible to evaluate if the samples were affected by post-depositional processes and whether they really register chemical compositions of the ancient seawater. The $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ ratios (0,708352 to 0,708672) suggest that the Corumba and Itapucumi Groups are Vendian in age (post-Marinoan glaciation).

In addition, $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ and $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$ data indicate a high methodological potential when applied for marls, and therefore should be considered as well.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
CITAÇÃO.....	iv
IDENTIFICAÇÃO.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. IMPORTÂNCIA DO TRABALHO.....	1
1.2. OBJETIVOS.....	1
2. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....	2
2.1. GEOLOGIA REGIONAL.....	4
2.1.1. Grupo Corumbá.....	4
2.1.2. Químioestratigrafia do Grupo Corumbá.....	7
2.1.3. Grupo Itapucumi.....	8
2.1.4. Químioestratigrafia do Grupo Itapucumi.....	8
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	10
3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	10
3.2. QUÍMICA ELEMENTAR QUANTITATIVA.....	10
3.2.1. Fluorescência de raios X: Procedimento analítico.....	12
3.2.2. ICP-MS: Procedimento analítico.....	12
3.2.3. ICP-MS e ETRs.....	14
3.3 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA.....	15
3.3.1. Razões Sr^{87}/Sr^{86}	15
3.3.2. Razões Nd^{143}/Nd^{144}	16
3.4. GEOCRONOLOGIA.....	16
3.4.1. Método Rb^{87}/Sr^{86}	17
3.4.2. Método Sm^{147}/Nd^{144}	18
4. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	19

5. RESULTADOS OBTIDOS: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO.....	21
5.1. PETROGRAFIA.....	21
5.1.1. <i>Formação Cerradinho</i>	21
5.1.2. <i>Formação Bocaina</i>	21
5.1.3. <i>Formação Tamengo</i>	22
5.1.4. <i>Grupo Itapucumi</i>	23
5.2. ANÁLISE GEOQUÍMICA ELEMENTAR.....	26
5.2.1. <i>Elementos maiores</i>	26
5.2.2. <i>Razões de Mn/Sr e Fe/Sr</i>	27
5.2.3. <i>ETRs + Ytrium: Composição da água do mar</i>	28
5.3. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA.....	32
5.3.1. <i>Sr vs Nd: Correlação Químioestratigráfica</i>	32
5.3.2. <i>Considerações sobre a fonte dos sedimentos: Sm/Nd</i>	34
5.4. GEOCRONOLOGIA.....	35
5.4.1. <i>Isótopos de Sr: curva de variação da água do mar</i>	35
5.4.2. <i>Isócrona interna Sm/Nd: amostra Rapa-106A</i>	37
5.4.3. <i>Isócrona Rb^{87}/Sr^{86}</i>	38
6. CONCLUSÕES.....	46
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	47

ANEXO I – DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

ANEXO II – TABELA DE RESULTADOS ANALÍTICOS GEOQUÍMICOS

ANEXO III – PRANCHA DE FOTOS

ANEXO IV – PROCEDIMENTO ANALÍTICO: ICP-MS

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Estruturação tectônica pré-cambriana da região sulamericana.....	3
FIGURA 2. Carta estratigráfica do Grupo Corumbá.....	7
FIGURA 3. Esboço geológico da Faixa Paraguai.....	9
FIGURA 4. Mapa com pontos da região estudada.....	11
FIGURA 5. Diagramas triangulares composicionais para carbonatos e terrígenos.....	27
FIGURA 6. Normalização condritica de valores de ETR para folhelhos/margas.....	30
FIGURA 7. Normalização condritica de valores de ETR para carbonatos.....	30
FIGURA 8. Gráfico Zr vs Y/Ho.....	31
FIGURA 9. Gráfico Sr/Sr vs Nd/Nd.....	33
FIGURA 10. Curva de variação de Sr para a água do mar (Gorokhov <i>et al.</i> , 1995).....	36
FIGURA 11. Diagrama isocrônico RT+Res+Lix (Rapa-106A)-Sm/Nd.....	37
FIGURA 12. Diagrama isocrônico RT+Res+Lix – Form. Cerradinho.....	39
FIGURA 13. Diagrama isocrônico RT (Rapa-106).....	41
FIGURA 14. Diagrama isocrônico RT+Res+Lix (Rapa-106A).....	41
FIGURA 15. Diagrama isocrônico RT+Res+Lix (Rapa-106B).....	41
FIGURA 16. Diagrama isocrônico RT+Res+Lix (Rapa-106C).....	42
FIGURA 17. Diagrama isocrônico RT+Res+Lix (Rapa-106D).....	43
FIGURA 18. Diagrama isocrônico RT+Res+Lix (Rapa-106E).....	44

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. Planejamento das análises isotópicas segundo as metodologias.....	16
TABELA 2. Dados petrográficos obtidos para margas e folhelhos.....	24
TABELA 3. Dados petrográficos obtidos para calcários e dolomitos.....	25
TABELA 4. Dados de $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ e $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$	32
TABELA 5. Dados de $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$ e $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$	35
TABELA 6. Dados de razões $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ e $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$	40

1. INTRODUÇÃO

1.1. Importância do trabalho

Um assunto de grande recorrência e que vêm suscitando, ao longo dos anos, a atenção de estudiosos ligados às diversas áreas das geociências, diz respeito ao período de tempo que marca o final do Neoproterozóico; um período de tempo aparentemente único na história do planeta, caracterizado por amplo registro geológico-paleontológico-geoquímico peculiar que marca presença em todos os continentes. Significante avanço científico, na área de conhecimento a respeito da evolução geológica do Planeta Terra, vem sendo obtido a partir do estudo de sequências sedimentares neoproterozóicas, com a aplicação de técnicas isotópicas em sucessões carbonáticas. De uma forma geral, muitas idéias sobre a evolução do ambiente e da superfície terrestre provêm de estudos e dados isotópicos, mineralógicos e químicos obtidos em carbonatos sedimentares (Kawashita, 1996).

Entretanto, o número de dados obtidos e o nível de detalhamento destes estudos não têm acompanhado o considerável avanço a respeito deste assunto no âmbito internacional, o que tem despertado o interesse de pesquisadores de instituições de outros países para as unidades neoproterozóicas da América do Sul, com expresso interesse para investigações que incluiriam o Grupo Corumbá. Neste cenário acadêmico, quaisquer novas descobertas ou séries de dados seriam significantes contribuições para a reflexão crítica das idéias já propostas.

1.2. Objetivo

Este trabalho objetiva a caracterização geoquímica e geoquímica isotópica, através de dados quantitativos, de rochas carbonáticas (margas e calcários) e pelíticas (argilitos e folhelhos) pertencentes ao Grupo Corumbá, no Estado de Mato Grosso do Sul. Esta denominação está sendo utilizada no sentido amplo, conforme Boggiani (1998), e inclui as rochas do Grupo Corumbá s.s., bem como as que ocorrem na Serra da Bodoquena (Almeida, 1965). Com isso, é visada a utilização destes dados para suscitar as discussões pertinentes acerca da história geológica da Bacia Corumbá, abordando aspectos de sua paleogeografia, de seus possíveis ambientes de deposição e dos materiais geológicos que serviriam de fonte à sua sedimentação. Além disso, se mostrarem adequados, serão utilizados os dados de geoquímica isotópica para a datação destes materiais trabalhando com os métodos Rb-Sr e, tentativamente, Sm-Nd, para margas e folhelhos.

A presença de amostras da região de Vallemi, no Paraguai, pertencentes ao Grupo Itapucumi, favorece ainda a discussão acerca da sua correlação com o Grupo Corumbá,

através de possíveis inferências quimioestratigráficas, utilizando principalmente as correspondentes razões isotópicas de Sr, e os dados geoquímicos de elementos traços.

Desta maneira, em conclusão, o trabalho teria como objetivo mínimo obter dados geoquímicos elementares, isotópicos, e até mesmo geocronológicos, através da caracterização qualitativa e quantitativa das amostras e suscitar algumas idéias e discussões acerca da evolução paleogeográfica das coberturas sedimentares do cráton do Rio Apa, nas regiões de Corumbá, Serra da Bodoquena, e mais ao sul, Bela Vista, Grupo Corumbá (Mato Grosso do Sul), e na região de Vallemi, Grupo Itapucumi (norte do Paraguai).

2. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

Na América do Sul, o Grupo Corumbá (Mato Grosso do Sul), uma das mais importantes unidades para o entendimento deste continente, poderia registrar os fenômenos complexos aos quais poderíamos associar os rápidos processos bioevolutivos e o estabelecimento de eventos que marcam a transição do Pré-Cambriano para o Fanerozóico, à época de sua deposição. Estudos anteriores e mais recentes (Boggiani *et al.*, 1996, 1997; Boggiani, 1998; Gaucher *et al.*, 2003), sobre o Grupo Corumbá, sugeriram relações de sua sedimentação com os eventos globais neoproterozóicos, o que permitiu o surgimento de discussões e idéias sobre possíveis cenários paleogeográficos em escala regional.

Diante do contexto geológico que estamos apresentando, a sedimentação do Grupo Corumbá teria se desenvolvido como consequência do *rifting* do supercontinente Rodínia, do qual fragmentos e massas cratônicas como Bloco Rio Apa, Cráton Amazônico e Cráton do São Francisco fariam parte, no final do Neoproterozóico (Boggiani, 1998; Cordani *et al.*, 2003) - (**Figura. 1**). A Bacia Corumbá seria, assim, uma entre inúmeras bacias originadas da fragmentação continental. Essas bacias poderiam ter águas interconectadas, formando um oceano que circundava vários blocos continentais, e poderiam ter comunicação com o Oceano Adamastor, do sudoeste africano (Boggiani, 1998; de Alvarenga *et al.*, 2004).

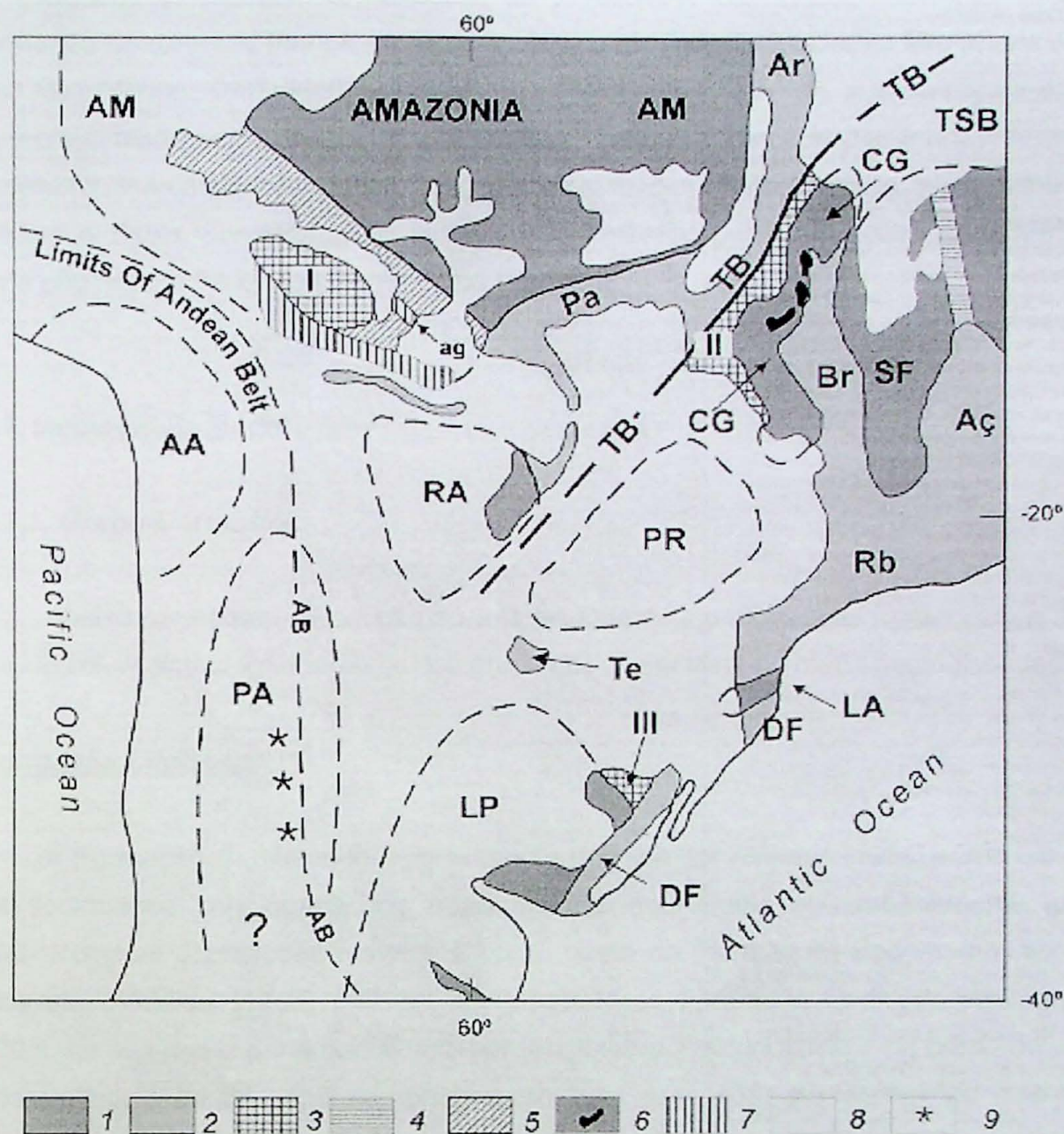


Figura 1. Estruturação tectônica pré-cambriana da região centro-sulamericana (Kröner & Cordani, 2003). 1. Massas e fragmentos cratônicos; linhas tracejadas indicam as posições inferidas dos principais fragmentos cratônicos abaixo das coberturas fanerozoicas: AM, Amazônia; SF, São Francisco; RA, Rio Apa; PR, Paraná; LA, Luis Alves; AA, Arequipa/Antofalla; PA, Pampia; LP, Rio de la Plata; CG, Central Goiás; BTS, Borborema-Trans-Sahara. 2. Faixas móveis neoproterozóicas: Ar, Araguaia; Br, Brasília; AÇ, Araçuaí; Pa, Paraguay; Rb, Ribeira; DF, Dom Feliciano; Te, área do rio Tebicuary. 3. Rochas graníticas jovens de arcos magmáticos intra-oceânicos I, pensamiento; II, Goiás; III, São Gabriel. 4. Aulacógeno Espinhaço dentro do Cráton São Francisco. 5. Faixa móvel Rondonian-São Ignácio. 6. Complexos bandados de composição máfica-ultramáfica no Maciço Central de Goiás: de norte para sul, Cana Brava, Niquelândia e Barro Alto. 7. Cinturão orogênico Sunsás, incluindo Formação Aguapeí. 8. Cobertura Fanerozoica. 9. Afloramentos de granitóides neoproterozóicos do orógeno pampeano: TB, Lineamento Transbrasiliano; AB, limites da influência tectônica do Cinturão Andino

Concomitantemente a processos de rifteamento da crosta, aberturas oceânicas e formação de diversas margens passivas, após o término da Glaciação Marinoana (de 620 a 580 Ma) (Young, 1995; Hoffman *et al.*, 1998; Walter *et al.*, 2000), a temperatura do planeta aumentou tendo como consequência a elevação do nível dos oceanos e o favorecimento de sedimentação carbonática sob condições geoquímicas muito variadas. Neste cenário, teve origem a Bacia Corumbá, cujo fechamento, motivado pela compressão brasileira tardia, teria originado a Faixa de Dobramentos Paraguai .

2.1. Geologia Regional

2.1.1. Grupo Corumbá

Abaixo segue uma descrição sucinta do Grupo Corumbá, suas formações, e do Grupo Itapucumi. A distribuição regional dos grupos pode ser vista no mapa geológico da **Figura 3**.

Formação Cadiueus

A Formação Cadiueus foi originalmente definida por Almeida (1965) como um conjunto de sedimentos conglomeráticos e arcoseanos sobreposto ao embasamento gnáissico-granítico, com exposições restritas à borda oeste do Planalto da Bodoquena, ao norte de Morraria. Almeida (1965) estimou a espessura da Formação Cadiueus em pelo menos 300m, na sua maior parte constituída por fanglomerados depositados na borda de escarpas, possivelmente de falhas, e demonstrou em suas descrições a presença de dois ciclos de sedimentação conglomerática.

O primeiro inicia-se com orto conglomerados polimíticos, com clastos angulosos de granito, gnaiss, biotita xisto, quartzito, anfibolito e outras rochas do embasamento aflorantes nas redondezas. O tamanho dos clastos varia de 20 a 30 cm, geralmente imersos em matriz arenosa arcoseana grossa, micácea, havendo partes onde os clastos constituem o arcabouço da rocha. Aproximadamente 20 m acima da base, há escassamento e diminuição do tamanho dos grãos. Para o topo, os conglomerados transicionam para camadas mais espessas de arenitos e passam para folhelhos roxos.

Formação Cerradinho

Almeida (1965) caracterizou-a como constituída de arenitos, siltitos, argilitos, calcários, dolomitos e camadas de silexitos, podendo apresentar arcóseos e até conglomerados. Ao contrário da Formação Cadiueus sotoposta, predominantemente terrígena, a Formação Cerradinho apresenta *grainstones* com laminações cruzadas.

Boggiani (1998) identificou esta unidade apenas ao longo da borda oeste do Planalto da Bodoquena e descreveu camadas com 10 a 15 metros de espessura, apresentando-se pouco deformadas, mas inclinadas, com mergulhos variando de 5° a 10° para sudeste. As espessuras das camadas diminuem para leste, onde a Formação Cerradinho ocorre apenas em núcleos de anticlinais, com espessuras inferiores a 3 metros.

No trabalho de Boggiani (1998), a Formação Cerradinho foi dividida em *facies* de arcóseos finos a médios e de folhelhos transicionando, para o topo, para as *facies* de *grainstones* com laminações cruzadas, com variação lateral.

Formação Bocaina

Esta unidade foi definida por Almeida (1945) na região de Corumbá, onde se encontram suas melhores exposições, na morraria ao sul da cidade e na localidade vizinha de Albuquerque. No Planalto de Bodoquena, os dolomitos são observados nas porções mais orientais, constituindo morrarias e morros isolados, tendendo a formas cônicas. Apresentam grande quantidade de sílica, a qual ocorre tanto na forma de lâminas e camadas, como preenchendo fraturas, dispostas em estruturas *box-works* (Boggiani, 1998).

O contato inferior dos dolomitos de Formação Bocaina é erosivo e estes ocorrem sobrepostos diretamente sobre o embasamento gnássico-granítico. Apresentam-se também posicionados diretamente sobre os diamictitos da Formação Puga, através de contato erosivo (Boggiani, 1998).

A Formação Bocaina, com espessuras entre 30 e 80 m. e caracteristicamente é representada por dolomitos com gradativa predominância de silexitos no topo. Nela também ocorrem rochas fosfáticas e abundantes estruturas estromatolíticas.

Boggiani (1998) divide a Formação Bocaina nas *facies* estromatólitos LLH, *mudstones* dolomíticos estratificados, *flakestones*, *mudstones* alternados com silexitos, dolomitos estromatolíticos, rochas fosfáticas e *psoid rudstones*.

Formação Tamengo

A Formação Tamengo, com 80 a 100 m de espessura, é caracterizada por calcários calcíticos carbonosos de marcante cor preta, por vezes dolomítico, com teores de MgO inferiores a 5%. São frequentes as intercalações de folhelhos carbonosos, alternados em suções rítmicas. Em sua base, estão posicionados quartzo arenitos e expressiva brecha sedimentar com clastos de litologia diversificada (calcário, dolomito, sílexito e fosforito). Em níveis médios e superiores, esta unidade apresenta abundantes ocorrências de fósseis metazoários. Os calcários calcíticos da Formação Tamengo são homogêneos e extremamente puros em carbonato, o que favorece sua exploração na fabricação de cal e cimento.

A Formação Tamengo exhibe variação faciológica lateral de oeste para leste, ou seja, entre as exposições sobre o cráton e as deformadas na faixa de dobramentos. Sobre o Cráton Amazônico há maior diversidade de *facies* e predomínio das *facies* de *ooids grainstones* e de ritmitos (*mudstones*/folhelhos carbonosos), onde se concentram as ocorrências fósseis de *Cloudina* e *Corumbella*. Para leste, ocorrem apenas as *facies* de ritmitos e as de *mudstones*. Na transição entre o cráton e a faixa de dobramentos, predominam a *facies* de *ooids grainstones* (Boggiani, 1998).

Formação Guaicurus

A Formação Guaicurus, originalmente descrita por Almeida (1965), é constituída por espesso pacote de folhelhos posicionados no topo do Grupo Corumbá. Suas exposições ocorrem a leste do Planalto da Bodoquena, geralmente muito intemperizadas e cobertas por pavimento de quartzo branco.

A Formação Guaicurus se destaca pela ocorrência de apenas um tipo de *facies* sedimentar conhecida, constituída por folhelhos. Apesar de ser a única litologia identificada, esta unidade é diferenciada entre as demais, do Grupo Corumbá, pela sua espessura de centenas de metros.

Segue abaixo uma representação da carta estratigráfica para o Grupo Corumbá (Figura 2).

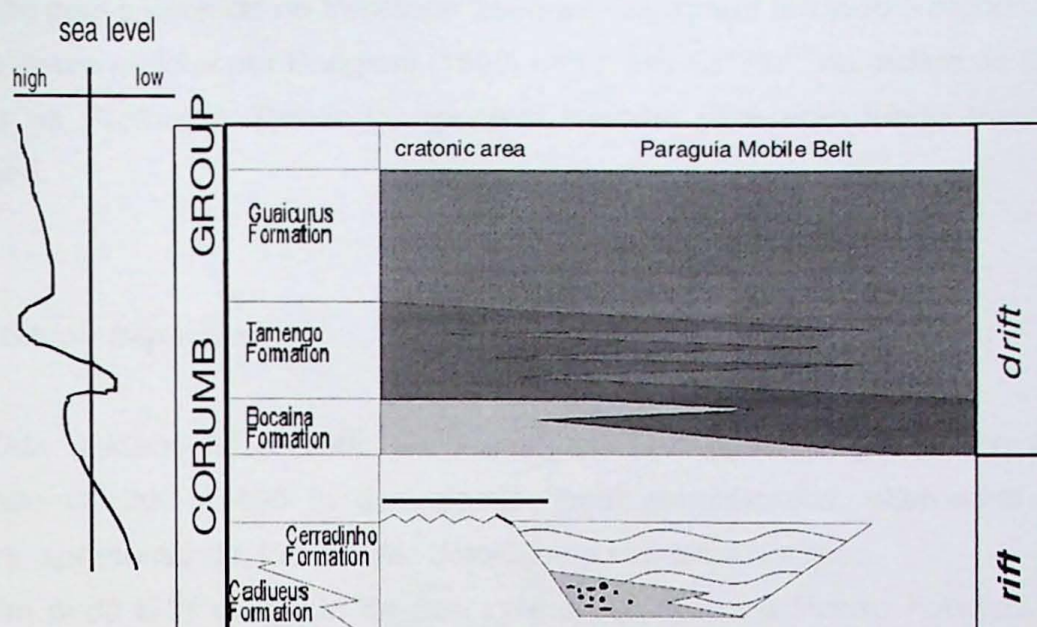


Figura 2. Carta Estratigrafica do Grupo Corumbá

2.1.2. Químioestratigrafia do Grupo Corumbá

As primeiras análises de isótopos estáveis para o Grupo Corumbá foram obtidas por Zaine (1991), mas os dados não estavam organizados e relacionados segundo suas posições estratigráficas, e portanto tinham um valor bastante limitado para correlação. Boggiani (1998) divulgou análises isotópicas detalhadas de carbono, oxigênio e estrôncio.

A comparação da curva de δC^{13} do Grupo Corumbá com a curva global para o Vendiano de Kaufman e Knoll (1995) e Kaufman *et al.* (1997), Jacobsen e Kaufman (1999), Walter *et al.* (2000) nos indicam significantes coincidências. Os dolomitos da Formação Bocaina que recobrem os depósitos glaciais da Formação Puga registram valores de δC^{13} de -5,5‰ PDB (Boggiani, 1998); que é uma característica típica das capas carbonáticas ao redor do mundo (Narbonne *et al.*, 1994; Kennedy, 1996; Hoffman *et al.*, 1998; Walter *et al.*, 2000). Dolomitos da Formação Bocaina apresentam, indo ao topo, valores próximos de zero para δC^{13} (Boggiani, 1998), enquanto calcários da Formação Tamengo, abaixo estratigraficamente, registram uma excursão negativa (-2,5 a -3,33 ‰ associada à presença de *Corumbella* e *Cloudina* (Boggiani, 1998).

Valores obtidos com picos negativos foram documentados para o Grupo Nama, na Namíbia – África, e lembram os valores obtidos para a Formação Tamengo (Narbonne *et al.*, 1994; Kaufmann *et al.*, 1997; Saylor *et al.*, 1998), sendo associados globalmente à primeira ocorrência de diversidade relativa dos fósseis de Ediacara. Em direção ao topo da Formação Tamengo, uma excursão positiva de δC^{13} é registrada e chega a valores de +5,8

‰ PDB nos níveis mais ricos de *Cloudina*. Boggiani *et al.* (1996,1997) correlaciona esta excursão com a ocorrida no Vendiano Superior, registrada em todo o mundo.

Valores obtidos por Boggiani (1998) de razões Sr^{87}/Sr^{86} da ordem de 0,7085 a 0,7087, obtidas na Formação Tamengo, apontam também para uma idade Vendiana do Grupo Corumbá.

2.1.3. Grupo Itapucumi

Esta unidade foi definida por Harrington (1950), ao longo do Rio Paraguai, como sucessão de 300 a 400 m de calcários bem estratificados, alternados com margas e argilitos, apresentando, localmente dolomitos e camadas oolíticas.

Em perfil E-W realizado de San Luis de La Sierra a Puerto Foncière, foram descrita uma sucessão de calcários oolíticos e conglomeráticos, calcários cristalinos e dolomito, margas vermelhas e verdes e calcários cristalinos betuminosos (Putzer, 1962 *apud* Boggiani, 1998).

Wiens (1986) *apud* Boggiani (1998) descreveu detalhadamente a sucessão de Vallemi mencionando a presença de estruturas de dissecação, prováveis estruturas estromatolíticas, brechas carbonáticas intraformacionais e *ooids*, alguns destes com até 0,5 cm de diâmetro. Interpretou para esta sucessão ambiente marinho de águas rasas de alta energia.

Boggiani (1998), em uma seção estratigráfica levantada na Pedreira de Vallemi, descreveu uma sucessão com calcário calcítico roxo intercalado em marga, também de cor roxa, passando no topo para margas verdes, que apresentam, por sua vez, intercalações submétricas de *ooid grainstone*, onde os *ooids* apresentam diâmetros variando de 0,3 a 0,5 mm.

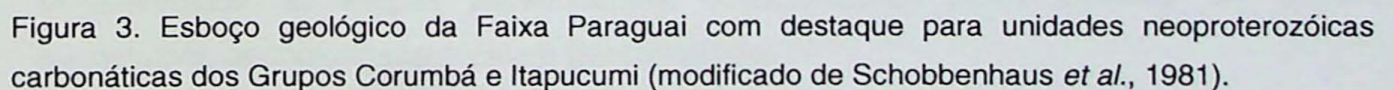
Apesar da equivalência entre os Grupos Itapucumi e Corumbá ser aventada amplamente na bibliografia existente (Harrington, 1950; Almeida, 1945, 1965, 1984) nenhum estudo detalhado e específico foi efetuado para certificar-se desta correlação.

2.1.4. Químioestratigrafia do Grupo Itapucumi

Boggiani (1998), em sua tese de doutoramento, obteve dados isotópicos para o Grupo Itapucumi, especificamente na seção que aflora na Mina de Vallemi.

Os dados para Sr^{87}/Sr^{86} indicaram valores próximo a 0,7081, enquanto dados para δC^{13} registraram uma variação de 0,3 a 1,8 ‰. Estes valores são comuns em sucessões de idade vendiana ao redor do mundo (Walter *et al.*, 2000), e sugerem, portanto, que as rochas da Mina de Vallemi podem ser de idade vendiana.

Esta plataforma, ainda segundo Gaucher *et al.* (2003), estaria representada por ao menos três unidades litoestratigráficas, que de norte para sul são: Grupo Corumbá, Itapucumi e Arroyo del Soldado. Vale ressaltar que Gaucher *et al.* (2003) fazem esta proposta baseado em achados paleontológicos coletados próximo a Colônia de San Alfredo (22° 54' S, 57° 25' W) e não na pedreira de Vallemi, e os associam a dados isotópicos.



3. MATERIAIS E MÉTODOS

As 36 amostras utilizadas durante o desenvolvimento deste projeto foram coletadas no início de 2003 pelos Profs. Cordani e Boggiani, e são representativas das Formações Tamengo, Bocaina, Cerradinho e Guaicurus, todas pertencentes ao Grupo Corumbá, no Estado de Mato Grosso do Sul. Amostras da região de Vallemi, norte do Paraguai, foram igualmente coletadas – **Vide Anexo I.**

As amostras que serão utilizadas nas análises químicas quantitativas se caracterizam por dolomitos e calcários (*mudstones*, estromatólitos colunares, *wackestones*, *grainstones*) das Formações Tamengo e Bocaina, e por material pelítico, como folhelhos e argilitos, de coloração diversa, das Formações Cerradinho e Guaicurus, todas pertencentes ao Grupo Corumbá (Amostras Rapa-03 a Rapa-92). O material coletado na região de Vallemi, Paraguai, se caracteriza pela sucessão de margas rítmicas de coloração diversificada (avermelhada, esverdeada, negra) intercaladas por material francamente carbonático, Grupo Itapucumi (Amostras Rapa-100A a Rapa-109C) – **Figura 4.**

Para o estudo e caracterização destas amostras foram utilizadas análises de microscopia petrográfica, de geoquímica analítica elementar, pelos métodos de fluorescência de raios X e ICP-MS, de geoquímica isotópica, pelos métodos de razões $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ e $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$, objetivando estabelecer inferências paleogeográficas e quimioestratigráficas, e de geocronologia, pelas metodologias de $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ e $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$ para discussões quanto a idade dos folhelhos (Rapa-20A e Rapa-28A, 28B e 28C) e margas (Rapa-106A a Rapa-106E – Pedreira de Vallemi) presentes no conjunto.

3.1. Preparação das amostras

Numa primeira etapa, as rochas foram encaminhadas ao Laboratório de Preparação de Amostras do CPGeo, objetivando a separação (quarteamento) de alguns fragmentos para serem direcionados ao moinho de bolas para a sua pulverização. Após esta primeira etapa, o material em pó obtido de cada amostra foi armazenado em pequenos frascos para serem encaminhados às etapas subsequentes, caracterizadas pelas análises de química quantitativa, geoquímica isotópica e geocronologia.

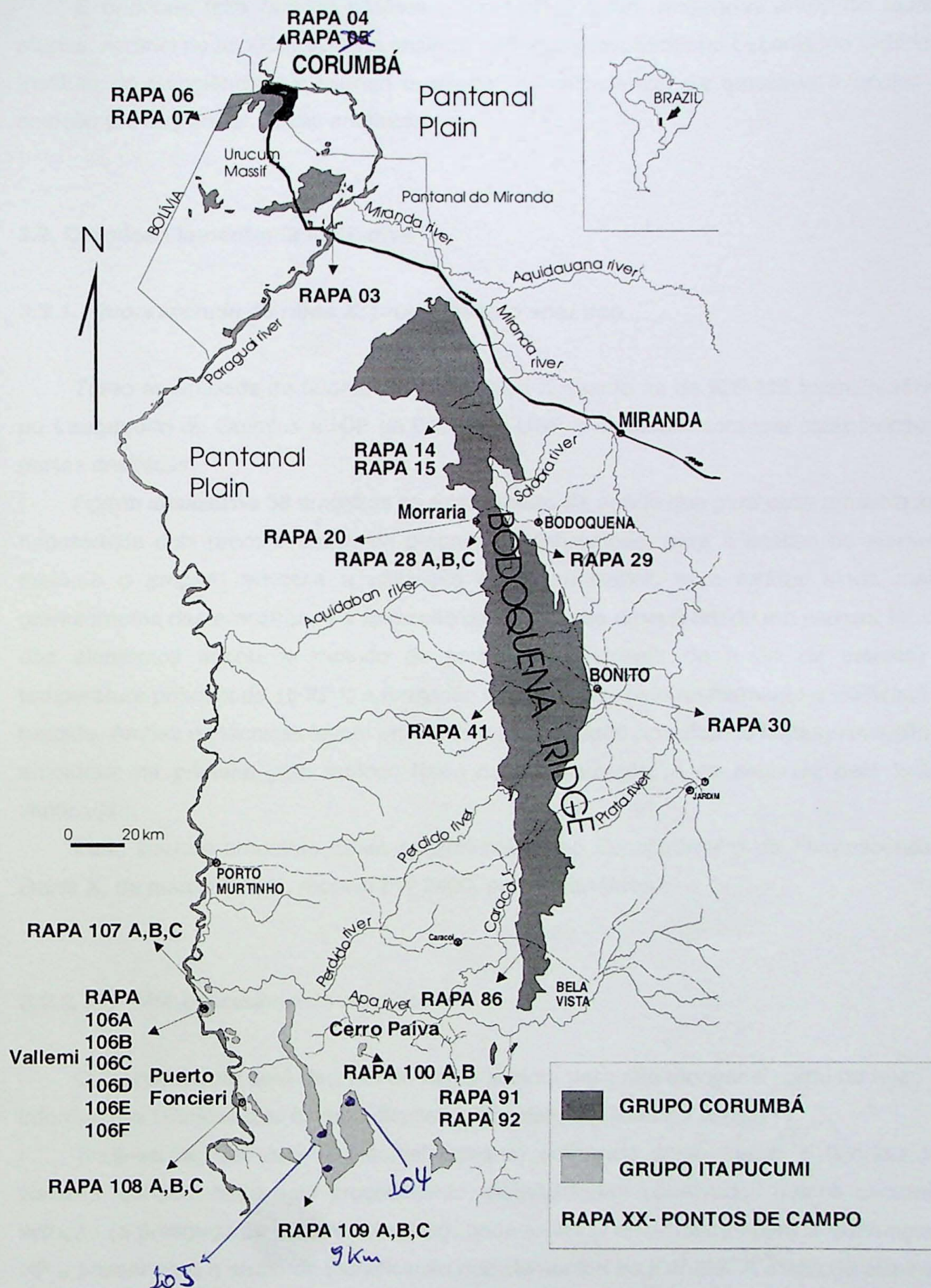


FIGURA 4. Mapa da região estudada - Mato Grosso do Sul e norte do Paraguai - com a numeração das amostras coletadas em campo (modificado de Boggiani, 1998)

É oportuno falar que as análises petrográficas foram realizadas antes de todas as etapas, no final do ano de 2003. As análises foram desenvolvidas no Laboratório Didático do Instituto de Geociências, e tiveram o objetivo de caracterizar as amostras e apoiar uma seleção prévia para as outras análises.

3.2. Química Elementar Quantitativa

3.2.1. Fluorescência de raios X: procedimento analítico

Tanto as análises de fluorescência de raios X quanto as de ICP-MS foram realizadas no Laboratório de Química e ICP do DMG-IGc-USP e contaram com sua colaboração nas partes analíticas.

Foram analisadas 36 amostras no total (**Anexo II**), sendo que para cada amostra foram necessários dois procedimentos de preparo em laboratório; para a análise de elementos maiores o preparo envolvia a utilização do micronizador, para reduzir ainda mais a granulometria das amostras, e a formação da pastilha se dava à umido em prensa. No caso dos elementos traços, o método de preparo era através da fusão da amostra em temperatura próxima de 1000° C e formação das pastilhas pelo resfriamento e vitrificação do fundido. Ambas as técnicas levam em conta a necessidade analítica de homogeneização das amostras; na primeira pelo método físico da micronização, e na segunda pela fusão e vitrificação.

Feito isso as amostras foram encaminhadas ao Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, da marca Philips, modelo PW 2400, para as análises.

3.2.2. ICP-MS: procedimento analítico

O procedimento será descrito de forma sucinta para não alongar o corpo do texto com informações técnicas que estarão dispostas e podem ser lidas no **Anexo IV**.

Trata-se de dissolver o material (ataque) utilizando ácido nítrico e fluorídrico em sistema fechado; após este procedimento, se não forem observados pontos escuros na solução (a presença de material residual), pode-se levar as amostras para a eliminação do HF e passar para a etapa de identificação dos elementos no ICP-MS. A etapa de eliminação do HF é realizada em sistema microvap (forno de microondas), que possui programas específicos para os passos desta etapa (**Anexo IV**).

As amostras após serem dissolvidas, juntamente com um conjunto de 07 padrões geológicos, a saber: BE-N (basalto-CNRS), DR-N (diorito-CNRS), OU-1 (lava vulcânica-

IAG), OU-2 (dolerito-IAG), JA-1 (andesito-GSJ), e 01 branco para levantamento da curva de calibração; BR (basalto-CNRS) para controle de drift instrumental e BHVO-2 (basalto-USGS) para controle de qualidade analítica (verificação da exatidão dos resultados), foram encaminhadas para a leitura por ICP-MS, em equipamento modelo ELAN 6100 DRC da Perkin Elmer/Sciex.

As amostras são analisadas para os elementos e massas atômicas citadas abaixo na tabela.

Elemento	Massa atômica (u.m.a)
Rb	85
Y	89
Zr	90
Nb	93
Cs	133
Ba	135
La	139
Ce	140
Pr	141
Nd	143
Sm	147
Eu	151
Gd	157
Tb	159
Dy	161
Ho	165
Er	166
Tm	169
Yb	173
Lu	175
Hf	179
Ta	181
Pb	Média(204,206,207,208)
Th	232
U	238

Elementos e massas atômicas usadas na determinação de rochas básicas

Após a leitura são corrigidos, em planilha eletrônica do tipo “excel”, as intensidades das amostras e padrões, levando-se em consideração a variação do sinal para o material de referência BR e também para o branco. São corrigidas também as interferências de óxidos e hidróxidos de bário e ETR leves sobre os elementos terras raras médias e pesadas. Após esses cálculos são determinadas as concentrações das amostras a partir de curvas de calibração com coeficiente de correlação no mínimo de 0,9998. São verificados os controles de qualidade (desvio padrão entre 2 leituras das amostras e a exatidão dos controles de qualidade – materiais de referência BHVO-2 e BR).

Interferentes	Interferido
$^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$	^{151}Eu
$^{140}\text{Ce}^{16}\text{OH}$, $^{139}\text{La}^{16}\text{O}$, $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$	^{157}Gd
$^{142}\text{Ce}^{16}\text{OH}$, $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$, $^{141}\text{Pr}^{17}\text{OH}$	^{159}Tb
$^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}$	^{161}Dy
$^{148}\text{Nd}^{16}\text{OH}$, $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}$	^{165}Ho
$^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}$, $^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}$	^{166}Er
$^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}$, $^{152}\text{Sm}^{16}\text{OH}$	^{169}Tm
$^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}$	^{173}Yb
$^{158}\text{Gd}^{16}\text{OH}$	^{175}Lu

Interferências corrigidas

3.2.3. ICP-MS e ETRs

Na geoquímica há um crescimento significativo observado no interesse pelos elementos terras raras, pois a medida do seu grau de fracionamento em rochas pode ser um apontador para a gênese das mesmas. Isto é muito significativo neste estudo se tomarmos como premissa de que é possível relacionar rochas como possíveis fontes de material sedimentar levando em consideração sua evolução petrogenética; dados como afinidades petrogenéticas poderiam ser obtidos e as prováveis rochas-fontes para uma dada bacia determinadas.

Nesta medida a aplicação da abundância de ETR para a solução de problemas petrogenéticos tem sido centrada na evolução de rochas ígneas, onde processos como fusão parcial da crosta ou de materiais do manto, cristalização fracionada, e/ou mistura de magmas, estão envolvidos. (Taylor e McLennan, 1985; Navarro, 2004)

Um dos principais objetivos na pesquisa geoquímica é compreender a evolução de uma grande variedade de rochas ígneas que constituem parte significativa da crosta terrestre, originadas de um material que se acredita ser o constituinte do manto.

Para estes estudos os ETR são normalmente apresentados em um diagrama de concentração versus número atômico, com as concentrações normalizadas para o valor de referência de condritos, expressas como o logaritmo de base 10.

Como as concentrações dos ETR no sistema são bastante variáveis devido as diferentes estabilidades dos seus núcleos atômicos, sendo que os ETR com números atômicos pares são mais abundantes, por serem mais estáveis, que os ETR com números atômicos ímpares, há formação de um padrão em zig-zag no diagrama composição-abundância, do qual não é possível visualizar algum padrão e interpretação. Portanto a normalização possui duas funções importantes: primeiro, a eliminação da variação entre elementos de número atômico par e ímpar e segundo, a possibilidade de detectar padrões geoquímicos (mais ou menos fracionados) em relação aos meteoritos condriticos.

Os resultados já estão normalizados segundo o padrão condritico.

Deve-se chamar a atenção ao fato de que em todos os gráficos pode ser observada uma tendência dos elementos terras raras (ETR) de peso atômico alto – ou terras raras pesados – serem representados por números de concentração mais baixos. Isso evidencia a retirada destes elementos terras raras pesados do sistema magmático na época de sua evolução, para serem incorporados em sítios catiônicos das fases minerais formadas. Isso poderia nos informar quais minerais estavam se cristalizando no magma para a formação das rochas-fontes destes carbonatos e folhelhos.

3.3. Geoquímica Isotópica

Realizou-se um planejamento no qual as amostras foram separadas segundo os métodos isotópicos como se segue na tabela (**Tabela 1**).

Também estão incluídas na tabela abaixo as análises de geocronologia.

3.3.1. Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são excelentes indicadores quimioestratigráficos, para rochas sedimentares cuja formação esteja associada ao ambiente marinho.

A constatação de que o Sr dissolvido nos oceanos se encontra em homogeneidade isotópica é interpretada com base na comparação de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de carbonatos cronocorrelatos de diferentes localidades geográficas. Através de investigações isotópicas de Sr nas águas dos oceanos atuais tem-se demonstrado que a composição isotópica de Sr é homogênea. Isso ocorre visto que tal fenômeno se dá pelo longo tempo de residência do Sr, de aproximadamente 4Ma, comparado com o tempo de mistura dos oceanos, estimado em milhares de anos, o que possibilita constante homogeneização isotópica (Faure, 1986).

Portanto, a utilização das razões de isótopos de Sr com fins comparativos se encontra amplamente difundida na literatura especializada e será um dos objetivos deste projeto, pela comparação das amostras coletadas nas regiões de Corumbá, Bodoquena e Miranda com aquelas pertencentes à região de Vallemi.

Tabela 1 - Planejamento das análises isotópicas segundo as metodologias

Nº de Campo	Rocha	Material	Rb/Sr	Sr/Sr	Sm/Nd	Nd/Nd
RApa-03	Dolomito c/ estromatólitos	Lix				
RApa-04	Calcário e folhelho	Lix				
RApa-20A	Folhelho com arenito	RT-Lix-Res				
RApa-28A	Arenito fino	RT-Lix-Res				
RApa-28B	Folhelho c/ leito siltito	RT-Lix-Res				
RApa-28C	Folhelho	RT-Lix-Res				
RApa-29	Calcário negro	Lix				
RApa-91	Calcário negro	Lix				
RApa-100B	Calcário cinza claro	Lix				
RApa-105	Sedim rítmicos e calcário	RT-Lix-Res				
RApa-106A	Marga vermelha	RT-Lix-Res				
RApa-106B	Marga verde	RT-Lix-Res				
RApa-106C	Marga esverdeada c/ cliv.	RT-Lix-Res				
RApa-106D	Marga negra	RT-Lix-Res				
RApa-106E	Marga avermelhada	RT-Lix-Res				
Rapa-106F	Calcário cinza escuro	RT-Lix-Res				
Rapa-107B	Dolomito branco	Lix				
Rapa-108A	Calcarenito com oólitos	Lix				

3.3.2. Razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$

Através da análise geoquímica e da composição isotópica observada na razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ pode-se realizar o reconhecimento das características do material fonte constituinte destas rochas estudadas, à época de sua deposição. Pode-se reconhecer a procedência do material quanto a sua afinidade genética; se são procedentes de rochas com residência crustal, terrenos gnaisse-graníticos, ou terrenos pouco diferenciados, produto de arcos magmáticos mais recentes.

As proporções relativas destes componentes são funções de uma situação tectônica específica, podendo constituir-se numa importante ferramenta a ser utilizada na elucidação do cenário morfo-tectônico que configurava a Bacia Corumbá, no Neoproterozóico.

3.4. Geocronologia

Foram selecionadas 11 amostras para serem encaminhadas às análises geocronológicas, com base em critérios de distribuição espacial (região de Corumbá, Bodoquena, Cerro Paiva, Vallemi), composição da rocha, homogeneidade e estruturas da rocha (veios, fraturas preenchidas, recristalização...), em estudo de lâminas petrográficas (etapa inicial do projeto) e nas análises de fluorescência de raios X e ICP-MS. Critérios estes que se não forem atentados, muitas vezes inviabilizam as análises isotópicas; um exemplo desta preocupação está ligado a dois princípios centrais, senão essenciais, da geologia isotópica, que dizem respeito à presença e concentração dos elementos que serão

quantificados e ao fechamento ideal do sistema isotópico a partir da formação da rocha tornando possível a relação entre elementos radioativos e radiogênicos.

Dentre as 11 amostras trabalhadas realizou-se análise de $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ (10 amostras) e $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$ (4 amostras) – **Tabela 1**.

3.4.1. Método $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$

A datação pelo método $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ seguiu os procedimentos laboratoriais que são empregados no CPGeo/IGc-USP (Cordani *et al.*, 1985; Misuzaki, 1992) e compreendem:

→ Ataque químico:

- 1) coloca-se aproximadamente 0,1 g da amostra em béquer *savillex*;
- 2) adiciona-se 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) concentrado e destilado e 3 ml de ácido fluorídrico (HF) destilado;
- 3) coloca-se em ultrassom por cerca de 60 minutos;
- 4) deixa-se em aquecimento em chapa aquecedora por uma semana ($\pm 60^\circ \text{C}$);
- 5) coloca-se para evaporar até a secura, em chapa aquecedora;
- 6) dilui-se com HCl 6N destilado e deixa-se em chapa aquecedora por uma noite ($\pm 60^\circ \text{C}$);
- 7) evapora-se até a secura e dilui-se em 2ml HCl 2,62;
- 8) em caso de haver necessidade de análises por diluição isotópica, deixa-se o béquer em repouso por dez dias e cada amostra passa por três análises espectrométricas: Sr natural, para análise de composição isotópica do Sr; Sr *spike* (Sr natural+Sr do traçador), para determinação do teor de Sr da amostra e Rb *spike* (Rb natural + Rb do traçador), para determinação do teor de Rb da amostra.

→ Separação dos elementos Rb e Sr em resinas de troca iônica

→ Encaminhamento ao espectrômetro de massa.

Deve-se atentar de que antes de qualquer procedimento as amostras foram diluídas em ácido fraco 0,1 N (HCl) evitando a contaminação de Sr e Rb das frações terrígenas (*non-carbonate constituents*) e visando afetar somente a fração de carbonatos. O primeiro lixiviado obtido (L1) era sempre descartado, após isso a amostra era seca e submetida a novo procedimento de dissolução, o lixiviado obtido deste segundo ataque era então analisado (cálculos de Sr/Sr e Nd/Nd) e o resíduo submetido ao ataque descrito acima.

Esta sistemática que visa o cuidado quanto a contaminação dos constituintes da amostra aplica-se a qualquer metodologia utilizada neste trabalho, incluindo certamente Sm/Nd, descrito abaixo.

3.4.2. Método Sm^{147}/Nd^{144}

O método envolve a adição do *spike* combinado Sm-Nd e digestão química usando a mistura ácida HF/HNO₃ na proporção 3:1.

O procedimento para o ataque químico é o seguinte:

- 1) Pesa-se em béquer *savillex* entre 50 e 150 mg de amostra;
- 2) Adiciona-se o *spike* combinado Sm-Nd, cuja quantidade depende da amostra e da concentração do *spike*;
- 3) Adiciona-se 1 ml de HNO₃ e 3 ml de HF sendo os ácidos concentrados e destilados;
- 4) Coloca-se em ultrassom por aproximadamente 45 minutos;
- 5) Deixa-se em aquecimento a aproximadamente 60° C em placa aquecedora;
- 6) Adiciona-se 0,5 ml de HNO₃ concentrado ao resíduo formado e coloca-se para evaporar até a secura novamente;
- 7) Dissolve-se com aproximadamente 5 ml de HCl 6,0 N e deixa-se por uma noite em aquecimento de 60° C em placa aquecedora;
- 8) Após uma noite de aquecimento, se não houver resíduo, evapora-se até secura e dissolve-se com 1 ml de HCl 2.62 N.
- 9) Caso haja resíduo, deixar em aquecimento por mais tempo e se o resíduo persistir, secar e voltar ao item 3 (usar bomba digestora do tipo Parr).

→ Na metodologia Sm-Nd, os elementos são separados em duas etapas, sendo a primeira em coluna de troca iônica, (coluna primária) e a segunda em coluna LN. Na coluna primária separa-se o conjunto das terras raras dos outros elementos e na secundária separa-se o Samário e o Neodímio do conjunto das terras raras.

→ Após estas etapas as amostras são encaminhadas ao espectrômetro de massa.

4. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

A primeira etapa do projeto (Agosto a Setembro/2003) – *Projeto "Datação de Rochas Sedimentares" – FUSP* – se constituiu de análise e caracterização das amostras ao microscópio petrográfico, objetivando um reconhecimento prévio da composição mineralógica, presença de fraturas, descontinuidades, feições de substituição e recristalização, bem como a obtenção de dados petrográficos que nos apoiassem nas escolhas das melhores amostras para as análises geoquímicas, posteriores.

Como previsto inicialmente, as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Preparação de Amostras do CPGeo, afim de que alguns fragmentos fossem separados (quarteamento) e direcionados ao moinho de bolas para a sua pulverização. Após esta etapa, o material em pó obtido de cada amostra foi armazenado em pequenos frascos para serem encaminhados às etapas subseqüentes, caracterizadas pelas análises de química quantitativa elementar (fluorescência de raios X e ICP-MS) e de geoquímica isotópica.

As análises de química quantitativa elementar foram realizadas no Laboratório de Química e ICP do DMG-IGc-USP no período de Março a Abril de 2004, para a caracterização dos elementos maiores, traços (fluorescência de raios X) e terras raras (ICP-MS) das amostras. As análises de ICP-MS não corresponderam ao período mencionado acima; o início das análises foi interrompido e comprometido pelo movimento de greve e sua conclusão ocorreu, no final do mês de Setembro, somente com a retomada e normalização dos trabalhos em Agosto.

A parte analítica de geoquímica isotópica foi igualmente comprometida tendo em vista que o período previsto a sua realização era de Abril a Maio/Junho 2004, e veio iniciar-se também no início do mês de Agosto. Houve um trabalho conjunto com os funcionários do CPGeo para que este atraso não comprometesse a realização e finalização do trabalho.

Existiam certas dificuldades previstas à manutenção do escopo e cronograma do projeto, que seriam neste caso a utilização dos laboratórios de Química e ICP, e principalmente o CPGeo, tendo em vista a grande quantidade de solicitações de serviços que chegam a estes laboratórios. Entretanto como eram previstas, puderam ser consideradas no planejamento inicial; o que realmente se tornou uma dificuldade foi a paralisação em função da greve de professores, funcionários e alunos e sua coincidência com os períodos acertados para a utilização dos laboratórios. O que acabou, numa primeiro momento, por impossibilitar o cronograma e os planos iniciais.

O fechamento da biblioteca também dificultou o encaminhamento das atividades na medida em que o avanço com relação a fundamentação teórica e bibliográfica do projeto teve que estacionar.

Portanto, até no momento anterior a paralisação, os planos iniciais para o desenvolvimento do projeto estavam sendo seguidos e avanços estavam sendo realizados.

Estas dificuldades que acabo de falar dizem respeito somente ao período posterior à greve, onde foi interrompido o ritmo de trabalho desenvolvido até então.

Abaixo segue o cronograma de planejamentos das atividades realizadas:

Cronograma de planejamento das atividades

	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out.	Nov.	Dez	Jan
Fase 1	----	-----			*	*	*						
Fase 2			----	-----	*	*	*						
Fase 3					*	*	*	-----	-----				
Fase 4					*	*	*	-----	-----	-----	-----		
Fase 5					*	*	*			--	-----		
Fase 6					*	*	*		----	-----			
Fase 7					*	*	*				-----	-----	---

Obs: → Consulta bibliográfica será realizada concomitantemente à evolução dos trabalhos e conforme a necessidade de cada etapa do planejamento.

→ O símbolo (*) indica o período de paralização

- Janeiro 04 a Fevereiro 04 – Preparação das amostras para as análises de Química Elementar (Quarteamento/Utilização do moinho de bolas) – **Fase 1**
- Março 04 a Abril 04 – Caracterização das amostras pelos métodos de fluorescência de raios X (elementos maiores e menores) – **Fase 2**
- Agosto 04 a Setembro 04 – Preparação das amostras e obtenção de dados pelo método de ICP-MS (elementos traços e terras raras) – **Fase 3**
- Agosto 04 a Dezembro 04 – Análises de Geoquímica Isotópica ($\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$, $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$, $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$, $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$) – **Fase 4**
- Outubro 04 a Dezembro 04 – Interpretação e discussão dos dados – **Fase 5**
- Outubro 04 – Relatório de Progresso – **Fase 6**
- Novembro 04 a Janeiro 05 – Ajustes finais (Consulta a bibliografia, revisão de dados...), elaboração e apresentação da monografia de trabalho de formatura. – **Fase 7**

5. RESULTADOS OBTIDOS: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO

5.1. Petrografia

5.1.1. Formação Cerradinho

Esta unidade é constituída pela fácies de arcóseos finos a médios e de folhelhos transicionando, para o topo, para a fácies de *grainstones* com laminações cruzadas, com variação lateral.

As amostras estudadas que correspondem à Formação Cerradinho são Rapa-20A, Rapa-28A, Rapa-28B, Rapa-28C e foram coletadas na região da Bodoquena, próximo à cidade de Morraria (**Figura 4**).

Estas amostras se caracterizam petrograficamente por grãos submilimétricos de quartzo, muscovita e calcita na fração argila/silte, com presença de minerais opacos que podem chegar a 20% em níveis mais arenosos (Rapa-28A). A presença de mica detrítica indica que não houve metamorfismo nestas rochas. Em alguns níveis é possível observar a alternância de lâminas de lama (silte/argila) com as de calcita na proporção de 30% para 70% respectivamente, o que caracterizaria um sedimento margoso (**Tabela 2**).

No geral, o material é francamente pelítico (60-70% de argila) o que caracterizaria a fácies de arcóseos e de folhelhos desta formação (Boggiani, 1998).

5.1.2. Formação Bocaina

Os dolomitos apresentam grande quantidade de sílica, a qual ocorre tanto na forma de lâminas e camadas, como preenchendo fraturas, disposta em estruturas box-works, muito freqüente na zona mais tectonizada.

As amostras estudadas desta unidade foram as Rapa-3, Rapa-6, Rapa-14, Rapa-15, Rapa-20B e Rapa-30. Em seção delgada, se caracterizam por material dolimítico laminado com intercalações e preenchimentos de sílica, algumas vezes dispostas em pequenos veios (Rapa-20B); estruturas estromatolíticas colunares com porções de calcita espática podem ser evidenciadas e caracterizam a unidade. Não raro podem ser observadas estruturas druziformes (com diâmetros de cerca de 0,8 mm) devido ao preenchimento de vazios da rocha por material silicoso (calcedônia). A presença de grãos de pirita pode ser evidenciada (**Tabela 3**).

5.1.3. Formação Tamengo

A Formação Tamengo, com 80 a 100 m de espessura, é caracterizada por calcários calcíticos carbonosos de marcante cor preta, por vezes dolomíticos, com teores de Mg inferiores a 5%. São freqüentes as intercalações de folhelhos carbonosos, alternados em sucessões rítmicas. Em sua base, estão posicionados quartzo arenitos e expressiva brecha sedimentar com clastos de litologia diversificada (calcário, dolomito, silexito e fosforito). Em níveis médios e superiores, esta unidade apresenta abundantes ocorrências de fósseis metazoários.

Os calcários calcíticos da Formação Tamengo são homogêneos e extremamente puros em carbonato, o que favorece sua exploração econômica.

A Formação Tamengo exhibe variação faciológica lateral de oeste para leste, ou seja, entre as exposições sobre o cráton e as deformadas na faixa de dobramentos. Sobre o Cráton Amazônico há maior diversidade de fácies e predomínio da fácies de *ooids grainstones* e de ritmitos (*mudstones*/folhelhos carbonosos) (Boggiani, 1998), onde se concentram as ocorrências dos fósseis *Cloudina* e *Corumbella*. Para leste, ocorrem apenas as fácies de ritmitos e as de *mudstones*. Na transição entre o cráton e a faixa de dobramentos, predominam a fácies de *ooids grainstones*.

As amostras estudadas desta formação são Rapa-4, Rapa-7, Rapa-29, Rapa-41, Rapa-86, Rapa-91, Rapa-92.

Em seção delgada, puderam ser caracterizadas algumas fácies da Formação Tamengo; a fácies *mudstone* calcítico (Boggiani, 1998) apresenta grãos de quartzo (<5%) subangulosos e estilólitos paralelos ao acamamento, possuindo comumente veios e intercalações de calcita branca com grãos em torno de 2mm (espática) que indica a constituição calcítica muito pura destas rochas. A coloração escura sugere a presença de matéria orgânica disseminada; pode-se observar também a presença de grãos de pirita (<1-2%).

A fácies *rudstone* (Boggiani, 1998) está caracterizada nesta sequência pela amostra Rapa-4 e se constitui por exoesqueletos milimétricos completos de *Cloudina* em meio a matriz micrítica, havendo concentrações destes fósseis em camadas decimétricas (Tabela3).

5.1.4. Grupo Itapucumi

Exposições de rocha carbonática proterozóica ocorrem ao longo da porção centro-norte do Paraguai, às margens do Rio Paraguai, e a leste deste rio, circundando o extremo sul do Cráton do Rio Apa (**Figura 3**). Destas exposições podemos distinguir duas faixas de afloramento. Uma ocidental, que engloba as morrarias ao longo do Rio Paraguai, desde o sul da foz do Rio Apa até Puerto Itapucumi, em continuidade com as exposições a sudoeste do Bloco do Rio Apa.

A outra, menos expressiva, situa-se a leste, constituindo faixa estreita, em continuidade com as exposições carbonáticas do sul do Planalto da Bodoquena a sudoeste de Bela Vista (Boggiani, 1998).

O Grupo Itapucumi foi definido como uma sucessão de 300 a 400 m de calcários bem estratificados, alternados com margas e argilitos, apresentando, localmente, dolomitos e camadas oolíticas.

As amostras que representam este Grupo no conjunto são Rapa-100A,B,C; Rapa-104; Rapa-105; Rapa-106A a 106F (conjunto das amostras da pedreira de Vallemi); Rapa-107A,B,C; Rapa-108A,B,C; Rapa-109A,B,C (**Anexo I**).

Petrograficamente, o Grupo Itaculumí pode ser diferenciado do Grupo Corumbá por calcários de coloração cinza clara com intercalações de lâminas compostas de grãos de calcita, quartzo e muscovita, com preenchimento de veios de calcita em regiões de pequenas fraturas, associados a sedimentos rítmicos em leitos centimétricos a decimétricos de intercalação de calcários com margas, e níveis de *grainstone* recristalizado com oólitos, o que caracteriza bem este Grupo. Estas intercalações de calcários com margas dá lugar a uma sucessão de sedimentos francamente margosos de coloração vermelha, verde e preta (Rapa-106A a 106F) – Pedreira Vallemi. Ao microscópio, observa-se grãos de muscovita, clorita, quartzo e opacos, constituintes da fração pelítica que varia com relação a carbonática entre 20% a 70% do total da rocha.

Em seções delgadas podem ser diferenciados calcários de coloração cinza clara com intercalações de lâminas compostas de grãos de calcita, quartzo e muscovita, com preenchimento de veios de calcita em regiões de pequenas fraturas. Sedimentos rítmicos em leitos centimétricos a decimétricos de intercalação de calcários com margas, e níveis de *grainstone* recristalizado com oólitos caracterizam ainda este Grupo.

TABELA 2 – Dados petrográficos obtidos para margas e folhelhos

PONTO	DESCRIÇÃO DOS LITOTIPOS
RAPA-12A	Calcarenito fino matriz suportado (brecha intraformacional) – clastos de muscovita, calcário, quartzo (maioria), clorita, rocha granítica (?)
RAPA-12B	Brecha intraformacional; grãos de quartzo detrítico subarredondados (>10%), presença de dolomita, calcita espática (leitos), grãos de feldspato?
RAPA-20A	Folhelho margoso com grãos submilimétricos de qtz, msc e calcita; alternância de lâminas de lama com calcita ripiforme
RAPA-28A	Calcarenito (?) -Wackestone; grãos de qtz e msc (<1%) e de pirritas oxidadas (0,1 a 0,2 mm – 5%)
RAPA-28B	Calcilito fino (folhelho intercalado por leitos de silito), grãos de qtz e msc
RAPA-28C	Folhelho intercalado por lâminas de calcita espática, grãos submm de qtz, msc e calcita; veios de calcita
RAPA-106A	Marga avermelhada com clastos de msc e qtz; veios de calcita (fraturas preenchidas)
RAPA-106B	Marga rítmica (argila/silte mto. Fino – 0,01 a 0,05 mm); grãos de clorita, opacos e qtz
RAPA-106B	Marga rítmica (argila/silte mto fino); grãos de opacos (0,03-0,05 mm), clorita; foliada?
RAPA-106C	Intercalações de mat francamente carbonático com material margoso (grãos arredondados de carbonato); veio de qtz
RAPA-106D	Marga negra; com clastos de qtz, msc e opacos; matéria orgânica; foliação cataclástica? – material fragmentado
RAPA-106E	Marga avermelhada (silte mto fino – 0,05 mm) com matéria orgânica; opacos, muscovita, clorita e quartzo
RAPA-107D	Calcrete – material oxidado e alterado; gde quantidade de grãos de quartzo
RAPA-108C	Argilito fino a muito fino; opacos, veio calcítico/sílico??, qtz, muscovita; maéria orgânica

TABELA 3 – Dados petrográficos obtidos para calcários e dolomitos

Ponto	Mudstone	Grainstone	Recristalizado	Dolomito	Silicificação parcial	Matéria Orgânica	Presença de pelitos	Presença de clastos	Estilólitos	Veios de Calcita	Estromatólito	OBS
RAPA-3			X	X				X	X		X	
RAPA-4			?							X		cloudina
RAPA-6			X	?	Druziforme?							porosa
RAPA7	Wackesto		X						X	X		fósseis?
RAPA-14			X	X	X			Quartzo				oóides
RAPA-15		X	X	X	X							porosa
RAPA-20B			X	?	X	X				X	X	porosa
RAPA-29		X	X					X				opacos?
RAPA-29		X	X			X		X				
RAPA-30		?	X	X	X					X		
RAPA-41	Wackesto		X			X			X			
RAPA-86	?					X			X	X		diaclasses?
RAPA-91	X					X			X	X		
RAPA-92			X			X			X	X		opacos
RAPA-100A			X			X			X	X		
RAPA-100B		?	X					X	X			cataclase?
RAPA-100C	X		X				X	X	X	X		cataclase?
RAPA-104		X	X	X				X				oóitos-fósseis?
RAPA-105	X					X	X	X		X		níveis oxidados
RAPA-106F		Grapestone	X					X				oóides-fósseis?
RAPA-107A			X	X				X				rocha homogênea
RAPA-107B	X		X							X		rocha homogênea
RAPA-107C	X		X	X				X				opacos
RAPA-108A		X	X									grapestone
RAPA-108B		X	X					X	X			
RAPA-109A		X	X			X		quartzo		X		
RAPA-109B		X	X					quartzo	X			cloudina?
RAPA-109C	X		X					X		X		

Estas intercalações de calcários com margas dão lugar a uma sucessão de sedimentos francamente margosos de coloração vermelha, verde e preta (Rapa-106A a 106F) – Pedreira Vallemi (**Tabela 2**). Ao microscópio, observa-se grãos de muscovita, clorita, quartzo e opacos, constituintes da fração pelítica que varia com relação a carbonática entre 20% a 70% do total da rocha.

Feições do tipo *grapestone*, oóides envolvidos por “esteiras” microbianas, podem ser observadas na amostra Rapa-106F.

5.2. Análise geoquímica elementar

Para este trabalho foram analisadas 36 amostras representativas com o objetivo de dispor de um conjunto de dados para a caracterização dos Grupos Corumbá e Itapucumi. As amostras analisadas e a relação dos dados obtidos se encontram no **Anexo II** (dados geoquímicos para folhelhos/margas e calcários/dolomitos).

Tanto os dados de fluorescência de raios X como os de ICP-MS serviram para referenciar a escolha das amostras para as etapas seguintes de geoquímica isotópica e geocronologia (p.ex. escolha pela concentração dos elementos Rb e Sr), caracterizar as amostras quanto a concentração de seus elementos maiores e traços e foram utilizados principalmente para avaliar a extensão de possíveis alterações pós-deposicionais, baseado nas razões de Mn/Sr e Fe/Sr e no conteúdo de Sr.

5.2.1. Elemento Maiores

As análises de química por fluorescência de raios X, no que diz respeito aos elementos maiores, se norteiam pelas mesmas considerações realizadas através dos dados petrográficos; observa-se claramente que as amostras da Formação Tamengo se caracterizam por calcários muito puros, com teor de CaO sempre no intervalo de 49,36 % a 54,66 %, enquanto as amostras da Formação Bocaina apresentam sempre materiais francamente dolomíticos com teores de CaO no intervalo de 21,53 % a 31,61 % e MgO de 13,95 % a 21,20 %, sem alguma distinção quanto à região, o que caracteriza certa “homogeneidade” composicional das amostras (**Figura 5**).

A principal área de exposição do Grupo Itapucumi está representada pelas amostras Rapa-106A a Rapa-106F (Pedreira Vallemi) e se caracterizam pela intercalação de sedimentos margosos, margas e calcários impuros, com teores de sílica (SiO₂ –

31,97% a 60,94%), alumínio (Al_2O_3 – 7,42% a 11,97%) e cálcio (CaO – 7,33% a 28,49%). Estes dados associados aos de petrografia e os obtidos em bibliografia especializada, nos possibilita diferenciar estes dois Grupos e delimitar suas áreas de afloramentos (Figura 4).

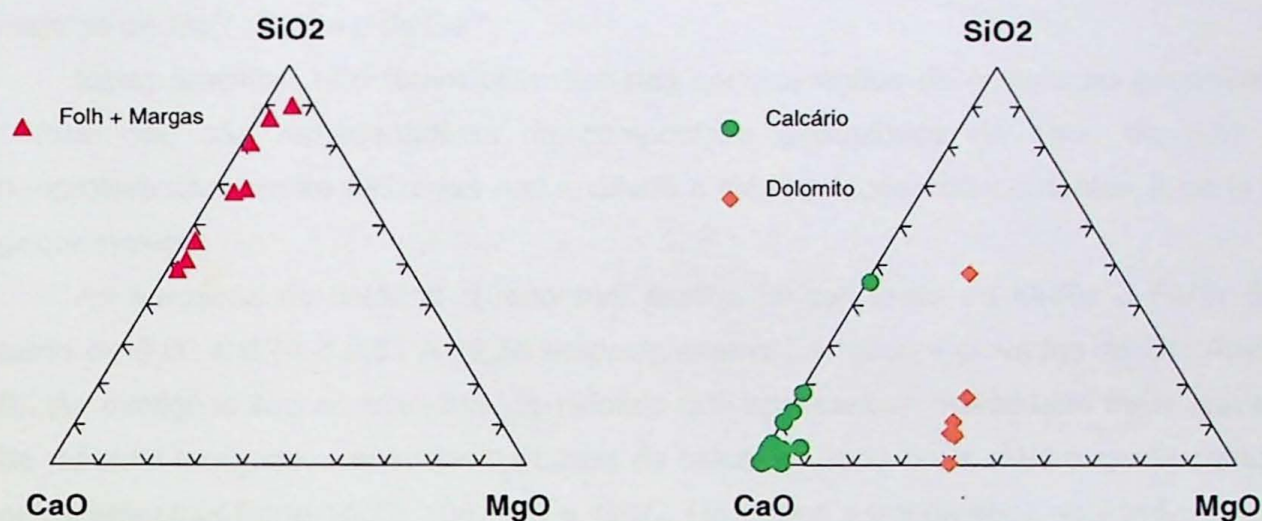


Figura 5 – Diagramas triangulares composicionais ($\text{Ca}_x\text{Si}_x\text{Mg}$) para Carbonatos e Folhelhos/Margas

5.2.2. Razões de Mn/Sr e Fe/Sr

Saber o grau que as amostras de carbonato foram expostas a modificações pós-deposicionais é particularmente importante para avaliar o quanto elas registram a composição isotópica da água do mar àquela época.

A abordagem geoquímica na avaliação do grau de alterações pós-deposicionais em rochas carbonáticas se mostra muito promissora (Asmeron *et al.*, 1991; Derry *et al.*, 1992). Brand e Veizer (1981) demonstraram que razões de Mn/Sr e Fe/Sr são indicadores muito sensíveis de alterações secundárias, em função de carbonatos se tornarem mais enriquecidos em Mn e Fe, mas exauridos de Sr durante a diagênese tardia, que é comumente a responsável pelos distúrbios observados no sistema isotópico destes minerais.

As amostras se caracterizam por calcários e dolomitos, representados pelas Formações Bocaina, Tamengo e Grupo Itapucumi, e por folhelhos e margas da Formação Cerradinho e Grupo Itapucumi, no caso das margas, na região da pedreira de Vallemi.

Como as razões de Mn/Sr e Fe/Sr variam de acordo com o conteúdo mineralógico das amostras, estas são particularmente altas para as representativas de folhelhos e

margas, o que provavelmente é em função da quantidade elevada de material terrígeno que compõe estas amostras; sendo Rapa-20A, 28B,C, 106A, B, C, D, E. As amostras de dolomito, da Formação Bocaina, também apresentam números mais elevados para as razões de Mn/Sr (1,71 a 8,06) e Fe/Sr (21,42 a 200), o que possivelmente está relacionado a processos de dolomitização. O que poderia ser considerado como resultado da cristaloquímica, já que os raios dos íons de Fe^{2+} e Mn^{2+} se assemelham mais ao de Mg^{2+} do que o de Ca^{2+} .

Estas amostras não foram utilizadas nas considerações de correlação geoquímica porque não são representativas da composição geoquímica da água do mar no neoproterozóico; serão utilizadas nas análises e interpretações concernentes à parte de geocronologia.

As amostras de calcário apresentam razões baixas tanto de Mn/Sr e Fe/Sr (em torno de 0,02 a 0,74 e 0,51 a 12,58 respectivamente) e valores elevados de Sr (**Anexo II**). As exceções são as amostras de calcário que apresentam quantidade mais elevada de material terrígeno, nomeadas na tabela de calcários impuros, e seriam representados pelas amostras Rapa-100C, 104, 105 e 109C. Os dados apresentados aqui indicam que estas rochas preservaram a composição geoquímica isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar, ao contrário das rochas dolomíticas. Além do mais, sendo estas rochas formadas sob condições de equilíbrio de Sr com a água do mar, seu sistema isotópico pode ter permanecido fechado por toda a história geológica e portanto favorece discussões acerca da correlação geoquímica entre unidades geológicas.

5.2.3. ETRs + Ytrium: Composição da água do mar

A aplicação da sistemática isotópica associada à geoquímica de elementos traços em carbonatos marinhos provêm um registro de certos aspectos da composição da água do mar ao longo da história da Terra. Isto ocorre porque os elementos traços e os inventários isotópicos refletem o balanço entre aporte sedimentar derivado do manto versus derivado do continente.

Segundo Bolhar *et al.* (2004) a água do mar possui certas características geoquímicas que poderiam ser tidas como assinaturas, estando registradas nas rochas carbonáticas, e seriam (as abordadas neste trabalho):

- 1) Valores anômalos para o elemento La;
- 2) Valores anômalos para o elemento Y;
- 3) Razões Y/Ho ao redor ou maior de 40
- 4) Baixa quantidade de elementos insolúveis
(p.ex. Zr)

Ainda, segundo os mesmos autores (Bolhar *et al.*, 2004), para as amostras estudadas de calcário, a hipótese de contaminação crustal poderia ser descartada baseado nos dados que indicam uma baixa concentração dos elementos Th, Zr e Hf. As amostras de calcário satisfazem este princípio, os intervalos de valores para os elementos respectivamente são Th (0,26-1,29), Zr (3,51-24,4) e Hf (0,08-0,25). Enquanto os folhelhos e margas apresentam para os mesmos elementos intervalo de valores de (11,3-15,9), (92,9-158) e (2,76-5,21), respectivamente.

As características geoquímicas citadas acima podem ser vistas representadas graficamente nas **Figuras 6 e 7**.

Apartir de uma análise gráfica pode ser depreendido que: 1) *ambos os gráficos (tanto para folhelhos e margas quanto para calcários e dolomitos) apresentam um empobrecimento gradativo dos elementos terras raras mais pesados, indicando uma clara diferenciação destes elementos que poderia sugerir, a nosso ver, uma fonte já diferenciada e com residência crustal para estes sedimentos.* 2) *as anomalias de La e Y podem ser detectadas em ambos os gráficos, mas se destacam no dos carbonatos; isso ocorre porque o registro sedimentar dos carbonatos é em grande parte de precipitados da água marinha e não do aporte de material terrígeno vindo do continente (contaminação crustal), o que não ocorre nos folhelhos e margas. Isso favorece a interpretação e a validade de que estamos, quando estudamos estes carbonatos, estabelecendo correlações paleogeográficas confiáveis.* 3) *os valores altos para o elemento Y promovem razões Y/Ho igualmente altas, próximas as da água do mar, e em análise conjunta com Zr fornecem uma ferramenta gráfica de correlação muito importante (Figura 8).*

A correlação observada entre as amostras Rapa-29, 91, 100B, 107B e 108A com relação à abundância de Zr depõe contra o argumento de contaminação crustal. Por outro lado, elevada abundância de Zr e valores da razão de Y/Ho mais baixos do que os observados para a água do mar (mais próximo aos valores de 40) são inconsistentes com origem marinha.

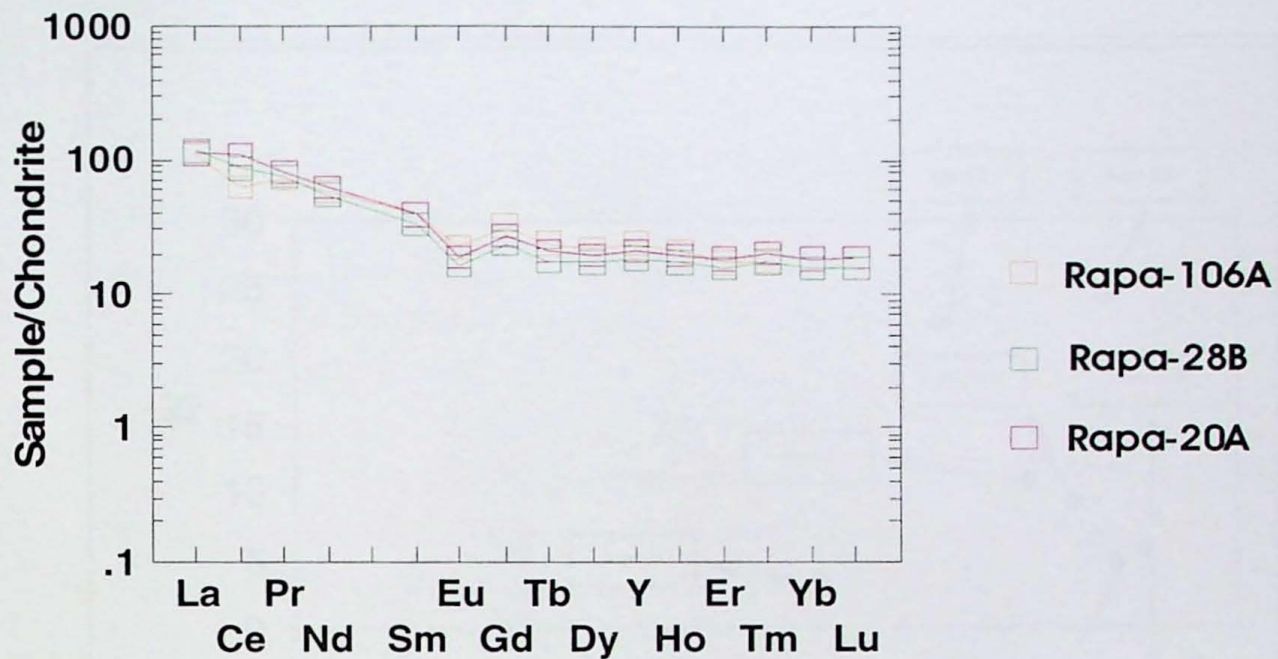


Figura 6 – Normalização condritica de valores de ETR para margas e folhelhos

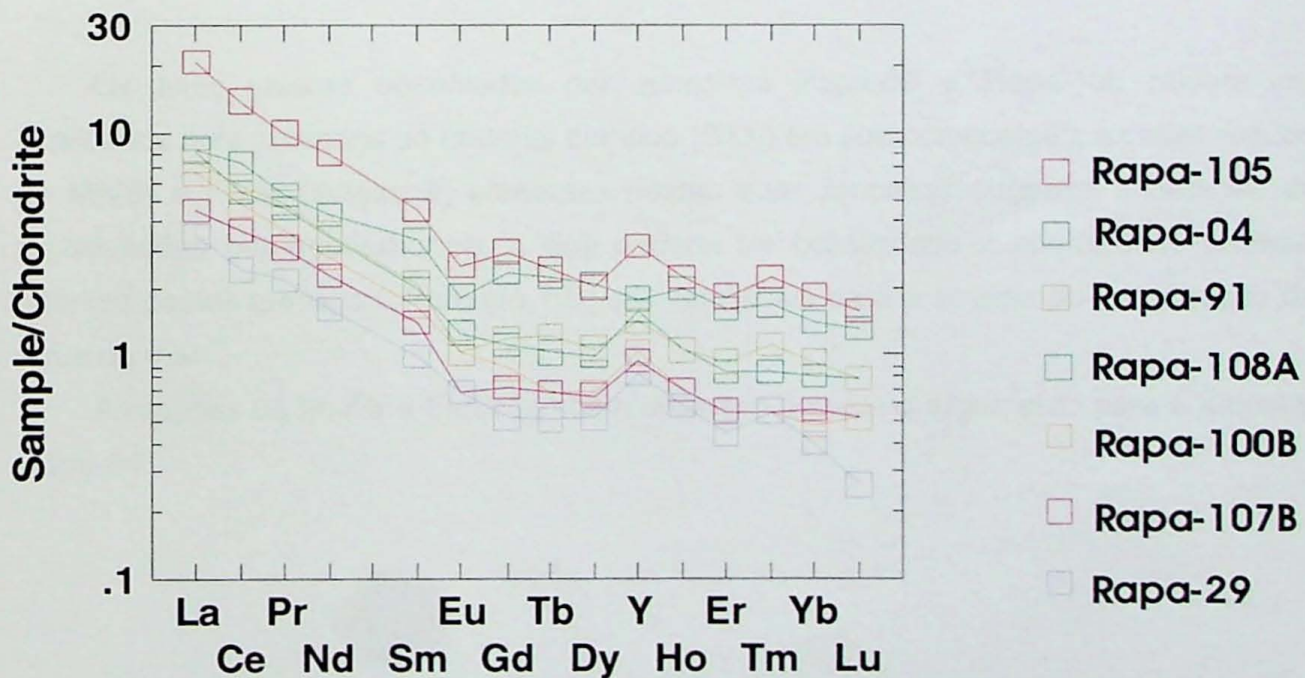


Figura 7 – Normalização condritica de valores de ETR para margas e folhelhos

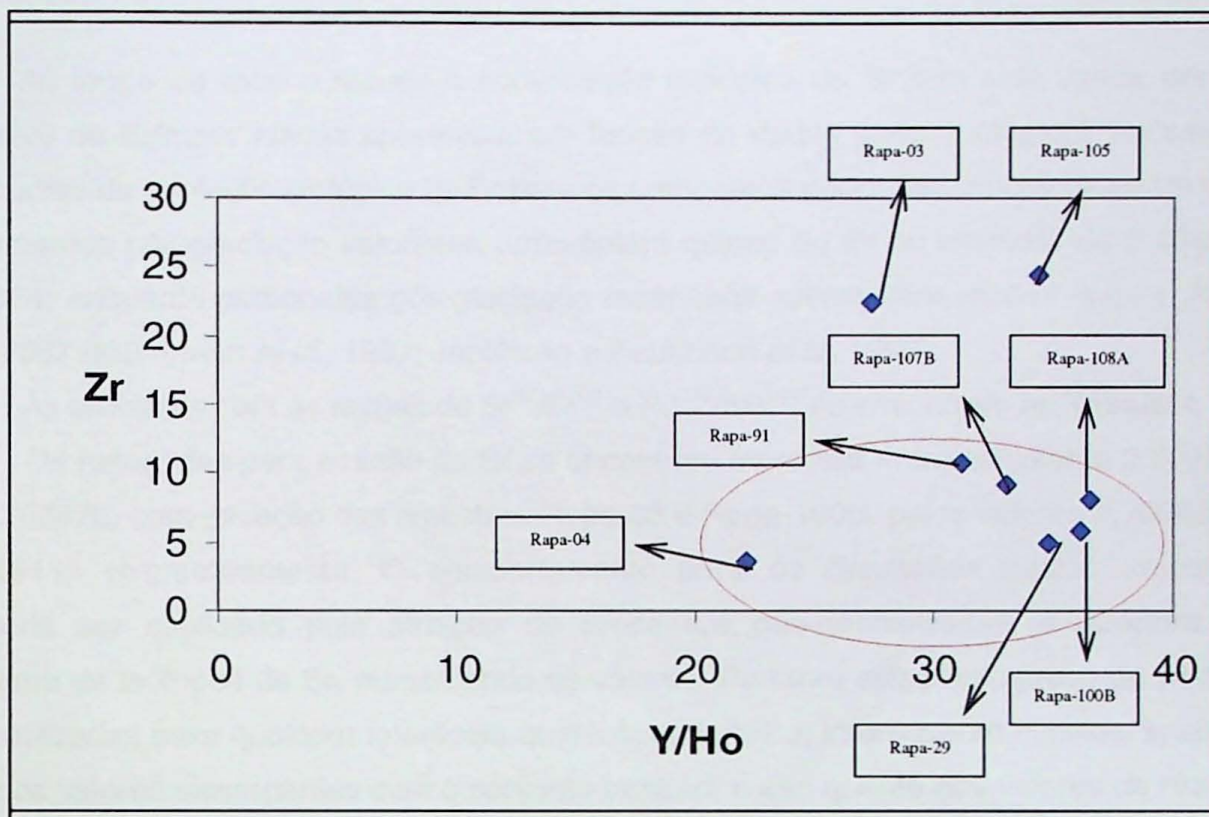


Figura 8 - Gráfico Zr X Y/Ho

Os altos valores observados nas amostras Rapa-03 e Rapa-105 podem ser explicados pela presença de material detrítico (SiO_2) em sua composição; as altas razões de Mn/Sr e Fe/Sr (**Anexo II**) presentes nestas duas amostras sugerem a atuação de modificações pós-deposicionais, o que poderia ter ocasionado a abertura do sistema químico destas amostras. Portanto, não são confiáveis para a análise da composição da água do mar.

As razões de Mn/Sr e Fe/Sr também sugerem o mesmo argumento para a amostra Rapa-04.

5.3. Geoquímica isotópica

5.3.1. Sr vs Nd: Correlação Químioestratigráfica

Ao longo de todo o mundo a composição isotópica do Sr tem sido usada com o objetivo de delinear idades aparentes, em função de dados geocronológicos escassos. As curvas de evolução isotópica de Sr para os carbonatos neoproterozóicos mostram que sedimentos pós-glaciação esturtiana apresentam razões de Sr no intervalo de 0,7063 a 0,7074, enquanto carbonatos pós-glaciação marinoana apresentam razões entre 0,7068 a 0,7087 (Kaufmann *et al.*, 1997; Jacobsen e Kaufmann *et al.*, 1999).

As amostras com as razões de Sr^{87}/Sr^{86} e Nd^{143}/Nd^{144} se encontram na **Tabela 4**.

Os resultados para a razão de Sr se encontram na média entre os valores 0,708352 e 0,708672, com exceção das amostras Rapa-03 e Rapa-100B, pelos valores 0,709495 e 0,709115 respectivamente. O comportamento para os resultados nestas amostras poderia ser explicado pela atuação de processos pós-deposicionais e abertura do sistema de isótopos de Sr, aumentando os valores. Portanto estas amostras não podem ser utilizadas para qualquer inferência químioestratigráfica; interessante considerar ainda que os valores discrepantes com o conjunto também o são quanto aos valores de razões de Mn/Sr e Fe/Sr e do elemento Zr (**Anexo II**), corroborando a idéia de contaminação crustal e atuação de modificações pós-deposicionais. Isso é especialmente verdade para a amostra Rapa-03.

Tabela 4 – Dados de Sr^{87}/Sr^{86} e Nd^{143}/Nd^{144}

Amostras	Sr^{87}/Sr^{86}	erro	Nd^{143}/Nd^{144}	Erro
Rapa-03	0,709495	0,000094	0,512006	0,000009
Rapa-04	0,708352	0,000072	0,512138	0,000013
Rapa29	0,708497	0,000039	0,512039	0,000014
Rapa-91	0,708546	0,000063	0,512021	0,000011
Rapa-100B	0,709115	0,000015	0,511953	0,000014
Rapa-105	0,708672	0,000040	0,512022	0,000010
Rapa-107B	0,708631	0,000051	0,512029	0,000010
Rapa-108A	0,708501	0,000048	0,512003	0,000009

Estes valores para as razões de $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ são similares àqueles reportados à Formação Araras (de Alvarenga *et al.*, 2004) e ao Grupo Arroyo del Soldado (Gaucher *et al.*, 2003), entretanto naquele caso o autor sinaliza que os carbonatos da Formação Araras podem corresponder aos 70 metros do topo da Formação Tamengo, onde os fósseis de *Cloudina* foram encontrados (Boggiani *et al.*, 1997). Dados de razões de Sr e paleobiologia sugerem ainda que estas unidades estivessem interconectadas com unidades localizadas no Cráton do Congo, Namíbia (de Alvarenga *et al.*, 2004; Gaucher *et al.*, 2003).

As amostras Rapa-29, 91, 105, 107B e 108A apresentam uma clara correlação química, entre os elementos Sr e Nd, o que sugere que estas rochas se formaram em condições químicas muito similares. Sendo isso verdade, estes valores, representativos das amostras de Bodoquena (Rapa-21 e 91) – Grupo Corumbá – e de Vallemi (Rapa-105, 107B e 108A) – Grupo Itapucumi – poderiam indicar uma conexão de seus ambientes de formação, como bacias interconectadas de idade pós-marinoana (Kaufmann *et al.*, 1997; Jacobsen e Kaufmann *et al.*, 1999) (**Figura 9**).

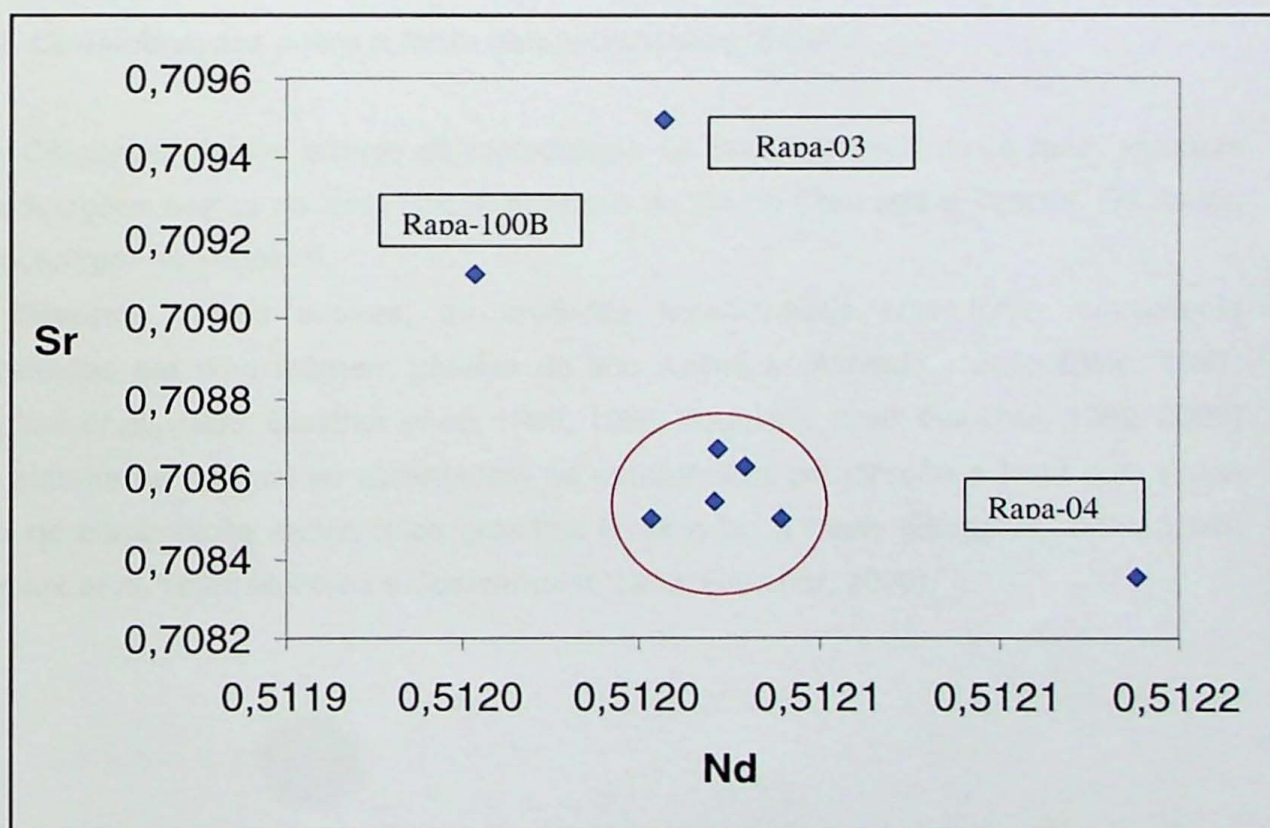


Figura 9 – Gráfico de razão Sr/Sr vs Nd/Nd

Entretanto, como foi observado para as análises de Zr e Y/Ho, a amostra Rapa-105 não pode ser usada com confiança para correlação, já que possui enriquecimento de Zr, embora também a razão alta de Y/Ho, o que não sugere uma origem química de seus sedimentos provinda estritamente da água do mar. Com relação às amostras Rapa-04 e 100B há valores que precisam de explicação, mas que somente por suposição lançamos mão dessa possibilidade; a amostra Rapa-04 possui valores baixos de Zr e de razão Y/Ho, o que a não colocaria como originária de contribuição crustal, mas tampouco da água do mar, entretanto os valores de Mn/Sr e Fe/Sr são altos sugerindo modificações diagenéticas ou metamórficas após a sedimentação. A amostra Rapa-100B está incluída no grupo de origem química pela água do mar (**Figura 8**), possui razões baixas de Mn/Sr e Fe/Sr mas não se correlaciona com as amostras na comparação Sr vs Nd; o que acreditamos que aconteça é que o alto valor de Sr observado nesta amostra seja algo própria da sua formação e não pós-deposicional, como os dados de Mn e Fe indicam.

De qualquer forma, estas amostras (Rapa-03, 04, 100B e 105) não foram consideradas em função de qualquer dúvida mínima que suscitasse com relação à sua gênese.

5.3.2. Considerações sobre a fonte dos sedimentos: Sm/Nd

Os dados obtidos através da metodologia de Sm/Nd permitem-nos fazer algumas considerações acerca da fonte dos sedimentos do Grupo Corumbá e Vallemi. Os dados se encontram na **Tabela 5**.

Segundo alguns autores, as unidades mencionadas aqui foram claramente depositadas em uma margem passiva do tipo Atlântica (Almeida, 1984; Zaine, 1991; Boggiani *et al.*, 1993; Gaucher *et al.*, 1996, 1998; Boggiani, 1998; Gaucher, 1999, 2000) cuja plataforma na qual se assentavam se aprofundava em direção a leste com áreas fonte de composição metamórfica granítica localizadas a oeste (Boggiani, 1990, 1998; Boggiani *et al.* 1993; Montana e Sprechmann, 1993; Gaucher, 2000).

Tabela 5 – Dados de Sm^{147}/Nd^{144} e Nd^{143}/Nd^{144}

Nº Campo	Sm^{147}/Nd^{144}	Erro	Nd^{143}/Nd^{144}	erro	$T_{DePaolo}$	$\epsilon Nd_{(0)}$
Rapa-20A	0,1220	0,0004	0,511742	0,000010	2,2	-17,48
Rapa-105	0,1198	0,0004	0,512035	0,000012	1,6	-11,77
Rapa-106A(RT)	0,1371	0,0005	0,512093	0,000013	1,9	-10,64
Rapa-106A(Lix)	0,1603	0,0008	0,512179	0,000008	-----	-----
Rapa-106A(Res)	0,1263	0,0004	0,512051	0,000009	-----	-----

O que os dados aqui obtidos favorecem com relação ao modelo exposto acima diz respeito aos valores de idade modelo (T_{dm}) e aos de $\epsilon Nd_{(0)}$.

As idades T_{dm} obtidas se assentam no Meso e no Paleoproterozóico e coincidem com as idades obtidas para as rochas constitutivas do Cráton Amazônico e Bloco do Rio Apa, que por sua vez se caracterizam por terrenos metamórficos de composição granítico-gnáissica. Esta composição explicaria os valores negativos de $\epsilon Nd_{(0)}$ caracterizando fontes com residência crustal.

Os valores para o lixiviado e resíduo da amostra Rapa-106A não foram utilizados nestas análises já que estas exigem a composição total da rocha e não o seu fracionamento, o que não representaria uma idade de mistura destas rochas, mas sim de suas frações constitutivas.

Mediante estes dados acreditamos no apoio que estes fornecem à tese de que teria sido originada uma Plataforma Continental, nos limites do Cráton Amazônico e Bloco do Rio Apa, estando estas duas porções crustais, de certa forma, interconectadas.

5.4. Geocronologia

5.4.1. Isótopos de Sr: curva de variação da água do mar

Os valores de isótopos de Sr foram utilizados para a comparação da curva de variação da água do mar para o Proterozóico. Para isso, como parâmetro, foi utilizada a curva de Gorokhov *et al.* (1995) (Figura 10).

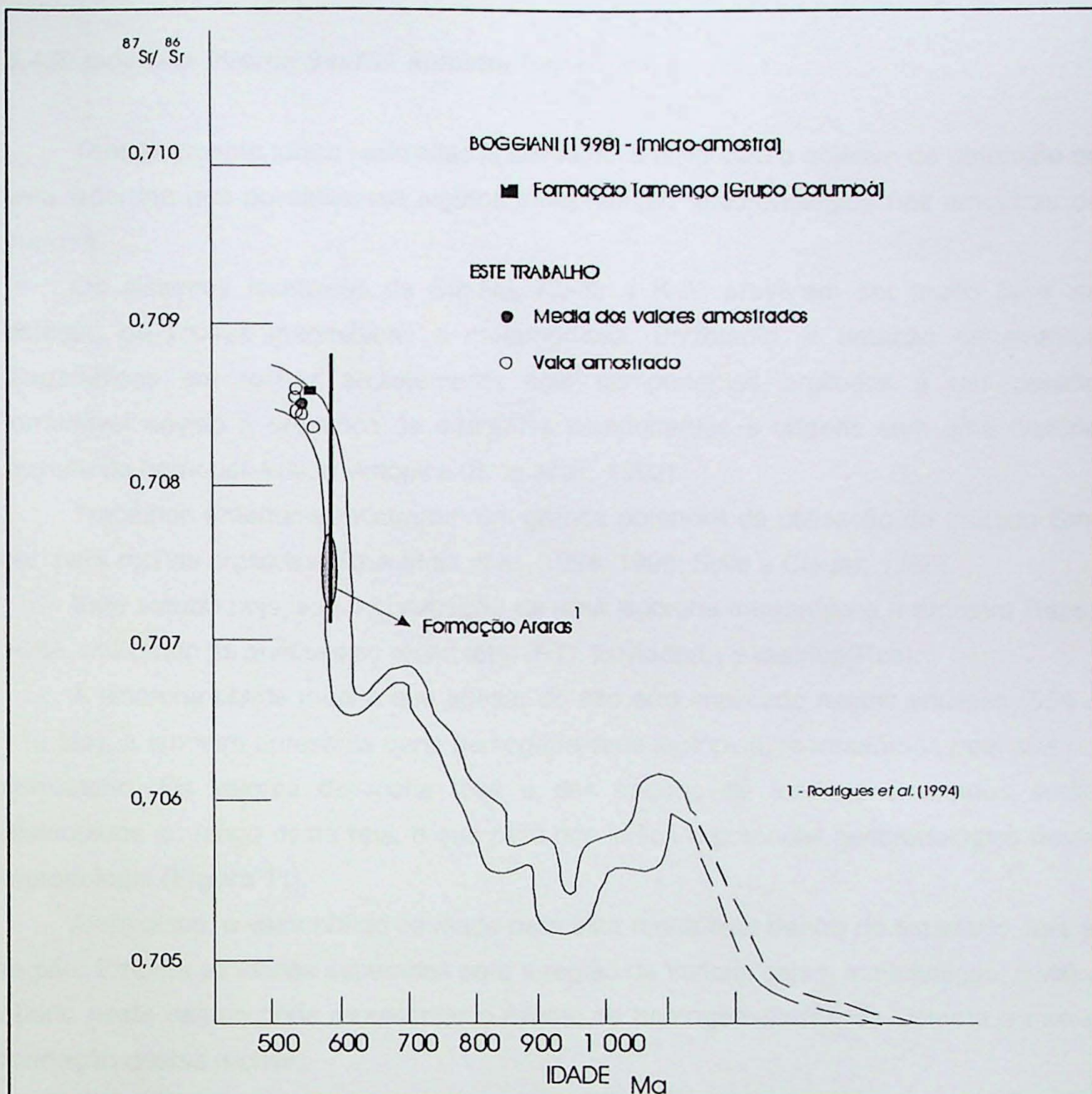


Figura 10 – Curva de variação de razões de Sr para a água do mar (Gorokhov *et al.*, 1995)

Através desta comparação é possível obter uma idade aparente para os carbonatos estimada na composição isotópica do Sr. Os valores obtidos indicam idade próxima a 560 Ma, o que equivale ao valor médio 0,7085 para as razões de Sr.

Para a realização do cálculo da média foram retirados os valores Rapa-03 e Rapa-100B por apresentarem valores discrepantes no grupo (**Tabela 4**); portanto, estes valores foram incluídos igualmente no gráfico, mas não entraram no cálculo da média.

Por fim, as razões isotópicas de Sr e a comparação com a curva de calibração indicam idade pós-glaciação marinoana para as rochas estudadas neste trabalho.

5.4.2. Isócrona interna Sm/Nd: amostra Rapa-106A

Tentativamente foram realizadas análises de Sm/Nd com o objetivo de obtenção de uma isócrona que possibilitasse alguma interpretação geocronológica nas amostras de margas.

Os sistemas isotópicos de Sm-Nd, Rb-Sr e K-Ar provaram ser muito úteis na datação de rochas magmáticas e metamórficas. Entretanto, a datação de eventos diagenéticos em rochas sedimentares com componentes argilosos é um desafio formidável devido à presença de diferentes componentes e origens sem uma história comum de homogeneidade isotópica (Bros *et al.*, 1992).

Trabalhos anteriores mostraram um grande potencial de utilização do método Sm-Nd para rochas argilosas (Toukeridis *et al.*, 1994, 1998; Stille e Clauer, 1986).

Este estudo objetivou a construção de uma isócrona interna para a amostra Rapa-106A, utilizando as análises de rocha total (RT), lixiviado(L) e resíduo(Res).

A isócrona obtida mostra que apesar do alto erro implicado nestas análises (554 ± 110 Ma), a amostra apresenta certa homogeneidade isotópica, representada pela reta de correlação. Os valores de rocha total e das frações de lixiviado e resíduo estão distribuídos ao longo desta reta, o que para nós indica o potencial geocronológico desta metodologia (Figura 11).

Além disso, o valor obtido de idade para esta rocha está dentro do esperado para a região. Embora as idades esperadas para a região de Vallemi sejam mais antigas, o valor obtido neste estudo pode representar o evento de homogeneização do sistema e não a formação destas rochas.

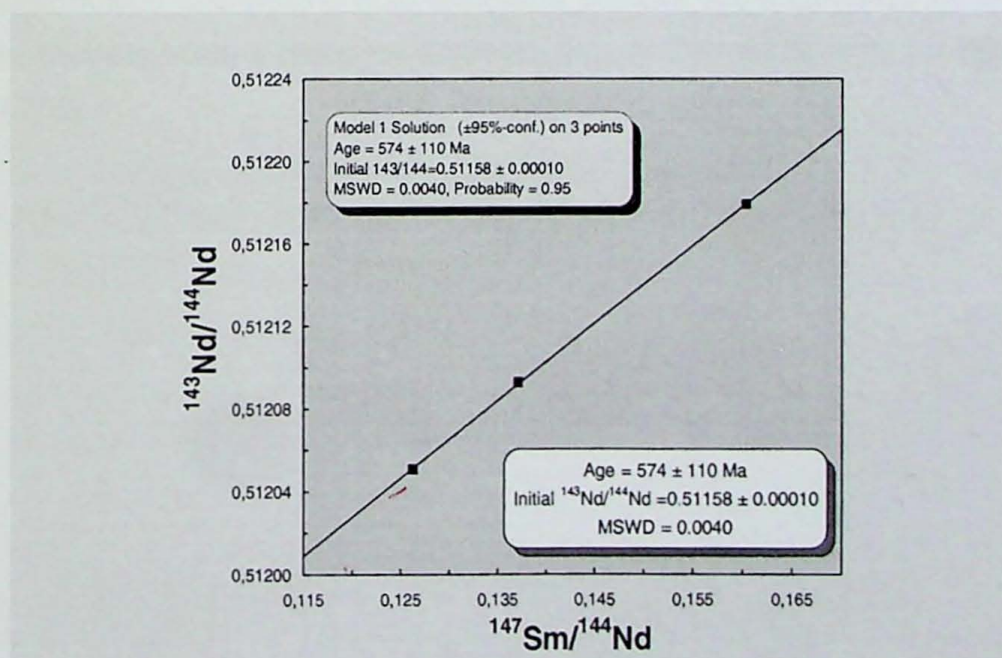


Figura 11 – Diagrama isocrônico RT+Res+Lix para a amostra Rapa-106A

De qualquer forma, a utilização do método Sm/Nd demonstra um grande potencial para a datação de rochas que apresentam componente pelítica (argilosa) e deve ser considerado como tal em estudos futuros.

5.4.3. Isócrona Rb^{87}/Sr^{86}

- **Folhelhos da Formação Cerradinho**

As amostras analisadas pela metodologia Rb^{87}/Sr^{86} caracterizam-se por folhelhos da Formação Cerradinho e são representadas pelos números de campo Rapa-20A, 28A e 28C. Sua coleta foi realizada em dois afloramentos separados por alguns quilômetros de distância um do outro (**Figura 4**). Dados obtidos estão expostos na **Tabela 6**.

A amostra Rapa-28A foi escolhida como a mais adequada para obtenção de isócrona, pois apresenta a reta com a maior representação do alinhamento de três pontos, obtidos por regressão, caracterizando uma de idade 645 ± 14 Ma. Acreditamos, pelo bom alinhamento dos pontos analíticos, que este valor para a idade do conjunto registra o evento de homogeneização isotópica do material.

Ao compararmos a variação dos outros pontos segundo esta reta, como pode ser visto na **Figura 12**, percebemos que, embora haja um deslocamento destes pontos, eles estão sempre distribuídos ao longo desta. O que indica que os valores se correlacionam e são influenciados pela presença de detritos (material terrígeno) nas amostras, variando assim a distribuição dos pontos com relação à mistura entre materiais com Sr detrítico (razões de Sr mais altas) e materiais solúveis, com razões de Sr mais próximas da água do mar (0,709).

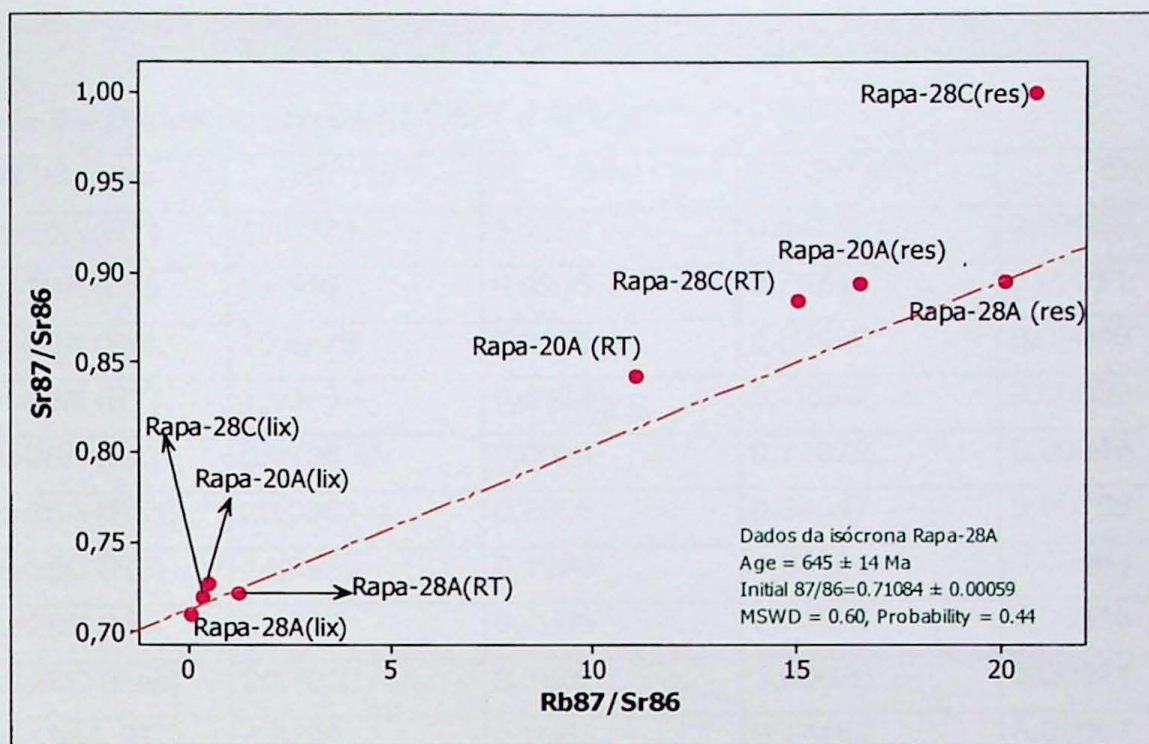


Figura 12 – Distribuição dos valores de Sr/Sr e Rb/Sr para as amostras Rapa-20A, 28A e 28C (notar a disposição espacial da isócrona Rapa-28A)

- **Margas do Grupo Itapucumi – Pedreira de Vallemi**

A coleta destas amostras foi realizada em um afloramento, na seção que aflora na Pedreira da Industria Nacional Del Cimento, em Vallemi, norte do Paraguai.

O conjunto se caracteriza pela sucessão rítmica de margas coloridas e estão representadas pelas amostras Rapa-106A, B, C, D e E (**Tabela 6**).

Apartir dos diagramas isocrônicos (**Figuras 13, 14, 15, 16, 17 e 18**) obtidos para a Pedreira de Vallemi pode ser evidenciado, através das 6 amostras de *rocha total* realizadas (acrescentamos a amostra Rapa-106F que é um calcário), um evento de homogeneização isotópica, que data o evento diagenético, envolvendo tanto os carbonatos como as margas. A isócrona obtida para esta associação em rocha total registra uma idade de 517 ± 24 Ma (**Figura 13**), que acreditamos, como dissemos acima, caracterizar a diagênese destas rochas.

A porção carbonática das amostras contribui com valores de razão de Sr mais próximos de 0,709 (água do mar) deslocando os valores a patamares mais baixos no gráfico; amostras com grande influência de material detrítico possuem valores mais altos.

Tabela 6 – Dados de razões Rb^{87}/Sr^{86} e Sr^{87}/Sr^{86}

<i>Nº Campo</i>	<i>Rb^{87}/Sr^{86}</i>	<i>erro</i>	<i>Sr^{87}/Sr^{86}</i>	<i>Erro</i>
Rapa-20A (RT)	11,0379	0,0939	0,84355	0,00032
Rapa-20A (Lix)	0,4548	0,0085	0,72745	0,00011
Rapa-20A (Res)	16,5279	0,2419	0,89507	0,00040
Rapa-28A (RT)	1,1975	0,0104	0,72202	0,00032
Rapa-28A (Lix)	0,0196	0,0004	0,71072	0,00049
Rapa-28A (Res)	20,0861	0,2050	0,89547	0,00068
Rapa-28C (RT)	14,9920	0,1283	0,88458	0,00064
Rapa-28C (Lix)	0,3003	0,0036	0,71974	0,00015
Rapa-28C (Res)	20,7832	0,1802	1,00026	0,00021
Rapa-106A (RT)	4,8709	0,0383	0,74462	0,00007
Rapa-106A (Lix)	0,0694	0,0014	0,71054	0,00007
Rapa-106A (Res)	35,7254	0,3639	0,95221	0,00083
Rapa-106B (RT)	0,4243	0,0034	0,71258	0,00010
Rapa-106B (Lix)	0,0060	0,0001	0,70884	0,00015
Rapa-106B (Res)	6,9244	0,0552	0,77674	0,00003
Rapa-106C (RT)	0,2639	0,0023	0,71063	0,00002
Rapa-106C (Lix)	0,0024	0,0001	0,70861	0,00011
Rapa-106C (Res)	8,7763	0,0986	0,77543	0,00029
Rapa-106D (RT)	0,4484	0,0002	0,71214	0,00003
Rapa-106D (Lix)	0,0068	0,0002	0,70879	0,00010
Rapa-106D (Res)	4,8742	0,0380	0,76544	0,00005
Rapa-106E (RT)	1.6085	0.0129	0.72102	0.00008
Rapa-106E (Lix)	0.0536	0.0012	0.70946	0.00007
Rapa-106E (Res)	17.1951	0.1387	0.83309	0.00011
Rapa-106F (RT)	0,0006	0,0000	0,70837	0,00008

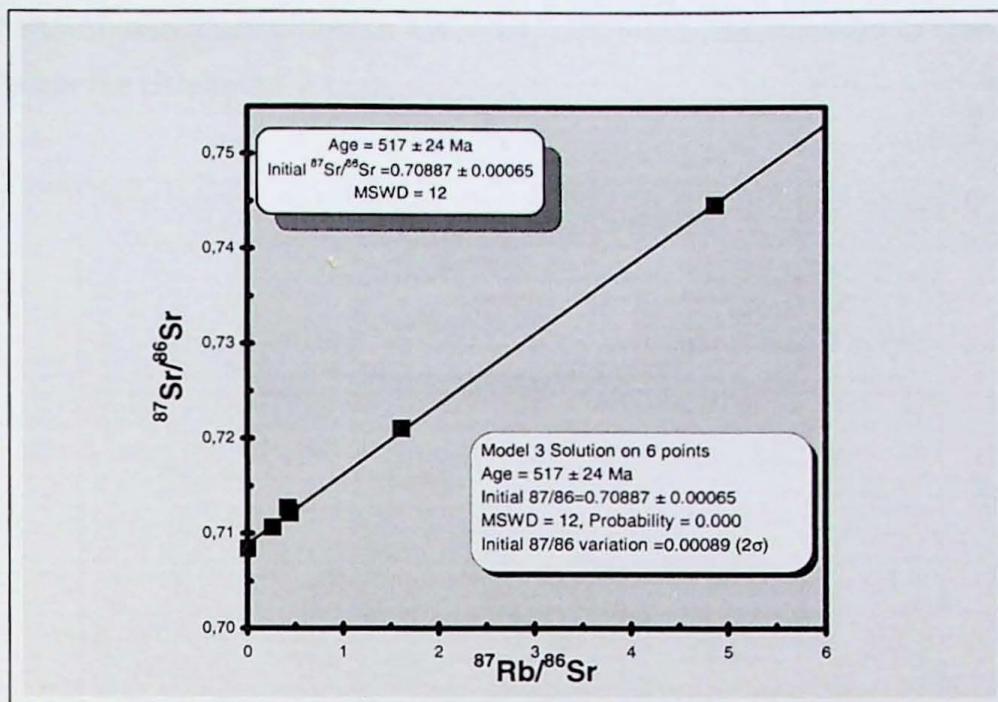


Figura 13 – Diagrama isocrônico RT (rocha total), conjunto de amostras Rapa-106

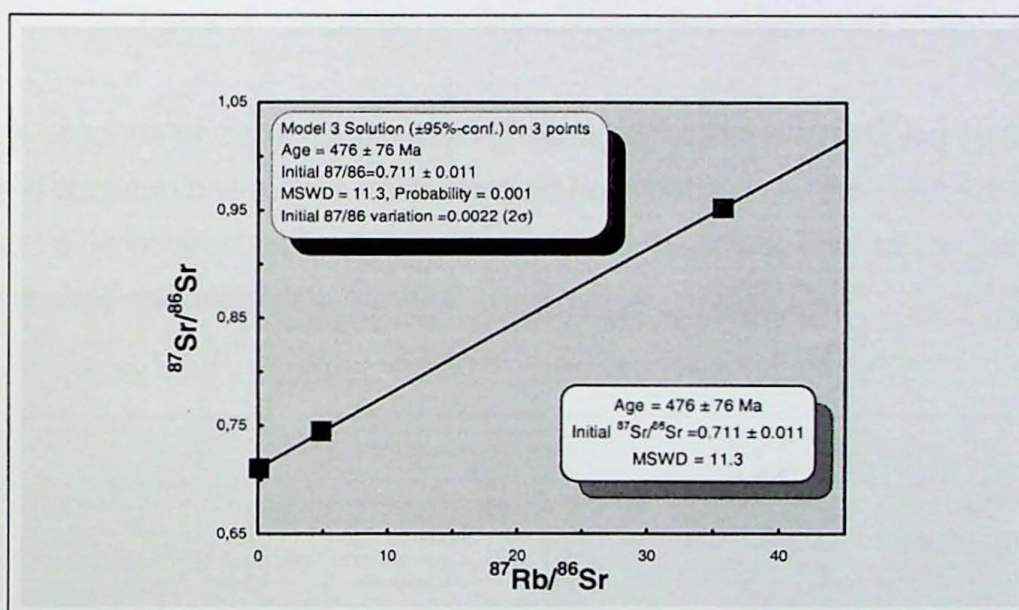


Figura 14 – Diagrama isocrônico RT+Lix+Res (Rapa-106A)

Os valores observados para as isócronas internas variam bastante (480 a 830 Ma), entretanto, algumas destas apresentam precisões baixas. As amostras que apresentam os menores erros (*Model 1 solution*) são Rapa-106B e Rapa-106C; para a primeira amostra o valor obtido (688 ± 11 Ma) (**Figura 15**), embora com erro estatístico baixo, não corresponde ao obtido pelo diagrama isocrônico de rochas totais (517 ± 24 Ma), o que poderia ser explicado por uma homogeneização entre as fases carbonáticas e terrígenas com influência na idade aparente devido a posição do resíduo. Neste caso o resultado

pode ser a média das idades destes resíduos, refletindo materiais de origens diversas e portanto, de idades diversas.

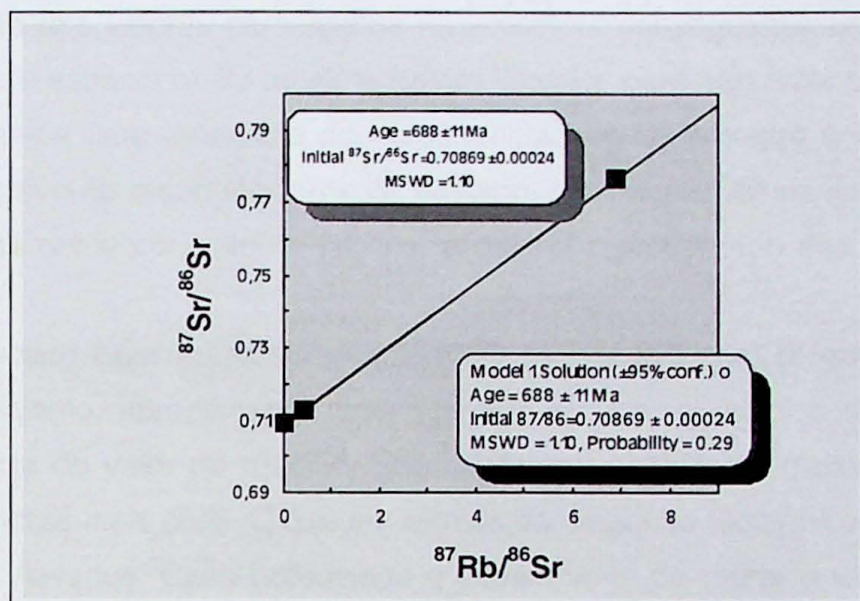


Figura 15 – Diagrama isocrônico RT+Lix+Res (Rapa-106B)

Para a segunda amostra, Rapa-106C (**Figura 16**), a idade isocrônica está dentro da obtida para o conjunto das rochas totais, mesmo considerando o erro (525 ± 12 Ma), e representaria a homogeneização da amostra, como evidenciado pelo alinhamento dos pontos, marcando possivelmente o evento diagenético.

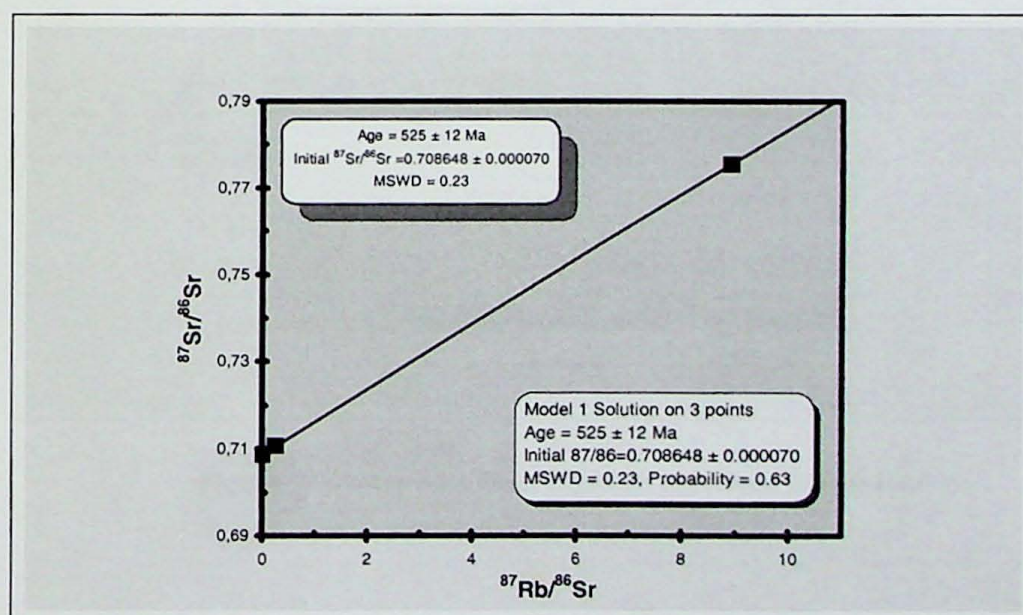


Figura 16 – Diagrama isocrônico RT+Lix+Res (Rapa-106C)

Os dados obtidos para as amostras Rapa-106A (476 ± 76 Ma) e Rapa-106E (507 ± 55 Ma) (**Figura 14 e 18**) são coerentes com os dados obtidos para as outras amostras, inclusive para as rochas totais, embora os valores de erro sejam mais altos. Entretanto, com distribuição dos valores para ambas as amostras conseguimos obter uma reta de regressão que se assenta muito próxima destes valores, para não dizer que coincide com eles. Isto evidencia uma tendência de homogeneização da amostra como um todo e o registro de um evento reconhecidamente legítimo, que, como dissemos acima, poderia ser a diagênese deste conjunto de rochas, e estaria representado nas outras amostras também.

O valor obtido para a amostra Rapa-106D (826 ± 320 Ma) (**Figura 17**) distoa do restante do conjunto, apresentando uma margem de erro estatístico muito alta e uma grande influência do valor do resíduo, que acaba por deslocar a inclinação da reta de regressão a valores mais altos. O que em termos do diagrama isocrônico significa valores de idade mais elevados. Caso fizéssemos o experimento de retirar o valor do resíduo e permanecer somente com os de rocha total e lixiviado, a inclinação da reta obtida somente por estes dois valores se aproximaria, em termos de idade, da faixa de 520 milhões de anos, o que se aproximaria daquilo que observamos nas amostras passadas.

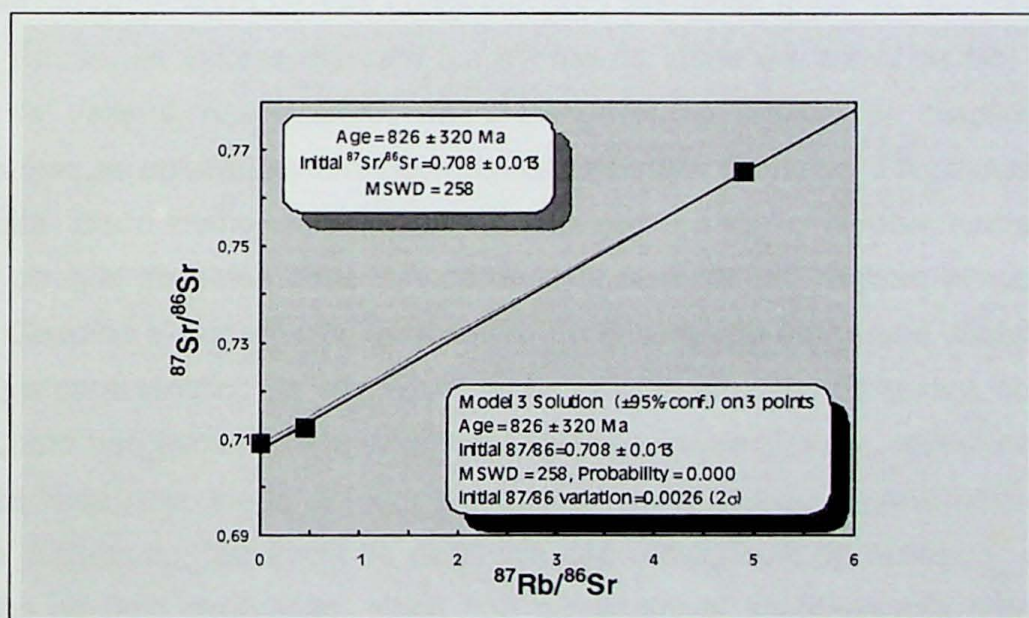


Figura 17 – Diagrama isocrônico RT+Lix+Res (Rapa-106D)

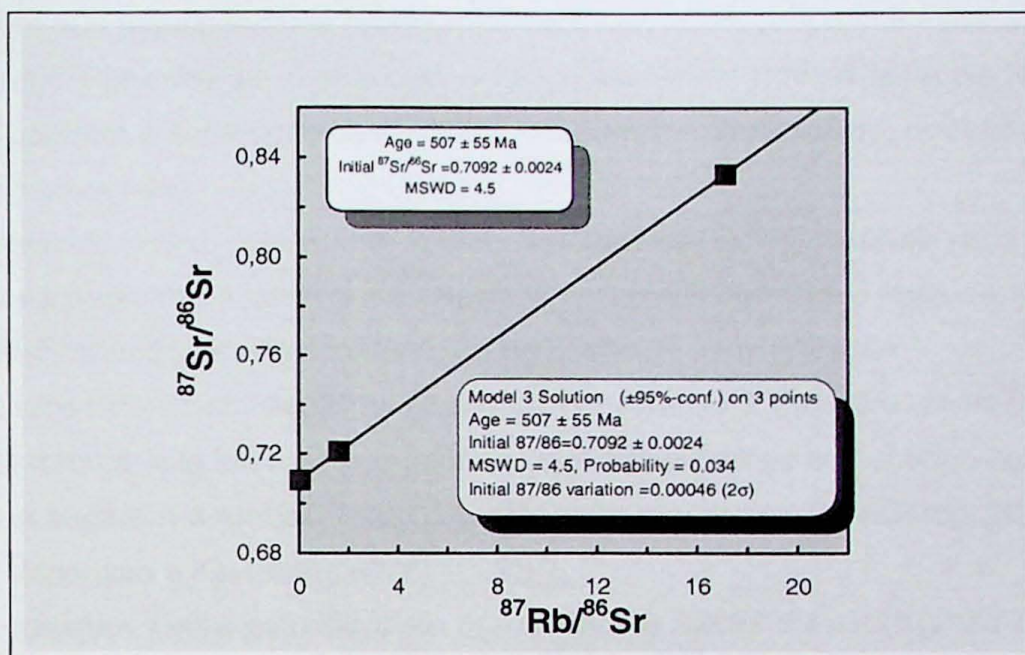


Figura 18 – Diagrama isocrônico RT+Lix+Res (Rapa-106E)

Como foi observado, as margas possuem grande potencial na aplicação do método $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$, já que suas fases carbonática e detrítica possuem possibilidade de se homogeneizarem gerando valores coerentes com isócronas e idades associadas. Neste presente estudo, os valores marcam um evento de idade em torno de 520 Ma para a Pedreira de Vallemi, que estamos interpretando como registro da diagênese destas rochas, o que as colocariam cronocorrelatas ao Grupo Corumbá. A dificuldade de se aceitar esta idade como sendo propriamente da formação destas rochas está na premissa de que se estas deveriam portanto apresentar um registro fóssil, como por exemplo *Cloudina* e *Corumbella*, semelhante ao encontrado em outras unidades (Grupo Corumbá) e característico do intervalo final do Neoproterozóico (Boggiani, comunicação verbal). Como não encontram este registro na Pedreira de Vallemi, atribuí-se às rochas localizadas nela uma idade anterior ao aparecimento destes organismos no registro geológico. Entretanto, “ausência de evidência não é evidência de ausência” e podemos lançar mão de uma explicação, ainda que especulativa, simplesmente paleobiológica, como por exemplo uma possível relação da ausência desta fauna característica com o ambiente deposicional registrado na Pedreira de Vallemi, que Boggiani (1998) descreve como provável ambiente isolado de ilhas barreiras exposto muitas vezes à condições evaporíticas, que se diferencia do Grupo Itapucumi encontrado fora da pedreira.

Portanto, se o Grupo Itapucumi na pedreira de Vallemi é bem diferenciado litologicamente do Grupo Corumbá, isso não ocorre com outros afloramentos, onde

podem ser correlacionados, inclusive paleontologicamente (Boggiani e Gaucher, 2004). O que faz com que alguns autores (Boggiani e Gaucher, 2004) proponham que a correlação com o Grupo Corumbá só ocorra com o Grupo Itapucumi mais a leste da Pedreira de Vallemi e sugiram a separação deste último em duas formações (uma correlata ao Grupo Corumbá e outra não).

Entretanto, como colocamos acima, a diferença litológica observada do Grupo Itapucumi na pedreira de Vallemi e a ausência associada de fósseis pode ser o resultado de uma diferenciação localizada quanto ao ambiente de sedimentação.

As razões de Sr obtidas para as amostras próximas à Pedreira de Vallemi (Rapa-107A,B,C) reforça esta idéia, já que seus valores são próximos aos obtidos para o Grupo Corumbá e sugerem a ambos idade pós-glaciação marinoana (Vendiana) (Kaufmann *et al.*, 1997; Jacobsen e Kaufmann *et al.*, 1999).

De qualquer forma estudos mais aprofundados, como de estratigrafia de detalhe, devem ser realizados na Pedreira de Vallemi para lançar uma luz a esta discussão.

6. CONCLUSÕES

Dados obtidos através de análises de química elementar permitiram uma discussão acerca da correlação entre os Grupos Corumbá e Itapucumi, numa escala regional, e destes com outras unidades, em uma escala mais global.

Resultados obtidos para as razões Mn/Sr e Fe/Sr indicaram quais amostras apresentavam modificações pós-deposicionais e permitiram a escolha das amostras que registravam a composição química da água do mar à época, validando a tentativa de correlacioná-las. Correlações foram obtidas através dos dados de terras raras e dos elementos Zr, Y e Ho, e corroboram a idéia de que, com algumas exceções, as amostras aqui analisadas possuem sua origem química na água do mar à época e que aquelas localizadas nas regiões da Serra da Bodoquena e Vallemi podem ser correlacionadas.

Outros estudos, nas áreas de paleobiologia e paleogeografia, apóiam esta correlação entre as duas unidades (Gaucher *et al.*, 2003; Boggiani e Gaucher, 2004), e reportam a sua correlação a um âmbito mais global (Gaucher *et al.*, 2003), onde uma grande plataforma continental nos limites do Cráton Amazônico, Rio de La Plata e Bloco do Rio Apa, teria servido de substrato à deposição destas rochas (Cordani *et al.*, 2003).

As razões de $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ divulgadas aqui estão dentro das observadas ao redor do mundo em sucessões vendianas, registrando valores de idade próximos a 560 Ma em curvas de variação (Gorokhov *et al.*, 1997), o que claro sugere idade vendiana às amostras estudadas aqui.

Análises realizadas utilizando os elementos Sm e Nd possibilitaram considerações acerca da fonte destes sedimentos. Valores de idade modelo (T_{DM}) indicam intervalos de idade do Meso a Paleoproterozóicos para a fonte e valores altos e negativos de $\epsilon\text{Nd}_{(0)}$ indicam sua composição crustal, como terrenos do tipo gnáissico-granítico. Esses dados apóiam que as possíveis fontes com estas características poderiam ser tanto as rochas presentes no Cráton Amazônico quanto no Bloco do Rio Apa, e estas duas porções continentais estariam ligadas ou bem próximas no Neoproterozóico.

Os dados geocronológicos de $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ obtidos para a região de Vallemi indicam idade mais jovem do que aquela que estamos propondo para estes sedimentos e os do Grupo Corumbá (540-560 Ma). Entretanto, a distribuição dos valores na reta de regressão indica um evento de homogeneidade isotópica, que poderia registrar na realidade a diagênese destas rochas e não a sua deposição, embora isto mereça ser melhor estudado como já foi considerado.

Por fim, gostaríamos de enfatizar o potencial de aplicação dos métodos $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ e $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$ na datação de sedimentos margosos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F.F.M. de 1945. Geologia do Sudeste Mato-grossense. *Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia*, DNPM 116: 1-118.

ALMEIDA, F.F.M. de 1965. Geologia da Serra da Bodoquena (Mato Grosso), Brasil. *Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia*, DNPM, 219: 1-96.

ALMEIDA, F.F.M. de. 1984. Província Tocantins. Setor Sudoeste. In: ALMEIDA, F.F.M. de; HASUI, Y. (eds.) *O Pré-cambriano do Brasil*. Edgard Blücher, São Paulo, 265-281.

ALVARENGA, C.J.S.; SANTOS, R.V.; DANTAS, E.L. 2004. C-O-Sr isotopic stratigraphy of cap carbonates overlying Marinoan-age glacial diamictites in the Paraguay Belt, Brazil. *Precambrian Research* 131: 1-21.

ASMERON, Y.; JACOBSEN, S.B.; KNOLL, A.H.; BUTTERFIELD, N.J.; SWETT, K. 1991. Sr isotope variations in Late Precambrian of Neoproterozoic seawater: implication for crustal evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55: 2883-2894.

BOGGIANI, P.C. 1990. Ambientes de sedimentação do Grupo Corumbá na região central da Serra da Bodoquena, Mato Grosso do Sul. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 91 p.

BOGGIANI, P.C.; FAIRCHILD, T.R.; COIMBRA, A.M. 1993. O Grupo Corumbá (Neoproterozóico-Cambriano) na região central da Serra da Bodoquena (Faixa Paraguai), Mato Grosso do Sul. *Rev. Bras. Geoc.* 23, 301-305.

BOGGIANI, P.C.; COIMBRA, A.M.; SIAL, A.N.; FERREIRA, V.P. 1996. Incursão positiva de $\delta^{13}\text{C}$ (Ediacariana) na Formação Tamengo, Grupo Corumbá (Neoproterozóico). In: Anais 39 Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, Salvador, 570-572.

BOGGIANI, P.C.; COIMBRA, A.M.; SIAL, A.N.; FERREIRA, V.P. 1997. The carbon and oxygen isotope Record of Neoproterozoic carbonate rocks of the Paraguai Fold Belt (Central South America). In: Boletim de Resumos, *I Symposium on South American Isotope Geology*, CEPEGEO-IG USP, Campos do Jordão, 57-59.

BOGGIANI, P.C. 1998. Análise estratigráfica da Bacia Corumbá (Neoproterozóico) – Mato Grosso do Sul. São Paulo, (Tese de Doutorado), Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 162 p.

BOGGIANI, P.C.; GAUCHER, C. 2004. Cloudina from the Itapucumi Group (Vendian, Paraguay): age and correlations. *1st Symposium on Neoproterozoic-Early Paleozoic Events in SW-Gondwana*, Extended abstracts, IGCP Project 478, Second Meeting, Brazil, October 2004.

BOLHAR, R.; KAMBER, B.S.; MOORBATH, S.; FEDO, C.M.; WHITEHOUSE, M.J. 2004. Characterisation of early Archean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters* 222: 43-60.

BRAND, U.; VEIZER, J. 1981. *Chemical diagenesis of Multicomponent Carbonate System: II. Stable isotopes. J. Sedimentologia petrologicamente* 58: 987-1986.

BROS, R.; STILLE, P.; GAUTHIER-LAFAYE, F.; WEBER, F.; CLAUER, N. 1992. Sm-Nd isotopic dating of Proterozoic clay material: Na example from the Francevillian sedimentary series, Gabon. *Earth and Planetary Science Letters* 113: 207-218.

CORDANI, U.G.; KAWASHITA, K.; THOMAZ FILHO, A.; NEVES, B.B.B. 1985. On the applicability of the Rb-Sr method to argillaceous sedimentary rocks: some examples from precambrian sequences of Brazil. *Giornale di Geologia* 47: 263-280.

CORDANI, U.G. ; D'AGRELLA-FILHO, M.S.; BRITO-NEVES, B.B.; TRINDADE, R.I.F. 2003. Tearing up Rodinia: the Neoproterozoic palaeogeography of South American cratonic fragments. *Terra Nova*, 15, 350-359.

DERRY, L.A.; KAUFMAN, A.; JACOBSEN, S.B. 1992. Sedimentary cycling and enviromental changes in the Late Proterozoic: evidence from stable and radiogenic isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 1317-1329.

GAUCHER, C. 2000. Sedimentology, palaeontology and stratigraphy of the Arroyo del Soldado Group (Vendian to Cambrian, Uruguay). *Beringeria* 26: 1-120.

GAUCHER, C.; BOGGIANI, P.C.; SPRECHMANN, P.; SIAL, A. N.; FAIRCHILD, T.R. 2003. Integrated correlation of Vendian to Cambrian Arroyo del Soldado and Corumbá Groups (Uruguay and Brazil): palaeogeographic, palaeoclimatic and palaeobiologic implications. *Precambrian Research* 120(3-4):241-278.

GOROKHOV, I.M.; SEMIKHATOV, M.A.; BASKAKOV, A.V.; KUTYAVIN, E.P.; MEL'NIKOV, N.N.; SOCHAVA, A.V.; TURCHENKO, T.L. 1995. Sr isotopic composition in Riphean, Vendian, and lower Cambrian carbonates from Siberia. *Stratigraphy and Geological Correlation* 3(1): 1-28.

HARRINGTON, H.J. 1950. Geología del Paraguay Oriental. Univ. Buenos Aires, Fac. Cienc. Exact. Fis. Nat., *Contribucion Cientifica Série e Geol.* 1: 1-82.

HOFFMAN, P.F.; KAUFMAN, A.J.; HALVERSON, G.P. 1998. Comings and goings of global glaciations on a Neoproterozoic tropical platform in Namibia. *GSA Today*, 8, 1-9.

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

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

KAUFMAN, A.J.; KNOLL, A.H.; NARBONNE, G.M. 1997. Isotopes, ice ages and terminal proterozoic earth history. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 94: 6600-6605.

KAWASHITA, K. 1996. Rochas Carbonáticas Neoproterozóicas da América do Sul: Idades e Inferências Químioestratigráficas. São Paulo, (Tese de Livre Docência), Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 126 p.

KENNEDY, M.J. 1996. Stratigraphy, sedimentology and isotopic geochemistry of Australian Neoproterozoic postglacial cap dolostones: the glaciation, $\delta^{13}\text{C}$ excursions and carbonate precipitation. *Journal of Sedimentary Research* 66: 1050-1064.

KRÖNER, A. & CORDANI, U.G. 2003. African and South American cratons were not part of the Rodinia Supercontinent: evidence from field relationships and geochronology. *Tectonophysics*, 375: 325-352.

MISUZAKI, A.M.P. 1992. Comportamento do Rb e Sr em sedimentos recentes: implicações na datação radiométrica de rochas sedimentares. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. São Paulo. Tese de Doutorado, 140 pp.

MONTAÑA, J.; SPRECHMANN, P. 1993. Calizas estromatolíticas y oolíticas y definición de la Formación Arroyo de la Pedrera (Vendiano, Uruguay). *Rev. Bras. Geoc.* 23: 306-312.

NARBONNE, G.M.; KAUFMAN, A.J.; KNOLL, A.H. 1994. Integrated chemostratigraphy of the Windermere Supergroup, northwestern Canada: implications for Neoproterozoic correlations and the early evolution of animals. *Geological Society of America Bulletin* 106: 1281-1292.

NAVARRO, M.S. 2004. A implantação de rotina, e seu refinamento, para a determinação de elementos terras raras em materiais geológicos por ICP-OES e ICP-MS. Aplicação ao caso dos granitóides de Piedade-Ibiúna (SP) e Cunhaporanga (PR). Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 132p.

SAYLOR, B.Z.; KAUFMAN, A.J.; GROTZINGER, J.P.; URBAN, F. 1998. A composite reference section for Terminal Proterozoic strata of Southern Namibia. *Journal of Sedimentary Research* 68: 1223-1235.

SCHOBENHAUS FILHO, C.F.; ALMEIDA CAMPOS, D.; DERZE, G.R.; ASMUS, H.E. 1981. Mapa Geológico do Brasil e da área oceânica adjacente incluindo depósitos minerais. Escala 1:2.500.000, Divisão de Geologia e Mineralogia. Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, 501 pp.

STILLE, P.; CLAUER, N. 1986. Sm-Nd isochron-age and provenance of the argillites of the Gunflint Iron Formation in Ontario, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50: 1141-1146.

TAYLOR, S.R. & McLENNAN, S.M. 1985. Rare earth elements in sedimentary rocks. In: *The Continental Crust: its composition and evolution*.

TOULKERIDIS, T.; GOLDSTEIN, S.L.; CLAUER, N.; KRÖNER, A.; LOWE, D.R. 1994. Sm-Nd dating of Fig Tree clay minerals of the Barberton greenstone belt, South Africa. *Geology* 22: 199-202.

TOULKERIDIS, T.; CLAUER, N.; CHAUDHURI, S.; GOLDSTEIN, S.L. 1998. Multimethod (K-Ar, Rb-Sr, Sm-Nd) dating of bentonite minerals from eastern United States. *Basin Research* 10: 261-270.

WALTER, M.R.; VEEVERS, J.J.; CALVER, C.R.; GORJAN, P.; HILL, A.C. 2000. Dating the 840-544 Ma Neoproterozoic interval by isotope of strontium, carbon and sulfur in seawater, and some interpretatives models. *Precambrian Research* 100: 371-433.

YOUNG, G.M. 1995. Are Neoproterozoic glacial deposits preserved on the margins of Laurentia related to the fragmentation of two supercontinents? *Geology* 23: 153-156.

ZAINE, M.F. 1991. Análise dos fósseis de parte da Faixa Paraguai (MS, MT) e seu contexto temporal e paleoambiental. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 215 p.

ANEXO I

Descrição das amostras (Nº Campo, localização)

Anexo I – Tabela de descrição das amostras

Nº de Campo	Rocha	Referência a Geográfica
Rapa-03	Dolomitos com estromatólitos c/ intercalação de margas e zonas de fosfatos (Fm. Bocaina)	Pte. sobre o Rio Paraguai, 69 Km de Corumbá
Rapa-04	Calcários com fósseis claudina (Fm. Tamengo)	Canal do Tamengo em Corumbá
Rapa-06	Dolomito (Fm. Bocaina)	Saída de Corumbá para anel viário para sul
Rapa-07	Calcário com brechas (Fm. Tamengo)	Confluência da est. de ferro com Rodanel e BR262
Rapa-14	Dolomito (Fm. Bocaina)	Est. p/ reserva indígena, 41 Km a o W da Faz. Terere
Rapa-15	Dolomito (Fm. Bocaina)	Est. para reserva indígena, 18 Km a W – Pedreira
Rapa-20A	Folhelho (Fm. Cerradinho)	Est. p/ Morraria, 30 Km a W de Bodoquena
Rapa-20B	Calcário c/ estromatólitos (Fm. Bocaina)	Est. p/ Morraria, 30 Km a W de Bodoquena
Rapa-28A	Calcarenito fino (Fm. Cerradinho)	Est. Bodoquena, antes entronc. Km 24
Rapa-28B	Folhelho com leito de siltito (Fm. Cerradinho)	Est. Bodoquena, antes entronc. Km 24
Rapa-28C	Folhelho (Fm. Cerradinho)	Est. Bodoquena, antes entronc. Km 24
Rapa-29	Calcário Negro (Fm. Tamengo)	Est. Bodoquena, Km 4 do entroncamento
Rapa-30	Dolomito (Fm. Bocaina)	Gruta do Lago Azul, W-NW de Bonito
Rapa-41	Calcário Negro (Fm. Tamengo)	Estrada p/ Serra da magria, 37 Km do entronc.
Rapa-86	Calcário Negro (Fm. Tamengo)	36 Km, leste de Caracol
Rapa-91	Calcário Negro (Fm. Tamengo)	Adiante da colônia Félix Lopes, 49-51 Km
Rapa-92	Calcário Negro (Fm. Tamengo)	6 Km da colônia Félix Lopes
Rapa-100A	Calcário cinza claro (Gr. Itapucumi)	Lado W de Cerro Paiva
Rapa-100B	Calcário cinza claro (Gr. Itapucumi)	Lado W de Cerro Paiva
Rapa-100C	Calcário cinza claro (Gr. Itapucumi)	Lado W de Cerro Paiva
Rapa-104	Calcário cinza claro (Gr. Itapucumi)	11,5 Km do entroncamento
Rapa-105	Calcário Impuro (Gr. Itapucumi)	6 Km a norte da estância Primavera
Rapa-106A	Marga Vermelha (Gr. Itapucumi)	Pedreira de calcário Vallemi
Rapa-106B	Marga Verde (Gr. Itapucumi)	Pedreira de calcário Vallemi
Rapa-106C	Marga esverdeada (Gr. Itapucumi)	Pedreira de calcário Vallemi
Rapa-106D	Marga Negra (Gr. Itapucumi)	Pedreira de calcário Vallemi
Rapa-106E	Marga avermelhada (Gr. Itapucumi)	Pedreira de calcário Vallemi
Rapa-106F	Calcário cinza escuro	Pedreira de calcário Vallemi
Rapa-107A	Dolomito fino claro (Gr. Itapucumi)	Morro Pucú – S. Lázaro
Rapa-107B	Dolomito branco (Gr. Itapucumi)	Morro Pucú – S. Lázaro
Rapa-107C	Calcário cinza (Gr. Itapucumi)	Morro Pucú – S. Lázaro
Rapa-108A	Calcarenito com ólitos (Gr. Itapucumi)	Puerto Funcière – Rio Paraguai
Rapa-108B	Calcarenito com ólitos (Gr. Itapucumi)	Puerto Funcière – Rio Paraguai
Rapa-109A	Calcário fino (Gr. Itapucumi)	9 Km ao sul da estância Primavera
Rapa-109B	Calcarenito (Gr. Itapucumi)	9 Km ao sul da estância Primavera
Rapa-109C	Marga (Gr. Itapucumi)	11 Km ao sul da estância Primavera

ANEXO II

Tabela de dados analíticos geoquímicos

Anexo II— Tabelas de dados de geoquímica elementar para carbonatos (Dolomitos e Calcários)

	Rapa-03	Rapa-04	Rapa-06	Rapa-07	Rapa-14-a	Rapa-14-b	Rapa-15	Rapa-20B	Rapa-28A	Rapa-29
	Dolomito	Calcário	Dolomito	Calcário	Dolomito	Dolomito	Dolomito	Dolomito	Dolomito	Calcário Negr.
	Corumbá	Corumbá	Corumbá	Corumbá	Bodoquena	Bodoquena	Bodoquena	Bodoquena	Bodoquena	Bodoquena
SiO ₂	4,29	0,42	32,54	<0,05	5,90	5,96	<0,05	4,20	9,28	2,04
Al ₂ O ₃	1,73	0,81	0,28	0,03	0,06	0,06	0,49	0,03	2,18	0,36
MnO	0,082	0,007	0,006	0,006	0,007	0,006	0,006	0,050	0,036	0,013
MgO	19,46	0,75	13,95	2,84	20,03	19,84	21,20	20,28	19,56	0,36
CaO	29,77	54,08	21,53	52,80	29,66	29,57	31,61	29,95	26,34	53,34
Na ₂ O	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,04
K ₂ O	0,66	0,07	<0,01	0,01	<0,01	0,00	<0,01	0,01	0,85	0,06
TiO ₂	0,117	0,019	0,006	0,006	0,008	0,010	0,008	0,004	0,121	0,025
P ₂ O ₅	0,055	0,027	0,019	0,023	0,059	0,059	0,059	0,034	0,053	0,041
Fe ₂ O ₃	1,05	0,17	0,16	0,05	0,09	0,09	0,06	0,20	1,18	0,40
Ba	45 / 54,2	<17 / 10,8	<17	<17	<17	<17	<17	<17	128	<17 / 10,3
Ce	25 / 14,4	<18 / 6,99	39	<18	21	<18	<18	18	27	35 / 2,33
Cl	<15	33	<15	<15	390	383	118	<15	<15	<15
Co	5	16	<3	4	13	16	6	3	4	3
Cr	10	85	4	5	6	2	24	<2	<2	4
Cu	4	16	<2	6	2	4	6	5	32	3
F	929	521	647	312	593	138	259	429	534	1425
Ga	4	<2	2	<2	2	<2	<2	<2	6	3 /
La	<14 / 8,31	17 / 3,07	<14	15	<14	<14	<14	<14	<14	<14 / 1,26
Nb	4 / 2,15	3 / 0,36	<2	5	3	3	3	3	3	2 / 0,22
Nd	<22 / 7,67	<22 / 3,05	<22	<22	<22	<22	<22	<22	22	<22 / 1,15
Ni	9	14	--	--	1	<2	5	<2	6	<2
Pb	9 / 7,02	5 / 1,41	<5	<5	6	7	<5	<5	<5	10 / 1,97
Rb	26 / 23,4	2 / 1,87	6	3	2	2	<2	2	25	5 / 1,76
S	<100	<100	680	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Sc	32	41	29	59	27	27	30	27	23	53
Sr	69	28	3108	91	42	42	28	62	59	3004
Th	3 / 1,89	36 / 0,46	<3	10	<3	<3	<3	<3	4	19 / 0,31
U	<3 / 1,35	<3 / 0,61	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3 / 0,37
V	19	<3	5	4	<3	4	<3	4	21	4
Y	7 / 6,31	<2 / 3,77	6	3	2	2	2	2	11	4 / 1,74
Ho	0,23	0,17	--	--	--	--	--	--	--	0,05
Zn	16	7	<2	2	2	2	<2	7	16	4
Zr	31 / 22,4	11 / 3,51	11	13	13	13	10	11	34	10 / 4,90
Mn/Sr	11,9	2,5	0,02	0,65	1,66	1,66	2,14	8,06	6,10	0,04
Fe/Sr	152,2	60,7	0,51	5,49	21,42	21,42	21,43	32,25	200	1,33

* As amostras que apresentam dois valores para uma mesma coluna são as que também foram analisadas pelo método ICP-MS. O segundo número é o valor do ICP-MS.

Anexo II (cont.) - Tabela de dados de geoquímica elementar para carbonatos (Dolomitos e Calcários)

	Rapa-30	Rapa-41	Rapa-86	Rapa-91	Rapa-92-a	Rapa-92-b	Rapa-100A	Rapa-100B	Rapa-100C	Rapa-104
	Dolomito	Calcário	Calcário	Calcário Negr.	Calcário	Calcário	Calcário	Calcário	Calcário imp.	Calcário imp.
	Bodoquena	Bodoquena	Félix Lopes	Félix Lopes	Félix Lopes	Félix Lopes	Cerro Paiva	Cerro Paiva	Cerro Paiva	Vallemi
SiO ₂	3,98	0,09	2,36	2,69	3,16	2,85	2,29	2,05	5,99	10,53
Al ₂ O ₃	0,17	0,11	0,38	1,23	0,11	0,11	0,35	0,53	1,00	0,34
MnO	0,006	0,003	0,009	0,018	0,060	0,061	0,024	0,059	0,069	0,067
MgO	20,70	0,55	3,96	0,64	0,54	0,56	0,35	0,25	0,26	0,46
CaO	29,96	54,66	49,36	52,38	53,38	53,38	53,65	53,56	49,73	48,05
Na ₂ O	<0,02	<0,02	0,03	0,13	<0,02	<0,02	<0,02	0,05	<0,02	<0,02
K ₂ O	0,05	0,03	0,05	0,12	0,03	0,03	0,11	0,35	0,29	0,09
TiO ₂	0,011	0,013	0,031	0,043	0,014	0,019	0,028	0,030	0,076	0,025
P ₂ O ₅	0,102	0,009	0,014	0,028	0,012	0,009	0,041	0,023	0,039	0,022
Fe ₂ O ₃	0,14	0,08	0,25	0,34	0,09	0,09	0,24	0,22	1,31	0,53
Ba	31	<17	<17	20 / 19,4	<17	<17	<17	25 / 25,4	36	<17
Ce	22	<18	32	<18 / 5,64	<18	25	20	36 / 4,53	43	22
Cl	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	52	<15	<15
Co	3	3	5	<3	<3	<3	3	<3	<3	11
Cr	13	<2	<2	3	<2	<2	<2	<2	3	4
Cu	4	<2	3	2	9	8	<2	4	6	<2
F	92	1933	292	658	822	972	1320	2179	595	1148
Ga	2	2	2	2	2	2	4	2	3	3
La	<14	<14	<14	<14 / 2,84	<14	<14	<14	14 / 2,41	20	<14
Nb	3	<2	4	2 / 9,90	3	3	4	4 / 0,44	3	3
Nd	<22	<22	<22	<22 / 2,51	<22	<22	<22	27 / 1,97	<22	<22
Ni	3	<2	<2	2	<2	<2	<2	<2	5	<2
Pb	<5	7	<5	5 / 0,62	5	<5	7	120 / 123	15	<5
Rb	3	6	5	10 / 5,32	5	4	8	15 / 12,6	20	8
S	<100	<100	720	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Sc	31	62	54	54	52	58	57	59	55	45
Sr	35	3761	655	3558	2236	2246	2025	1185	1833	1833
Th	<3	22	10	22 / 0,59	16	18	19	8 / 0,33	17	14
U	<3	<3	<3	<3 / 0,79	<3	<3	<3	<3 / 0,36	<3	<3
V	5	<3	8	14	5	5	9	5	21	5
Y	2	2	5	6 / 3,12	3	3	4	4 / 2,17	11	4
Ho	---	---	---	0,10	---	---	---	0,06	---	---
Zn	2	<2	17	6	4	5	3	18	17	3
Zr	11	6	15	16 / 10,8	5	5	11	16 / 5,76	25	8
Mn/Sr	1,71	0,008	0,14	0,05	0,27	0,27	0,12	0,50	0,38	0,36
Fe/Sr	40	0,21	3,82	0,95	0,40	0,40	1,19	1,86	7,15	2,89

* As amostras que apresentam dois valores para uma mesma coluna são as que também foram analisadas pelo método ICP-MS. O segundo número é o valor do ICP-MS.

Anexo II (cont.) - Tabela de dados de geoquímica elementar de carbonatos (Dolomitos e Calcários)

	Rapa-105-a	Rapa-105-b	Rapa-106F	Rapa-107A-a	Rapa-107A-b	Rapa-107B	Rapa-107C	Rapa-108A	Rapa-108B
	Calcário imp.	Calcário imp.	Calcário	Calcário	Calcário	Calcário	Calcário	Calcário	Calcário
	Vallemi	Vallemi	Vallemi	Vallemi	Vallemi	Vallemi	Vallemi	Vallemi	Vallemi
SiO ₂	8,59	7,52	0,20	0,25	2,19	1,63	2,77	3,02	0,43
Al ₂ O ₃	1,34	1,54	0,06	0,08	0,13	0,48	0,04	0,54	0,23
MnO	0,056	0,057	0,003	0,008	0,008	0,009	0,007	0,039	0,021
MgO	0,48	0,59	0,40	2,15	2,00	2,17	0,41	0,34	0,22
CaO	47,61	48,62	54,57	53,32	52,66	52,17	53,94	52,47	54,52
Na ₂ O	0,01	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	<0,02
K ₂ O	0,38	3,12	0,01	0,01	0,01	0,07	0,01	0,13	0,06
TiO ₂	0,091	0,702	0,011	0,011	0,013	0,037	0,013	0,040	0,019
P ₂ O ₅	0,046	0,160	0,051	0,064	0,062	0,077	0,053	0,056	0,055
Fe ₂ O ₃	0,94	4,98	0,06	0,08	0,08	0,21	0,06	0,69	0,18
Ba	142 / 761	140	<17	<17	<17	<17 / 7,74	67	523 / 458	110
Ce	68 / 13,3	52	21	25	<18	<18 / 3,53	26	27 / 5,13	39
Cl	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Co	25	26	<3	<3	3	4	<3	3	<3
Cr	39	40	5	<2	<2	2	<2	<2	<2
Cu	24	24	<2	5	4	2	7	4	<2
F	1945	2403	1414	565	668	614	952	745	1153
Ga	13	12	2	<2	2	<2	2	3	3
La	24 / 7,58	25	<14	<14	<14	<14 / 1,66	<14	17 / 3,01	<14
Nb	8 / 1,94	7	2	4	4	4 / 0,70	4	3 / 1,22	<2
Nd	22 / 571	23	<22	<22	<22	<22 / 1,61	<22	<22 / 2,38	<22
Ni	21	19	<2	<2	<2	2	<2	3	<2
Pb	10 / 4,50	11	5	<5	5	<5 / 1,62	5	5 / 2,09	5
Rb	68 / 19,5	67	4	4	4	4 / 2,65	3	9	7
S	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Sc	43	43	61	58	57	58	58	56	56
Sr	747	749	3746	451	448	410	1105	1602	3794
Th	28 / 1,29	29	21	12	10	11 / 0,48	13	15 / 0,52	22
U	<3 / 0,72	<3	<3	<3	<3	<3 / 0,09	<3	<3 / 1,39	<3
V	57	68	<3	5	5	<3	<3	14	6
Y	15 / 6,53	16	3	5	5	4 / 1,98	5	6 / 3,29	4
Ho	0,19	0,19	---	---	---	0,06	---	0,09	---
Zn	50	51	2	2	4	5	3	14	3
Zr	101 / 24,4	101	4	12	11	21 / 9,28	9	15 / 8,09	9
Mn/Sr	0,74	0,74	0,008	0,18	0,18	0,22	0,06	0,24	0,05
Fe/Sr	12,58	66,49	0,16	1,77	1,77	5,12	0,54	4,30	0,47

* As amostras que apresentam dois valores para uma mesma coluna são as que também foram analisadas pelo método ICP-MS. O segundo número é o valor do ICP-MS.

Anexo II (cont.) - Tabela de dados de geoquímica elementar para carbonatos (Dolomitos e Calcários)

	Rapa-109A-a		Rapa-109A-b		Rapa-109B		Rapa-109C	
	Calcário	Vallemi	Calcário	Vallemi	Calcário	Vallemi	Calcário Imp.	Vallemi
SiO ₂	1,69	1,67	1,67	1,35	1,35	1,35	29,71	29,71
Al ₂ O ₃	0,27	0,28	0,28	0,15	0,15	0,15	2,92	2,92
MnO	0,033	0,034	0,034	0,033	0,033	0,033	0,258	0,258
MgO	0,42	0,42	0,42	0,47	0,47	0,47	0,66	0,66
CaO	53,73	54,04	54,04	54,13	54,13	54,13	34,67	34,67
Na ₂ O	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
K ₂ O	0,10	0,10	0,10	0,05	0,05	0,05	1,08	1,08
TiO ₂	0,022	0,022	0,022	0,012	0,012	0,012	0,070	0,070
P ₂ O ₅	0,035	0,034	0,034	0,038	0,038	0,038	0,035	0,035
Fe ₂ O ₃	0,28	0,28	0,28	0,19	0,19	0,19	1,12	1,12
Ba	<17	<17	<17	<17	<17	<17	40	40
Ce	31	28	28	27	27	27	80	80
Cl	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Co	3	<3	<3	5	5	5	8	8
Cr	3	4	4	3	3	3	<2	<2
Cu	3	4	4	<2	<2	<2	6	6
F	380	781	781	815	815	815	1101	1101
Ga	4	2	2	2	2	2	5	5
La	<14	<14	<14	<14	<14	<14	44	44
Nb	4	4	4	2	2	2	2	2
Nd	<22	<22	<22	<22	<22	<22	32	32
Ni	2	2	2	<2	<2	<2	5	5
Pb	<5	5	5	<5	<5	<5	17	17
Rb	9	8	8	6	6	6	85	85
S	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Sc	55	58	58	56	56	56	32	32
Sr	1802	1798	1798	2863	2863	2863	204	204
Th	17	18	18	20	20	20	13	13
U	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
V	5	7	7	4	4	4	13	13
Y	4	4	4	4	4	4	60	60
Ho	---	---	---	---	---	---	---	---
Zn	3	3	3	2	2	2	40	40
Zr	9	11	11	8	8	8	35	35
Mn/Sr	0,18	0,18	0,18	0,11	0,11	0,11	12,64	12,64
Fe/Sr	1,55	1,55	1,55	0,66	0,66	0,66	54,9	54,9

* As amostras que apresentam dois valores para uma mesma coluna são as que também foram analisadas pelo método ICP-MS. O segundo número é o valor do ICP-MS.

Anexo II - Tabela de dados de geoquímica elementar para folhelhos e margas

	Rapa-20 ^A	Rapa-28B-a	Rapa-28B-b	Rapa-28C	Rapa-106A	Rapa-106B	Rapa-106C	Rapa-106D	Rapa-106E
	Folhelho	Marga	Marga	Folhelho	Marga	Marga	Marga	Marga	Marga
	Bodoquena	Bodoquena	Bodoquena	Bodoquena	Vallemi	Vallemi	Vallemi	Vallemi	Vallemi
SiO ₂	55,56	32,26	32,26	28,36	54,20	44,47	31,97	45,54	60,94
Al ₂ O ₃	17,37	11,79	11,79	9,89	11,58	10,27	7,42	9,46	11,97
MnO	0,085	0,119	0,119	0,088	0,038	0,079	0,041	0,047	0,026
MgO	3,67	1,44	1,44	1,34	1,12	2,85	1,78	4,18	1,92
CaO	2,56	23,93	23,93	28,39	11,90	17,88	28,49	16,12	7,33
Na ₂ O	0,46	0,06	0,06	0,08	<0,02	1,77	0,82	1,29	1,50
K ₂ O	5,14	3,45	3,45	2,87	3,12	2,29	1,90	2,39	3,34
TiO ₂	0,906	0,550	0,550	0,476	0,702	0,510	0,358	0,495	0,618
P ₂ O ₅	0,132	0,106	0,106	0,088	0,160	0,146	0,130	0,120	0,182
Fe ₂ O ₃	7,44	5,21	5,21	4,22	4,98	3,70	2,58	3,59	4,02
Ba	779 / 668	455 / 387	466 / 387	387	219 / 203	226	689	323	270
Ce	109 / 103	73 / 82,4	82 / 82,4	80	48 / 59,8	72	35	68	51
Cl	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Co	25	16	13	13	11	12	<3	14	17
Cr	49	22	26	18	45	44	4	42	46
Cu	30	5	5	5	107	15	6	15	14
F	806	1062	1296	589	1872	1912	713	1729	1599
Ga	23	17	17	14	17	16	3	14	17
La	52 / 41,7	46 / 42,5	50 / 42,5	51	47 / 39,9	24	18	24	35
Nb	11 / 14,1	9 / 8,91	9 / 8,91	8	9 / 11,8	9	4	9	14
Nd	54 / 44	35 / 38,9	32 / 38,9	<22	44 / 41,3	25	<22	<22	39
Ni	45	25	25	22	13	22	2	19	22
Pb	10 / 14,8	11 / 11,6	14 / 11,6	11	6 / 6,79	17	8	10	10
Rb	148 / 82,8	100 / 94,5	100 / 94,5	84	117 / 127	78	22	85	121
S	<100	<100	<100	<100	<100	2076	248	7827	<100
Sc	18	30	28	36	18	25	35	20	12
Sr	41	19	20	20	73	533	2166	567	218
Th	23 / 15,9	22 / 12,9	22 / 12,9	21	15 / 11,3	16	4	14	13
U	<3 / 2,97	4 / 1,44	<3 / 1,44	3	<3 / 2,20	<3	<3	<3	<3
V	148	50	52	40	111	69	13	62	61
Y	55 / 44,4	42 / 38,1	42 / 38,1	39	46 / 49,7	23	8	18	21
Ho	1,70	1,46	1,46	---	1,77	---	---	---	---
Zn	103	58	61	48	59	63	8	61	63
Zr	221 / 158	129 / 92,9	129 / 92,9	119	165 / 142	164	26	159	178
Mn/Sr	20,73	62,6	62,6	44	5,20	1,48	0,19	0,83	1,19
Fe/Sr	1814	2742	2742	2110	682	69,4	11,91	63,31	184,4

* As amostras que apresentam dois valores para uma mesma coluna são as que também foram analisadas pelo método ICP-MS. O segundo número é o valor do ICP.

ANEXO III

Prancha de fotos

PRANCHA 1



Foto 1. Dolomito com estromatólitos da Formação Bocaina (Rapa-03).

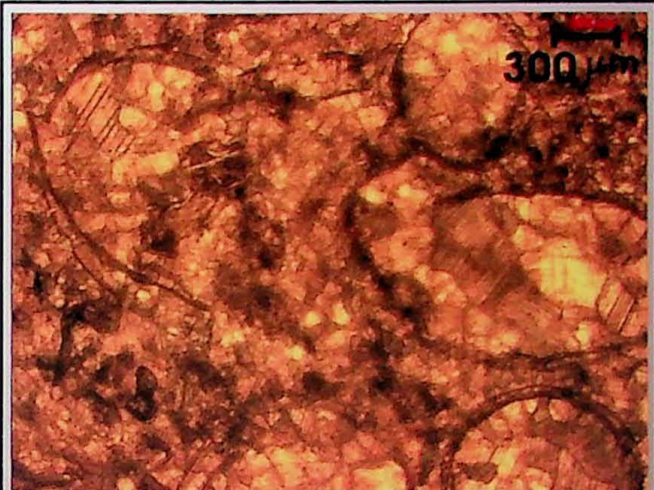


Foto 2. Calcário com Cloudina da Formação Tamingo (Rapa-04).

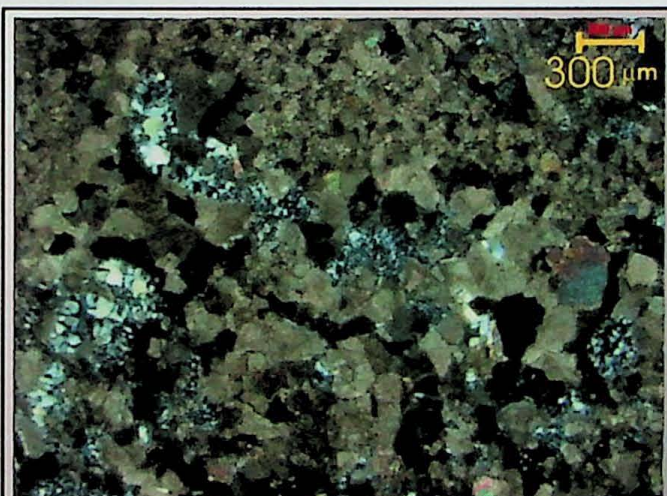


Foto 3. Dolomito da Formação Bocaina (Rapa-6) Imagem obtida com polarizadores cruzados

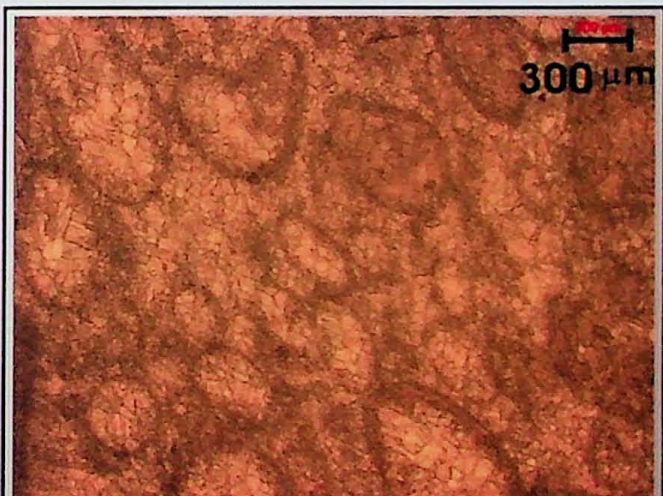


Foto 4. Calcário cinza escuro do Grupo Itapucumi (Rapa-106F)

PRANCHA 2



Foto 5. Sedimento margoso do Grupo Itapucumi (Rapa-106A)



Foto 6. Marga esverdeada do Grupo Itapucumi (Rapa-106B)

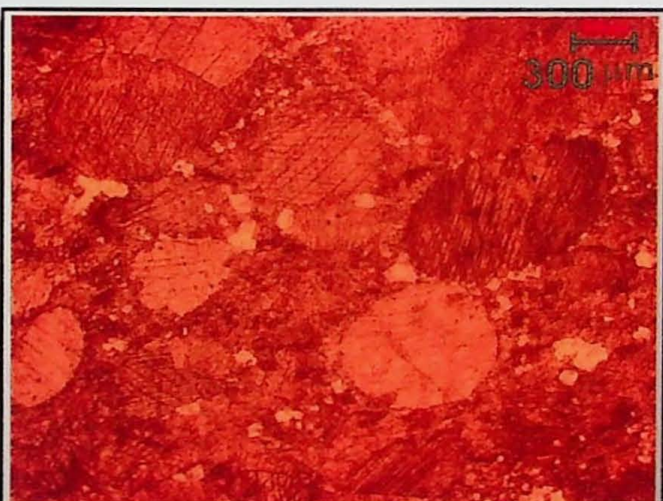


Foto 7. Marga pertencente ao Grupo Itapucumi (Rapa-106C)

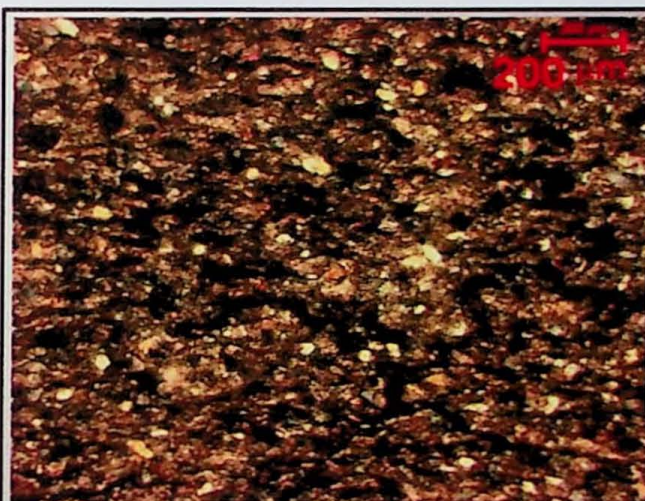


Foto 8. Marga avermelhada com matéria orgânica do Grupo Itapucumi (Rapa-106E)



Foto 9. Folhelho margoso da Formação Cerradinho (Rapa-20A)

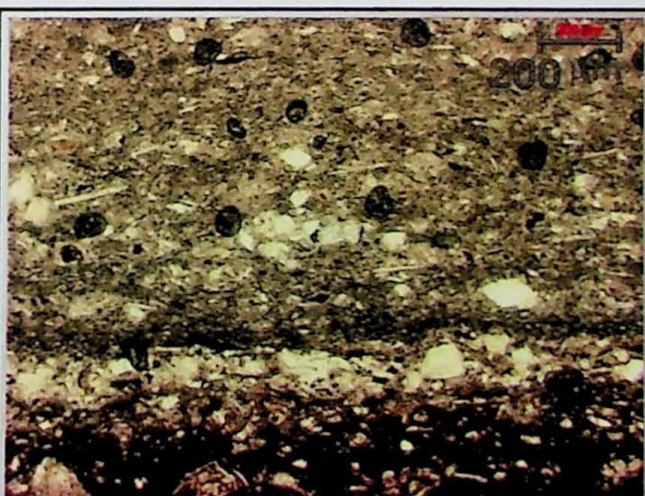


Foto 10. Calcilito fino da Formação Cerradinho (Rapa-28B)

ANEXO IV

Procedimento analítico: ICP-MS (rotina)

PROCEDIMENTO ANALÍTICO: ICP-MS

1. Dissolução do Material

Este procedimento visa descrever de maneira sucinta as etapas necessárias para ataque de amostras de rochas e minerais utilizando ácido nítrico e fluorídrico em sistema fechado. O aquecimento da amostra é efetuado através de forno de microondas. É descrito também a eliminação do ácido fluorídrico em sistema à vácuo utilizando-se o forno de microondas.

a. Reagentes

HF 48% (grau analítico Merck e destilado sub-boiling)
HNO₃ 65% (grau analítico Merck e destilado sub-boiling)
Água deionizada Milli-Q (18 Mohms)

b. Equipamentos

- a) Forno de Microondas da marca CEM mod. MDS 2100 contendo bandeja com 12 bombas para média pressão.
- b) Balança analítica Micronal mod. AG 245
- c) Deionizador Milli-Q plus

1.1 Procedimento

Os procedimentos a seguir descritos são efetuados em materiais previamente limpos e descontaminados, utilizando-se ácido nítrico 10% por 24 horas e água deionizada.

1.1.2. Ataque ácido das amostras

- 1) Pesar 0,10000g do material pulverizado com granulometria menor que 200# um funil especial de pesagem para dentro dos tubos de 100mL, em PFA (polifluoralcoxi), das bombas do forno de microondas.
- 2) Adicionar, pelas paredes do tubo que contém a amostra, 5 mL de água deionizada e agitar formando uma suspensão.
- 3) Adicionar, novamente pelas paredes, 10 mL de HNO₃ 65%. Agitar suavemente.
- 4) Adicionar 5 mL de HF 48% da mesma forma que anteriormente.
- 5) Fechar os tubos e colocar a sonda de pressão no vaso que será monitorado. Seguir o programa "Rochas básicas" no forno de microondas.
- 6) Após terminado o tempo do programa, deixar o material esfriar totalmente no forno (acompanhar o abaixamento da pressão pelo visor até chegar a 0 psi). Fechar a válvula de segurança e desconectar a sonda de pressão. Retirar o carrossel com os tubos e deixar esfriar até atingir a temperatura ambiente. Após isso será possível abrir com segurança as bombas de pressão para verificar se as amostras foram totalmente atacadas.
- 7) Se as amostras se apresentarem com pontos escuros ainda não atacados, repetir o programa "Rochas básicas" por mais uma vez.
- 8) Caso não se observe pontos escuros na solução levar as amostras para a eliminação do HF em sistema fechado.

1.1.3. Eliminação de HF em sistema à vácuo (Microvap).

- 1) Transferir os tubos do sistema de ataque ácido para a bandeja própria do sistema microvap (forno de microondas).
- 2) Colocar as tampas especiais e conectar o carrossel ao sistema de vácuo.
- 3) Ligar a bomba de vácuo e seguir o programa "Secagem" do menu do forno de microondas. Repetir o programa, se necessário, até secagem do material.
- 4) Após secagem, retirar o carrossel com os tubos, esfriar e adicionar em cada tubo 5 mL de HNO_3 65% e 5 mL de água deionizada. Seguir novamente o programa "Secagem" até total secagem do material. Deixar esfriar por 15 minutos.
- 5) Adicionar 10 mL de HNO_3 1:1 e seguir o programa "Dissolução". Quando terminado, deixar esfriar e com cuidado transferir todo o material de dentro dos tubos e aquele aderido às tampas para dentro do bequer de PFA, utilizando água deionizada. Observar se não existe material precipitado. Aquecer até fervura na chapa elétrica. Esfriar e verificar se a solução está límpida.
- 6) Transferir quantitativamente toda a solução para frasco plástico de polietileno, previamente limpo e descontaminado, e adicionar água deionizada até atingir o peso de 100 g.

1.1.4. DADOS DOS PROGRAMAS UTILIZADOS

1) Programa "Rochas básicas"

Este programa é utilizado para ataque ácido de amostras de rochas e minerais. Ele é composto de 3 etapas. Deverá ser usado para carrossel com 12 tubos.

Condições	1º Estágio	2º Estágio	3º Estágio
Potência	50%	55%	65%
Pressão	70Psi	85 Psi	100psi
Tempo	30 min.	30 min.	30 min.
TAP	15 min.	30 min.	30 min.
FAN	100%	100%	100%

2) Programa "Secagem"

Este programa é utilizado para eliminação do HF até secagem total do material.

Condições	1º estágio	2º estágio	3º estágio	4º estágio	5º estágio
Potência	20%	35%	35%	30%	20%
Pressão	20Psi	20Psi	20Psi	20 Psi	20 Psi
Tempo	60 min.	60 min.	60 min.	30 min.	60 min.
TAP	30min	30 min.	30 min.	30 min.	30 min.
FAN	100%	100%	100%	100%	100 %

3) Programa "Secagem 2"

Este programa é utilizado para dissolver o material seco na etapa anterior.

Condições	1º estágio	2º estágio
Potência	35%	20%
Pressão	20Psi	20Psi
Tempo	30min	15 min.
TAP	10min	10 min.
FAN	100%	100%

1.1.5. Referências Bibliográficas

Manual de Aplicações da CEM para forno de microondas modelo MDS-2100

2. Determinação dos elementos no ICP-MS

As amostras após serem dissolvidas, juntamente com um conjunto de 07 padrões geológicos, a saber: BE-N (basalto-CNRS), DR-N (diorito-CNRS), OU-1 (lava vulcânica-IAG), OU-2 (dolerito-IAG), JA-1 (andesito-GSJ), e 01 branco para levantamento da curva de calibração; BR (basalto-CNRS) para controle de drift instrumental e BHVO-2 (basalto-USGS) para controle de qualidade analítica (verificação da exatidão dos resultados), são encaminhados para a leitura por ICP-MS, em equipamento modelo ELAN 6100 DRC da Perkin Elmer/Sciex.

As amostras são analisadas para os elementos e massas atômicas citadas abaixo na tabela 1.

Tabela 1: Elementos e massas atômicas usadas na determinação de rochas básicas

Elemento	Massa atômica (u.m.a)
Rb	85
Y	89
Zr	90
Nb	93
Cs	133
Ba	135
La	139
Ce	140
Pr	141
Nd	143
Sm	147
Eu	151
Gd	157
Tb	159
Dy	161
Ho	165
Er	166
Tm	169
Yb	173
Lu	175
Hf	179
Ta	181
Pb	Média(204,206,207,208)
Th	232
U	238

Os principais dados avaliados na otimização do equipamento são as intensidades dos elementos muito leves (Mg), baixa relação m/z (24), até elementos pesados como o Urânio (m/z 238,1). São avaliados também os dados de intensidade nas massas 8,5 e 220 que representam os pontos de branco no espectro, pois não possuem nenhum elemento nesses intervalos, além da relação de íons óxido e íons bivalentes que devem ser mantidos abaixo de 3% para obter-se bons resultados analíticos, principalmente na análise de ETRs. Na tabela 2 são apresentadas as condições limites para uma boa otimização do equipamento (manual PerkinElmer/Sciex, 2000).

Tabela 2: Condições limites para otimização do ELAN 6100 DRC.

Sensitividade	
Mg	> 6000 cps /1 ppb
In	> 30000 cps /1 ppb
U	> 20000 cps /1 ppb
Linha base (Background)	
220	< 2 cps
8,5	< 2 cps
Íons duplamente carregados e íons óxidos	
Ba ⁺⁺ / Ba ⁺	< 3%
CeO ⁺ /Ce ⁺	< 3%

Após a leitura são corrigidos, em planilha eletrônica do tipo “excel”, as intensidades das amostras e padrões, levando-se em consideração a variação do sinal para o material de referência BR e também para o branco (ver Janasi et al., 1995). São corrigidas também as interferências de óxidos e hidróxidos de bário e ETR leves sobre os elementos terras raras médias e pesadas, tabela 3. Após esses cálculos são determinadas as concentrações das amostras a partir de curvas de calibração com coeficiente de correlação no mínimo de 0,9998. São verificados os controles de qualidade (desvio padrão entre 2 leituras das amostras e a exatidão dos controles de qualidade – materiais de referência BHVO-2 e BR).

Tabela 3: Interferências corrigidas

Interferentes	Interferido
¹³⁵ Ba ¹⁶ O	¹⁵¹ Eu
¹⁴⁰ Ce ¹⁶ OH, ¹³⁹ La ¹⁸ O, ¹⁴¹ Pr ¹⁶ O	¹⁵⁷ Gd
¹⁴² Ce ¹⁶ OH, ¹⁴³ Nd ¹⁶ O, ¹⁴¹ Pr ¹⁷ OH	¹⁵⁹ Tb
¹⁴⁵ Nd ¹⁶ O	¹⁶¹ Dy
¹⁴⁸ Nd ¹⁶ OH, ¹⁴⁹ Sm ¹⁶ O	¹⁶⁵ Ho
¹⁵⁰ Nd ¹⁶ O, ¹⁵⁰ Sm ¹⁶ O	¹⁶⁶ Er
¹⁵³ Eu ¹⁶ O, ¹⁵² Sm ¹⁶ OH	¹⁶⁹ Tm
¹⁵⁷ Gd ¹⁶ O	¹⁷³ Yb
¹⁵⁸ Gd ¹⁶ OH	¹⁷⁵ Lu

Referencias bibliográficas

- Janasi, V.A.; Andrade, S.; Ulbrich, H.H.G.J. – 1995 - A correção de drift instrumental em ICP-AES com espectrômetro seqüencial e a análise de elementos maiores, menores e traços em rochas. Bol. IG-USP, Ser. Cient., v. 26, 45-58.
- Navarro, M. S. - 2004 – A implantação de rotina, e seu refinamento, para a determinação de elementos terras raras em materiais geológicos por ICP-OES e ICP-MS. Aplicação ao caso dos granitóides de Piedade-Ibiúna (SP) e Cunhaporanga (PR). Dissertação de Mestrado junto ao Instituto de Geociências – USP, 132p.

