

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**PETROGRAFIA, GEOQUÍMICA E GÊNESE DAS ROCHAS  
FOSFÁTICAS DO GRUPO CORUMBÁ (EDIACARANO)**

**Gabriella Talamo Fontaneta**

**Orientador: Prof. Dr. Paulo César Boggiani**

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF/08/26)

SÃO PAULO  
2008

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS



**PETROGRAFIA, GEOQUÍMICA E GÊNESE DAS ROCHAS FOSFÁTICAS DO GRUPO  
CORUMBÁ (EDIACARANO)**

**Gabriella Talamo Fontaneta**

Orientador: Paulo César Boggiani

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF – 2008/26)**

**DEDALUS - Acervo - IGC**



30900025602

SÃO PAULO  
2008



TF  
F679  
GT.0



RESEARCH (BIOLOGICAL) AND PLANT QUARANTINE  
U. S. DEPT. OF AGRICULTURE

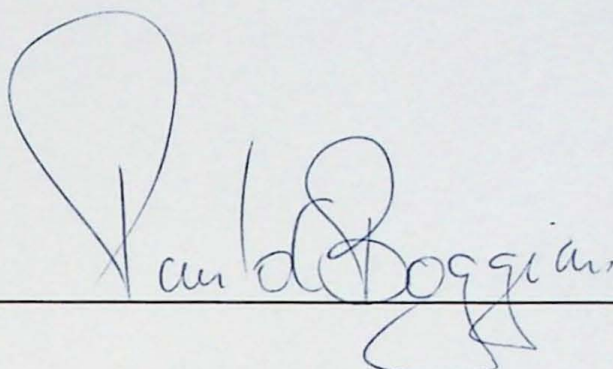
PLANT QUARANTINE

U. S. DEPT. OF AGRICULTURE

PLANT QUARANTINE  
U. S. DEPT. OF AGRICULTURE

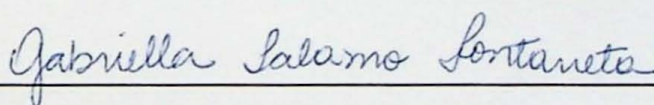
PLANT QUARANTINE  
U. S. DEPT. OF AGRICULTURE

De acordo:



---

Paulo César Boggiani



---

Gabriella Talamo Fontaneta



Quando chegar a hora de ir para casa,  
E não estiver lá, porque já se foi embora,  
Faltará um pedaço da vida, mas não quem nela  
Se viveu a certeza de que tudo passou de bem.  
Que não sei.

Conhecer as mães e os filhos,  
O amor das mães e dos filhos,  
É sempre uma boa coisa, porque  
É sempre uma boa coisa, porque  
É sempre uma boa coisa, porque  
É sempre uma boa coisa, porque

Quando chegar a hora

*Dedico esse trabalho a minha família amada  
e ao meu querido Emiliano. Amo vocês incondicionalmente.*

*Ando devagar porque já tive pressa  
E levo esse sorriso porque já chorei demais  
Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe  
Só levo a certeza de que muito pouco eu sei  
Ou nada sei*

*Conhecer as manhas e as manhãs,  
O sabor das massas e das maçãs,  
É preciso amor pra poder pulsar,  
É preciso paz pra poder sorrir,  
É preciso a chuva para florir*

(Renato Teixeira)



## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	1
Resumo .....	2
Abstract .....	2
1. INTRODUÇÃO.....	3
2. OBJETIVOS.....	4
3. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1 Ciclo do Fósforo e geração de sedimentos fosfáticos .....	4
3.2 Elementos terras raras em fosforitos .....	5
3.3 Gênese de fosforitos.....	9
4. CONTEXTO GEOLÓGICO .....	12
4.1 O Grupo Corumbá .....	12
4.2 Localização da área de estudo .....	14
5. TRABALHOS PRÉVIOS .....	15
5.1 Histórico do conhecimento da ocorrência de fosfato do Grupo Corumbá.....	15
5.2 Fácies da Formação Bocaina .....	16
6. MATERIAIS E MÉTODOS .....	17
7. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	18
8. RESULTADOS OBTIDOS.....	19
8.1 Fácies Sedimentares individualizadas na Fazenda Ressaca.....	19
8.1.1 Seção estratigráfica da Fazenda Ressaca.....	19
8.1.2 Descrição e interpretação das fácies sedimentares.....	21
8.2 Geoquímica .....	39
8.2.1 Elementos maiores, menores e traços para os dolomitos.....	39
8.2.2 Elementos maiores, menores e traços para os fosforitos.....	40
8.2.3 Elementos terras raras para fosforitos .....	41
8.3 Isótopos Estáveis.....	41
9. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS.....	43
9.1 Dados geoquímicos .....	43
9.1.1 Dolomitos x Fosforitos .....	43
9.1.2 Análises químicas dos fosforitos.....	44
9.1.3 Elementos terras e interpretações genéticas para os fosforitos da Fazenda Ressaca.....	46
9.2 Isótopos Estáveis.....	49
9.2.1 Isótopos de Carbono e interpretações paleoambientais .....	49
9.2.2 Interpretação dos dados isotópicos de oxigênio .....	50
9.3 Gênese dos fosforitos da Fazenda Ressaca.....	52
10. CONCLUSÕES.....	54
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	55
ANEXOS .....	60



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.2.1 – Representação esquemática do modelo paleo-oceanográfico para explicação da gênese do reservatório de fósforo dissolvido, enriquecimento de $^{12}\text{C}$ e Ce em águas anóxicas abaixo da linha redox em bacias oceânicas estratificadas no fim do Proterozóico.....	8
Figura 4.1.1 – Mapa geológico esquemático da Serra da Bodoquena (modificado de Boggiani e Alvarenga, 2004).....	13
Figura 4.2.1 – Mapa de localização da área de estudo e infraestrutura logística da região (modificado de Justo, 2000).....	14
Figura 5.1.1 – Esquema do modelo genético proposto para a ocorrência de rocha fosfática da Formação Bocaina do Grupo Corumbá (modificado de Boggiani, 1990).....	16
Figura 8.1.1 – Aspecto geomorfológico da ocorrência da Fazenda Ressaca, onde as camadas mergulham para leste (direita da fotografia). ....	19
Figura 8.1.2 – Coluna estratigráfica da Fazenda Ressaca.....	20
Figura 8.1.3 - Processo de dolomitização, observar romboedros perfeitos de dolomita (amostra FR-02). ....	22
Figura 8.1.4 - Núcleo de oóids preenchidos com sílica e carbonato (amostra FR-12). Nicóis paralelos (à esquerda) e nicóis cruzados (à direita). ....	22
Figura 8.1.5 - Fácies Bllhd, à esquerda: estromatólitos em dolomitos, à direita: possíveis microfitólitos (seção delgada). ....	23
Figura 8.1.6 - Porção na qual a dolomitização teria sido mais intensa (amostra FR-05), .... à esquerda nicóis paralelos e à direita nicóis cruzados. ....	24
Figura 8.1.7 - Aspecto geral da fácies de Mmd, observar micrítica homogênea e maciça. .	25
Figura 8.1.8 – Fácies Bshd, estromatólito bulboso com oncólitos. ....	26
Figura 8.1.9 - Estruturas circulares interpretadas como oóids. Nicóis paralelos (à esquerda) e nicóis cruzados (à direita). Notar a substituição de carbonato por sílica no núcleo dos oóids, fácies Bshd (amostra FR-10).....	26
Figura 8.1.10 - À esquerda: aspecto da fácies God, notar alta densidade de oóids recristalizados e presença de intraclastos pretos, à direita: ooid, ou possível oncóide com tamanho superior, notar a dupla membrana preservada na recristalização (amostra FR-19). ....	28
Figura 8.1.11 - Textura <i>grapestone</i> , fácies de God (amostra FR-19). ....	28
Figura 8.1.12 – Fosforito da Fazenda Ressaca .....	30
Figura 8.1.13 – Partículas fosfáticas alongadas (à esquerda), detalhe da partícula com incipiente laminação finamente crenulada (à direita).....	31
Figura 8.1.14 – Poro originário da dissolução do núcleo do grão, preenchido por apatita euédrica (à esquerda) porosidade tipo fenestral preenchida por argilo-minerais (à direita).....	31



Figura 8.1.15 – Sílica autigênica encontrados no fosforito da Fazenda Ressaca (imagem obtida por MEV).....	31
Figura 8.1.16 – Aspecto do fosfolutito com veios preenchidos por calcedônia (nicóis paralelos à esquerda e nicóis cruzados à direita).....	32
Figura 8.1.17 - Estruturas globulares, de formas esféricas, com 40 µm de diâmetro, estruturadas por arranjo de cristais euhedrais hexagonais com tamanhos por volta de 2 µm (imagens obtidas por MEV, a direita detalhe da esquerda). ....	33
Figura 8.1.18 – Filamentos de possíveis estruturas fossilíferas. À direita, detalhe da esquerda (imagens obtidas por MEV). ....	33
Figura 8.1.19 - As imagens obtidas por MEV mostram possíveis estruturas fossilíferas encontradas no fosforito da Fazenda Ressaca. ....	33
Figura 8.1.20 - Possível estrutura fossilífera encontradas no fosforito da Fazenda Ressaca partida ao meio, destacando arranjo poligonal da parede interna (imagem obtida por MEV).....	34
Figura 8.1.21 – Aspecto alongado do fosforito (isótropo quando nicóis cruzados, à direita) 34	
Figura 8.1.22 – Aspecto geral do fosfarenito. Notar a heterogeneidade da granulação. ....	35
Figura 8.1.23 – Núcleo clástico dissolvido e preenchido por apatita acicular, assim como a matriz (à esquerda, nicóis paralelos e à direita, nicóis cruzados).....	35
Figura 8.1.24 – Testa de <i>Euglypha tuberculata</i> com arranjo regular das escamas embricadas de sílica (Porter e Knoll, 2000).....	37
Figura 8.1.25 - Brecha Intraformacional Polimítica (Bip), da base da Formação Tamengo (Mina Laginha em Corumbá, à esquerda) e borda de reação do clasto de fosforito com a matriz dolomítica (à direita, nicóis paralelos).....	38
Figura 8.1.26 – Aspecto da brecha intraformacional polimítica em seção delgada. Notar clastos de fosforito isótopos sob nicóis cruzados (direita).....	39
Figura 8.3.1 – Imagens da catodo-luminescência mostrando aspectos dos dolomitos da Formação Bocaina. As porções menos luminescentes (em azul) foram amostradas (Cada amostra na fotografia apresenta 2,5 cm de largura). ....	42
Figura 9.1.1 – Curva de distribuição de ETR para fosforitos da Fazenda Ressaca, concentrações normalizadas para o folhelho PAAS (McLennan, 1989). ....	47
Figura 9.2.1 - Curva de isótopos estáveis de C e O na coluna estratigráfica da Fazenda Ressaca.....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 5.2.1 – Síntese das fácies sedimentares da Formação Bocaina .....	17
Tabela 8.3.1 – Isótopos de C e O para dolomitos da Fazenda Ressaca.....	43
Tabela 9.1.1 – Concentrações (ppm) de ETR normalizadas para Folhelho PAAS.....	46
Tabela 9.1.2 – Anomalias de Ce, Eu e Pr e relações entre ETR.....	47



## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos funcionários do Instituto de Geociências, em especial os sempre atenciosos: Sandra, Ricardo, Inês e Margareth do Laboratório de Química, Paulo do Laboratório de Fluorescência de Raio X, José Paulo do Laboratório de Tratamento de Amostras, Isaac do Laboratório de MEV, e Henrique da xérox.

Aos meus amigos de turma, Elisângela Pessoa, Mariana Carpinelli, Gabriela Ciantelli, Marina Del Monte, André Strauss, Bruno Lagler e Yuri Miranda, meus também sinceros agradecimentos pelo apoio, conselhos e disposição em me ajudar. Ao amigo Thiago Piacentinni que me ajudou desde o início, com o trabalho de campo, a preparação das amostras e as discussões das interpretações.

Agradeço pela ajuda, apoio e esforços imensuráveis desprendidos pelo meu orientador, Paulo César Boggiani, que não apenas orientou o trabalho de formatura, mas me ensinou a ter uma visão crítica dos trabalhos científicos, criticou construtivamente o meu desenvolvimento acadêmico e incentivou-me sempre a procurar fazer o melhor.

Ao professor Thomas Fairchild, agradeço pela atenção dedicada, pelos conselhos e ensinamentos.

Agradeço a Vale pela bolsa de trabalho de formatura que permitiu o desenvolvimento dessa monografia.

Sou eternamente grata a minha família. Primeiramente aos meus avós, Neusa, Francesco, Madalena e Antonio, que com paciência e sabedoria souberam me aconselhar e me confortar nos momentos difíceis. Agradeço também ao meu pai, Antonio, minha mãe, Andréa e a minha irmã, Danielle, pelo apoio, pela base familiar, pelos incentivos, pela torcida, pelos conselhos, pelo carinho e por todo o tempo dedicado a mim; meus eternos agradecimentos pela vida que me proporcionaram com muito amor, se é que é possível agradecê-los.

Meus sinceros agradecimentos também à nova família que ganhei como um presente, que me acolheu em sua casa, proporcionando-me a estrutura necessária para desenvolver com tranquilidade a minha graduação inteira. Obrigada D. Reni, D. Bernadete e Seu Ariovaldo por tudo.

Por fim, agradeço a uma das pessoas mais importantes em toda a minha graduação, e certamente para todos os dias da minha vida: Emiliano, obrigada por você existir, por discutir geologia comigo, por me ajudar a serrar e moer amostra, por pegar artigos na biblioteca para mim! Obrigada pelos conselhos, pelo apoio incondicional e por todo o carinho dedicado a mim.



## Resumo

As rochas fosfáticas sedimentares são de grande importância, tanto econômica, por representarem as maiores jazidas de fosfato do mundo, quanto científica, por fornecer dados significativos sobre a evolução sedimentar e condições física, químicas e biológicas da água do mar durante a sedimentação e a diagênese. No presente trabalho de formatura, foi estudada ocorrência de rocha fosfática sedimentar posicionada no topo da Formação Bocaina (Grupo Corumbá, Ediacarano) localizada na Fazenda Ressaca (Serra da Bodoquena, MS) com levantamento de seção estratigráfica, descrição petrográfica, individualização e caracterização de fácies sedimentares, análises químicas e de isótopos estáveis a fim de melhor caracterizar um modelo genético para o depósito de fosfato sedimentar. As análises químicas dos fosforitos apontam para teores elevados, da ordem de 40% de  $P_2O_5$ . O padrão de distribuição dos elementos terras raras apresenta leve anomalia positiva de Ce, o que indica condições redutoras para o ambiente de formação, provavelmente diagenético. Os valores de  $\delta^{13}C$  são positivos variando entre 0,95 e 3,15‰ e os de  $\delta^{18}O$  variando entre -5,26 a -1,60‰, que sugerem paleo-oceano estratificado. As observações geoquímicas aliadas às interpretações paleo-ambientais corroboram o modelo genético de ressurgências marinhas, o que permitirá orientar futuros trabalhos de prospecção na área.

## Abstract

Sedimentary phosphatic rocks present a huge important as in economics, due to the largest phosphate deposits spread over the whole world, as scientific aspects, in providing significant data about sedimentary evolution as well as physical, chemical, and biological seawater conditions during sedimentation and diagenesis. This work aims to study the occurrence of phosphatic rock positioned at the top of Bocaina Formation (Corumbá Group, Ediacaran), located at Ressaca Farm (Serra da Bodoquena, Mato Grosso do Sul state), with a columnar section, individualization and characterization of sedimentary facies, petrographic description of samples, chemical analyses and stable isotope analyses, in order to better characterize a genetic model of sedimentary phosphate deposit. Chemical analyses of phosphorite formation showed 40% of  $P_2O_5$  considered a high content. REE distribution patterns have a light positive Ce anomaly, indicating redox condition for probable diagenetic environment.  $\delta^{13}C$  values are positive, reaching 0,95 to 3,15‰, and  $\delta^{18}O$  values, varying from 5,26 to -1,60‰, suggesting a stratified paleo-ocean. Geochemical data combined with/paleoenvironmental interpretations corroborate marine upwelling phosphogenetic model, allowing future mineral exploration works in this area.



## 1. INTRODUÇÃO

As rochas fosfáticas sedimentares são amplamente empregadas em estudos sedimentológicos, na interpretação da evolução química e biológica dos oceanos e das condições de sedimentação e diagênese, além de estudos mais amplos como estratigrafia de seqüências, paleogeografia e paleoambiente (Sheldon, 1981; Föllmi, 1996; Baturin, 2003; Kholodov, 2003b). Além da importância científica, os fosforitos constituem também os maiores depósitos de fosfato econômicos do mundo. Essas jazidas concentram-se, principalmente, no Marrocos, Estados Unidos, Rússia e China (Slansky, 1986).

Em escala mundial, existem depósitos econômicos de fosfatos de origem ígnea, com teores e concentração bem menores dos que os de origem sedimentar e também depósitos de origem biológica resultante do acúmulo de dejetos de pássaro (depósitos de guano). No Brasil, a maioria das jazidas em lavra são as associadas a complexos alcalinos intrusivos, como o de Jacupiranga (SP) e Araxá (MG). Há jazidas de fosfato sedimentar, mas relativamente menores como as proterozóicas da Bahia (Misi e Kyle, 1994) e Minas Gerais (Dardenne et al., 1997; Nogueira, 1993) e as cretáceas de Pernambuco (Duarte e Krauss, 1978; Rezende, 1994), essa última com a lavra comprometida em função do crescimento urbano sobre as áreas de jazida.

No Brasil, devido à expansão da agroindústria, os segmentos produtores de fertilizantes têm experimentado elevados níveis de crescimento, porém o país é carente em insumos minerais para a agricultura, sendo dependente do mercado externo de rocha fosfática (Loureiro et al., 2005).

No presente trabalho de formatura, foi estudada a ocorrência de rocha fosfática da Serra da Bodoquena, localizada na Fazenda Ressaca, ao sul do município de Bodoquena, Estado do Mato Grosso do Sul.

A ocorrência consiste numa camada de rocha fosfática de aproximadamente 10 m de espessura, posicionada no topo da Formação Bocaina, cuja exposição na Fazenda Ressaca é quase completa, com cerca de 150 m de sucessão carbonática. Acima da camada de rocha fosfática encontra-se a base da Formação Tamengo, representado por uma brecha de talude com clastos do próprio fosforito. Essas unidades compreendem o Grupo Corumbá, de idade ediacarana, com importância ressaltada por ser uma das unidades de interesse para entendimento das mudanças globais do final do Neoproterozóico.

O estudo consistiu na individualização e caracterização das fácies sedimentares associadas à ocorrência de fosforito por meio de petrografia (convencional e MEV) e análises químicas de rocha total, de elementos de terras raras e de isótopos estáveis, a fim de se obter mais dados para testar, detalhar e discutir o modelo genético originalmente proposto para a ocorrência de fosforito da Fazenda Ressaca (Boggiani, 1990) associado a correntes de ressurgência marinha (*upwelling*).



## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho de formatura teve por objetivo o estudo detalhado da ocorrência de rocha fosfática da Fazenda Ressaca (Serra da Bodoquena, MS) com levantamento de seção estratigráfica, individualização e caracterização de fácies sedimentares com coleta de amostras para descrição petrográfica, geoquímica e de isótopos estáveis, a fim de discutir o modelo genético proposto para sua origem.

## 3. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Ciclo do Fósforo e geração de sedimentos fosfáticos

O ciclo do fósforo nos oceanos compreende diversos estágios, que vão desde a migração do elemento para as águas oceânicas até sua fixação e diagênese nos sedimentos da bacia (Compton et al., 2000; Kholodov, 2003a).

A principal fonte do elemento para os oceanos são os rios. Eles são capazes de transportar até 15 Mt por ano de fósforo dissolvido e mais de 20 Mt em suspensão. O fósforo pode atingir as bacias oceânicas e marinhas sob as formas orgânica e inorgânica dissolvidas ou transportada como partícula sólida também orgânica ou inorgânica (Compton et al., 2000; Kholodov, 2003a).

A média do conteúdo de fósforo nos oceanos mundiais é de 62 µg/L, atingindo no máximo 100 µg/L (Kholodov, 2003a) e menos que 1 µg/L para águas superficiais durante a atividade planctônica. Esses números podem atingir cerca de 300 µg/L de fósforo dissolvido em bacias com águas estagnadas, como no Mar Negro e Báltico. O fósforo é encontrado principalmente sob a forma de  $\text{HPO}_4^{2-}$  mas também como  $\text{PO}_4^{3-}$  e formas complexas associadas a Ca e Mg (Baturin, 2003).

As águas oceânicas superficiais são empobrecidas em fósforo, pois o elemento está incorporado na biomassa viva. Com a morte destes organismos, o fósforo é levado para águas mais profundas junto com os restos orgânicos, porém mais de 90% do elemento é restituído para o oceano antes da sedimentação dos detritos. Por aproximadamente várias centenas de metros de profundidade, a concentração de fósforo é mais ou menos constante, e os valores atingem o máximo a aproximadamente 1000 m de profundidade (Sheldon, 1981).

A distribuição do fósforo nas bacias sedimentares, em geral, é similar a do carbono orgânico, mas em alguns casos, pode se associar aos sedimentos enriquecidos em óxidos-hidróxidos de ferro. Em bacias marinhas fechadas ou semi-fechadas, o fósforo se concentra em sedimentos de depressões profundas, enquanto em mares abertos, a maior concentração é em sedimentos costeiros proximais. Nos sedimentos marinhos, baixo teor de



fósforo (menos que 0,01%) é encontrado em calcários e diatomáceas filtradoras, enquanto altos teores (0,2 a 0,6%) ocorrem em argilas vermelhas pelágicas e especialmente em argilas zeolíticas (Baturin, 2003).

A distribuição lateral do fósforo nos sedimentos superficiais, em geral, decresce da área de plataforma para zonas pelágicas, como observado nos oceanos Atlântico e Índico. A distribuição vertical nos sedimentos não depende apenas da litologia, mas também da redistribuição diagenética do elemento. Os sedimentos das camadas superiores da costa e hemi-pelágicos são enriquecidos com fósforo em relação aos das camadas inferiores, sendo esta uma evidência da migração pós-sedimentar na interface sedimento/água, em particular, o retorno para a coluna d'água (Sheldon, 1981; Baturin, 2003).

O fósforo entra na zona diagenética como componentes de fosfato orgânico, detritos de ossos e coprólitos, enriquecendo, desta forma, as águas intersticiais em  $P_2O_5$ . A matéria orgânica rapidamente soterrada e a decomposição por colônias microbianas, em geral sulfato-redutoras, tornam o ambiente diagenético rapidamente anóxico, permitindo o enriquecimento em fosfato (Föllmi, 1996). A difusão do elemento para as águas intersticiais é acompanhada pela mudança na alcalinidade devido à perda de  $CO_2$ , formação de grãos e nódulos e fosfatização de coprólitos (Kholodov, 2003a). A subsequente erosão dos sedimentos por correntes promove a concentração mecânica dos nódulos fosfáticos, grãos, conchas e coprólitos.

De uma forma sintética, pode-se dizer que a fixação do  $P_2O_5$  nos sedimentos ocorre principalmente durante a diagênese, devido à precipitação das soluções intersticiais e através da substituição de minerais carbonáticos pré-formados.

### **3.2 Elementos terras raras em fosforitos**

Os elementos terras raras compreendem um grupo de 15 elementos que abrange do  $_{57}La$  ao  $_{71}Lu$  quimicamente semelhantes (Holser, 1997). São amplamente empregados em estudos de geoquímica marinha, devido a sua distribuição homogênea a partir da qual é possível deduzir sua fonte nos depósitos sedimentares (Elderfield e Greaves, 1982). São elementos trivalentes, porém o Eu e o Ce possuem estados de oxidação bivalentes e tetravalentes respectivamente, em função das condições oxi-redutoras do ambiente deposicional (Elderfield e Greaves, 1982; Holser, 1997; Macleod e Irving, 1996; Shields e Stille, 2001; Chen et al., 2003).

Na água do mar, os ETR possuem concentrações extremamente baixas, da ordem de  $3$  a  $70 \times 10^{-12}$  mol/kg, caracterizando-se pela baixíssima concentração nas águas superficiais e progressivo enriquecimento em profundidade, cujo máximo das concentrações é atingido em torno de 1000 m de profundidade (Elderfield e Greaves, 1982; Holser, 1997).

A concentração normalizada para o folhelho PAAS (Mclennan, 1989) para a água do



mar reflete um leve enriquecimento em ETR pesados relativamente aos leves, já que os ETR leves possuem tendência de ficarem adsorvidos em partículas em suspensão (Shields e Stille, 2001). São também observadas anomalias negativas de Ce, devido a oxidação de  $Ce^{4+}$  (Elderfield e Greaves, 1982; Holser, 1997). Os rios são a principal fonte de ETR para a água do mar, enquanto as outras fontes potenciais (fluidos hidrotermais das cadeias meso-oceânicas e cinzas vulcânicas derivadas de arcos de ilhas) são subordinadas e de importância local (Holser, 1997).

As concentrações, padrões de ETR e anomalias de Ce e Eu em rochas sedimentares marinhas são usualmente indicadores de ambientes deposicionais e pós-deposicionais (Murray et al., 1990; Chen et al., 2003). O Ce é um importante indicador de paleo-oceano redox, enquanto o Eu é pouco móvel em condições diagenéticas normais. Entretanto, a distribuição de ETR pode ser subsequente alterada por variações pós-deposicionais, diagenéticas ou alteração superficial (Shields e Stille, 2001).

### Anomalias de Ce

A anomalia de Ce é representada pela função 3.2.1 (Elderfield e Greaves, 1982):

$$Ce_{\text{anomalia}} = \log [3Ce_n / (2La_n + Nd_n)] \quad (3.2.1)$$

Chen et al. (2003) consideram a razão  $Ce/Ce^*$  como sendo (equação 3.2.2):

$$Ce/Ce^* = 3Ce_n / (2La_n + Nd_n) \quad (3.2.2)$$

enquanto a anomalia de Ce como (equação 3.2.3):

$$Ce_{\text{anomalia}} = (Ce/Ce^*) \quad (3.2.3)$$

$Ce^*$  representa o valor da concentração do elemento no estado de oxidação trivalente esperado, por interpolação com os elementos vizinhos. Já Shields & Stille (2001) consideram  $Ce_{\text{anomalia}} = Ce/Ce^*$ , representados pela mesma expressão.

Segundo Wright et al. (1987), são consideradas anomalias negativas de Ce quando  $Ce_{\text{anomalia}} < -0,10$  e anomalias positivas quando  $Ce_{\text{anomalia}} > 0,10$ .

As anomalias negativas de Ce estão relacionadas principalmente às águas oceânicas oxigenadas, já que ocorre oxidação do  $Ce^{3+}$  e precipitação como  $Ce^{4+}$  (insolúvel), junto a outros metais multivalentes como o ferro e o manganês, ocasionando anomalia negativa deste elemento (Wright et al., 1987; Murray et al., 1990; Shields e Stille, 2001). Estas anomalias podem ser associadas também à paleo-oceanos não estratificados com constante circulação de águas oceânicas (Figura 3.2.1).



No entanto, o empobrecimento de Ce nas águas oceânicas não depende apenas do potencial de oxidação, mas também da atividade microbiana como catalisador da oxidação do  $Ce^{3+}$ , bem como pH e profundidade (Shields e Stille, 2001).

Em relação às anomalias positivas de Ce ou valores normais indicam ambientes diagenéticos subóxicos a anóxicos, nos quais há predominância do  $Ce^{3+}$  em solução (Wright et al., 1987; Mazumdar et al., 1999).

Em geral, os fosforitos apresentam uma grande variedade de anomalias de Ce devido à variação na composição, quantidade de detritos associados, ambientes diagenéticos e idades. Fosforitos pós-Jurássicos apresentam anomalia negativa de Ce e enriquecimento em ETR pesados (Shields e Stille, 2001), enquanto fosforitos plataformais do Recente ao final do Quaternário raramente apresentam alguma anomalia de Ce (Mazumdar et al., 1999). Nódulos ou crostas fosfáticas associadas à precipitação ferro-magnésiana apresentam anomalias positivas de Ce (Shields e Stille, 2001).

Atualmente, bacias oceânicas estratificadas apresentam anomalias negativas de Ce na porção de águas rasas, enquanto bacias oceânicas bem oxigenadas tendem a apresentarem leve anomalia positiva do elemento, ou mesmo nenhuma anomalia.

Já as rochas fosfáticas sedimentares neoproterozóicas-cambrianas, apresentam, em geral, empobrecimento em ETR leves e pesados, anomalias negativas de Ce e variáveis de Eu. Como exemplo, o fosforito da Formação Doushantuo apresenta padrão de fortes anomalias negativas de Ce que são interpretadas como a mudança do ambiente deposicional de anóxico para oxidante durante o aparecimento das primeiras faunas metazoárias (Fauna de Ediacara) e as concentrações de elementos terras raras indicam a composição original da água oceânica, estando pouco alterada pela diagênese e intemperismo (Chen et al., 2003).

No modelo de oceano estratificado, águas profundas e anóxicas ricas em  $^{12}C$  e P dissolvidos, devido à matéria orgânica preservada, contém também  $Ce^{3+}$  dissolvido. Quando essas águas ascendem por meio das ressurgências marinhas, entram em contato com águas oxigenadas, então o excesso de Ce é removido da água através da precipitação sob a forma insolúvel de  $Ce^{4+}$ . Devido a esta reação de oxidação, as águas da zona oxidada são rapidamente empobrecidas em Ce (Figura 3.2.1) (Mazumdar et al., 1999). Em relação aos fosforitos da Formação Tal Inferior, na Índia, as anomalias negativas de Ce indicam rápida remoção do elemento por *upwellings* ricas em P para águas oxidantes, ocasionando o empobrecimento de Ce nas águas .



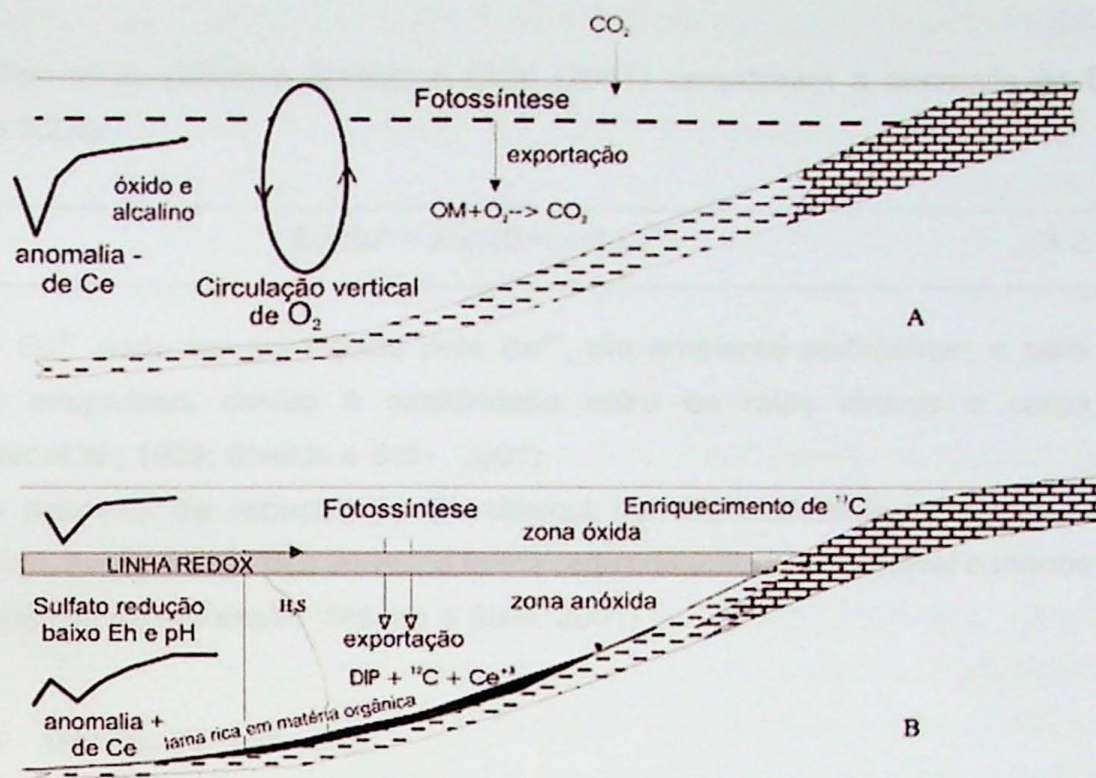


Figura 3.2.1 – Representação esquemática do modelo paleo-oceanográfico para explicação da gênese do reservatório de fósforo dissolvido, enriquecimento de  $^{12}\text{C}$  e Ce em águas anóxicas abaixo da linha redox em bacias oceânicas estratificadas no fim do Proterozóico. (A) Oceanos não estratificados apresentam circulação vertical normal de oxigênio para partes profundas da bacia com anomalias negativas de Ce. A matéria orgânica é oxidada e começa rapidamente remineralizar. (B) A falta de circulação vertical das águas oxigenadas com a coluna de água anóxica caracterizada por baixo Eh e pH devido a sulfato-redução. O aumento da sulfato-redução está ligado ao aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ , fósforo dissolvido e  $^{12}\text{C}$ . Condições de baixo Eh e pH facilitam a transformação redutora de  $\text{Ce}^{4+}$  em  $\text{Ce}^{3+}$  solúvel desse modo o enriquecimento da coluna d'água anóxica em Ce (anomalia positiva da Ce). A linha redox é a zona de separação entre as partes oxidadas e anóxicas do oceano estratificado (modificado de Mazumdar et al., 1999).

### Anomalias de Eu

O Eu possui dois estados de oxidação: trivalente e bivalente. A forma reduzida  $\text{Eu}^{2+}$  é comumente encontrada em água intersticial de sedimentos anóxicos marinhos abaixo da interface sedimento/água em águas profundas. A redução do  $\text{Eu}^{3+}$  e sua conseqüente remobilização é rara sob condições normais, ocorrendo em ambientes diagenéticos altamente redutores e alcalinos, nos quais o elemento é móvel (Mazumdar et al., 1999).

A anomalia de Eu é representada pela equação 3.2.4 (Elderfield e Greaves, 1982):

$$\text{Eu}_{\text{anomalia}} = \log [2\text{Eu}_n / (\text{Sm}_n + \text{Gd}_n)] \quad (3.2.4)$$



Chen et al. (2003) e Shields & Stille (2001) consideram a anomalia de Eu como (equação 3.2.5):

$$\text{Eu/Eu}^* = \text{Eu}_n/(\text{Sm}_n + \text{Gd}_n)^{0,5} \quad (3.2.5)$$

O  $\text{Eu}^{2+}$  pode ser substituído pelo  $\text{Ba}^{2+}$ , em ambiente sedimentar, e pelo  $\text{Sr}^{2+}$  em ambiente magmático, devido à similaridade entre os raios iônicos e carga elétrica (Mazumdar et al., 1999; Shields e Stille, 2001).

O potencial de redução do Eu diminui consideravelmente com a elevação da temperatura, porém acima dos 200°C, a forma reduzida volta a ser estável e menos sensível às variações de pH e pressão (Shields e Stille, 2001)

### 3.3 Gênese de fosforitos

Fosforitos marinhos são estudados a mais de cem anos devido seu valor comercial como fertilizante e também devido sua importância para a petrologia sedimentar (Sheldon, 1981). Isso resultou no desenvolvimento de diversos modelos para a gênese de fosforitos. Em 1829, William Buckland teorizou pela primeira vez que fosforitos eram coprólitos ou fezes fósseis (Riggs, 1986), ressaltando a importância da participação biológica na geração destes depósitos.

A teoria mais difundida sobre a gênese de fosforitos marinhos é a de precipitação da apatita a partir da água do mar em zonas costeiras sujeitas à correntes ascendentes (*upwellings*) (Kazakov, 1937). Na hipótese formulada por Kazakov (1937) não foi considerada a participação biológica no processo de deposição do fosfato e tinha por base a constatação de que o conteúdo de fósforo aumentava com a profundidade, sendo mínimo na zona fótica e máximo por volta de 500 m.

Segundo o modelo de Kazakov (1937), o fosfato precipitaria na zona plataformar, quando correntes frias e ricas em fósforo dissolvido ascendessem para águas rasas. Durante a ascensão, mudanças físico-químicas ocorreriam, incluindo o aumento de temperatura e decréscimo na pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , que ocasionariam a deposição do fosfato. No entanto, após os 50 m de profundidade, na zona de fotossíntese, grande parte do fósforo é assimilado pelo metabolismo do fitoplâncton, não ocorrendo a precipitação da apatita (Sheldon, 1981). Kazakov (1937) baseou-se em pesquisas alemãs da década de 20, que super-estimavam os valores da concentração de fósforo dissolvido nas águas do Atlântico, o que teoricamente permitiria a precipitação puramente química da apatita. Porém com as concentrações do elemento medidas em investigações modernas, tem sido constatado que as águas oceânicas apresentam em média 62  $\mu\text{g/L}$ , atingindo no máximo



100 µg/L (Kholodov, 2003a), não sendo possível, com esses teores, ocorrer precipitação orto-química dos minerais de fosfato.

Posteriormente, diversos autores discutem a participação biológica na precipitação dos minerais de fosfato (Sheldon, 1981; Cook e Shergold, 1986; Riggs, 1986; Föllmi, 1996; entre outros), como ação de comunidades microbianas sulfato-redutoras nos processos sin-diagenéticos (Baturin, 2003; Kholodov, 2003a, b), as quais são responsáveis por degradar a matéria orgânica, liberando o fósforo para soluções intersticiais, altamente alcalinas, enriquecidas cerca de 250 vezes mais em fósforo que a água do mar (Kholodov, 2003a). Esses processos seriam também responsáveis pela retirada de Mg da solução, que é um inibidor para fosfogênese, resultando na formação de nódulos de fosfato (Sheldon, 1981).

A maior parte da deposição de fosfato em ambientes marinhos está associada a períodos de baixa taxa de sedimentação combinados com o elevado suprimento de nutrientes trazidos por correntes de *upwellings*, em águas marinhas rasas (Riggs, 1986). Essas situações seriam correspondentes a intervalos de máximos de inundação, com baixo ou nulo aporte terrígeno, o que explicaria a associação de fosforitos com silexitos, rochas pelíticas, calcários pelágicos, *hardgrounds* e glauconita (Föllmi, 1996; Tucker, 2001).

As *upwellings* ou ressurgências marinhas são responsáveis pelo aumento a produtividade orgânica e o crescimento da população de fitoplâncton nas águas superficiais (Tucker, 2001). As áreas atuais de *upwelling* constituem menos de 1% das áreas oceânicas, mas concentram mais de 50% da biomassa marinha (Cook e McElhinny, 1979). A grande produtividade orgânica nas zonas de ressurgências marinhas é responsável pela acumulação de matéria orgânica nos sedimentos, o que leva também à concentração de fósforo dissolvido (Tucker, 2001), além da reciclagem dos elementos dissolvidos por bactérias, na interface sedimento-água ou em águas intersticiais, constituindo o principal mecanismo de formação dos grãos fosfáticos (Riggs, 1986).

Os fosforitos são originados a poucas centenas de metros de profundidade, no fundo oceânico, comumente na zona de mínima oxigenação, já que permite a conservação da matéria orgânica e seu conteúdo de fósforo é liberado por ação de bactérias redutoras.

Embasados em estudos paleomagnéticos de amostras de fosforitos fanerozóicos e pré-cambrianos, Cook e McElhinny (1979) concluíram que a deposição de fosfato é mais abundante em locais de baixa latitude, preferencialmente em regiões sub-equatoriais (10° – 20°) e equatoriais (0° – 10°). Os autores consideram ainda, como fator mais importante para produção de fortes correntes de *upwellings*, a configuração continente-oceano: (a) fortes correntes de *upwelling* equatorial associada com oceanos leste-oeste em baixas latitudes, análogo ao paleo-oceano Tethys e (b) oceanos norte-sul com pequenas correntes de *upwellings* ao longo das margens oeste dos continentes, associadas com correntes oceânicas de direção norte-sul, ou a não existência de *upwellings*.

Outro fator importante condicionado pela configuração dos oceanos é a preservação



da matéria orgânica. Em oceanos de direção norte-sul, com grandes extensões, passando por diversas latitudes e, conseqüentemente, por diversos climas, desde polar à equatorial, ocorre maior degradação da matéria orgânica devido à intensa circulação de águas por correntes marinhas. Porém, podem ser depositados fosforitos sob essa configuração oceânica, como os depósitos da costa oeste africana do Eoceno (Cook e Mcelhinny, 1979). Já em oceanos dispostos leste-oeste, com circulação restrita de águas, e confinados a basicamente um clima, a preservação da matéria orgânica é mais eficiente. São exemplos de depósitos fosfáticos formados sob essas condições a Formação *Phosphoria*, do Permiano (EUA), e os depósitos cretáceos relacionados ao paleo-oceano *Tethys* (Cook e Mcelhinny, 1979), bem como as reservas gigantes de petróleo no Oriente Médio, associado ao fechamento desse paleo-oceano (Klemme e Ulmishek, 1991).

Modelos de fosfogenéticos que não envolvem *upwelling*, propostos por Schwennicke et al. (2000), ocorrem em ambiente marinho de águas rasas, associados tanto à sedimentação puramente carbonática como predominantemente siliciclástica, mas sempre associada à intensa atividade biológica. O acúmulo de fosfato nos poros dos sedimentos é decorrente da degradação da matéria orgânica, e os processos de fosfogêneses estão intimamente relacionados à atividade biológica, onde a nucleação de apatita seria induzida por cianobactérias ou substituição do carbonato de estromatólitos, conchas, dentes ou ossos por fosfato (Schwennicke et al., 2000).

Outro modelo para geração de fosforitos, que não envolve correntes ascendentes, tem como fonte do fósforo a atividade vulcânica (Mansfield, 1940 apud Riggs, 1986). Essa hipótese fundamenta-se na disposição espacial e associação litológica de fosforitos com rochas vulcânicas. No entanto esse modelo foi desconsiderado uma vez que o volume de fósforo presente nos depósitos relacionados a atividades vulcânicas é incompatível com o volume do elemento fornecido por meio de vulcanismo (Kholodov, 2003a).

A formação de fosforitos, em ambientes antigos e recentes, é portanto uma combinação de diversos fatores que envolvem processos oceanográficos, sedimentológicos, diagenéticos e de erosão (Sheldon, 1981). Kholodov (2003a) definiu seis processos básicos: (i) intensidade do fluxo de fósforo para os oceanos, (ii) desenvolvimento de condições necessárias para o soterramento da matéria orgânica, rica em fósforo, nos sedimentos mais profundos, (iii) relativa ausência de material terrígeno silicoso ou carbonático, (iv) transformação diagenética da matéria orgânica e dissolução do fósforo nas águas intersticiais e subsequente precipitação do fosfato, (v) posterior retrabalhamento do nível fosfático com remoção de terrígenos finos (material argiloso) e formação de nódulos fosfáticos, e (vi) infiltração de águas meteóricas, formação de elúvio e enriquecimento hipergênico na crosta de alteração em zona de oxidação do fosfato.

A precipitação da apatita pode ser biogênica primária ou diagenética. A precipitação biogênica primária forma algumas partes duras de animais marinhos como conchas de



braquiópodes inarticulados, ossos e dentes de vertebrados, escamas de peixes entre outros. A acumulação desses detritos pode formar depósitos de fosforito como o da Formação *Phosphoria* (Perminano, Estados Unidos). Esse tipo de fosforito é depositado em águas oxigenadas em ambiente de moderada energia (Sheldon, 1981). A precipitação diagenética é caracterizada pela substituição da matéria orgânica ou carbonatos de conchas e outras partes de animais como espículas de esponjas e ossos.

Föllmi (1996) interpreta os níveis fosfáticos nas bacias oceânicas como superfícies de inundação máxima, correlacionáveis com períodos de elevação máxima do nível do mar. Esse autor apóia-se na presença de *hardgrounds* fosfáticos ricos em glauconita e também na interpretação de perfis sísmicos. Com subsequente abaixamento do nível do mar pode ocorrer a erosão deste nível fosfático e retrabalhamento do material que será depositado em outra parte da bacia e, assim promover a formação de depósitos econômicos.

Outros depósitos de fosfato são relacionados às concentrações de fezes de pássaros, chamadas de guanos. Formam depósitos volumetricamente menores, compostos principalmente de fosfato de cálcio insolúvel (Tucker, 2001), como os da Ilha de Nauru, no Oceano Pacífico (Hill e Jacobson, 1989), e os da Ilha Christmas, no Oceano Índico (Trueman, 1965). Depósitos desses tipo foram extraídos no Brasil em ilhas, como Fernando de Noronha e Alcatrazes (São Paulo), mas atualmente não são mais viáveis, por não apresentarem concentrações econômicas e frente aos impedimentos ambientais.

## 4. CONTEXTO GEOLÓGICO

### 4.1 O Grupo Corumbá

As rochas fosfáticas da Serra da Bodoquena, objetivo deste estudo, estão inseridas no topo da Formação Bocaina, Grupo Corumbá.

O Grupo Corumbá (Figura 4.1.1) (Almeida, 1965; Boggiani, 1990; Boggiani, 1998; Gaucher et al., 2003) está disposto sobre o Bloco Rio Apa ao sul do Cráton Amazônico, e na sua borda leste, na Faixa Paraguai, a qual tem aproximadamente 600 km de extensão e abrange as regiões orientais da Serra da Bodoquena e Corumbá, no estado do Mato Grosso do Sul, e Serra das Araras no estado do Mato Grosso .

O Grupo Corumbá é representado por rochas silicilásticas na base (conglomerados, arenitos e pelitos das formações Cadiueus e Cerradinho) recobertas por uma sucessão carbonática de água rasa (Formação Bocaina), na qual se encontram os depósitos fosfáticos e estromatólitos, sobrepostos por calcários e folhelhos carbonosos depositados em evento transgressivo (Formação Tamengo) com registro fóssil de *Cloudina* e *Corumbella*. Sobre a Formação Tamengo encontram-se os folhelhos da Formação Guaicurus (Boggiani, 1998).

Na Serra da Bodoquena, porção meridional da Faixa Paraguai, a sedimentação teve



início após glaciação neoproterozóica, provavelmente marinoana (~630 M.a.) em bacia do tipo *rift*, que evoluiu para plataforma carbonática com margem continental aberta para leste (margem passiva do tipo Atlântica) (Boggiani, 1998; Gaucher et al., 2003). Esta plataforma estaria sujeita à ressurgências marinhas, que teriam originado as rochas fosfáticas (Boggiani, 1990; Boggiani et al., 1993).

Os sedimentos neoproterozóicos foram deformados pelo Tectonismo Brasileiro, finalizado ao redor de 490 Ma (Cordani et al., 1985), sendo mais intenso na porção leste, e incipiente na porção oeste, que engloba também a cobertura cratônica.

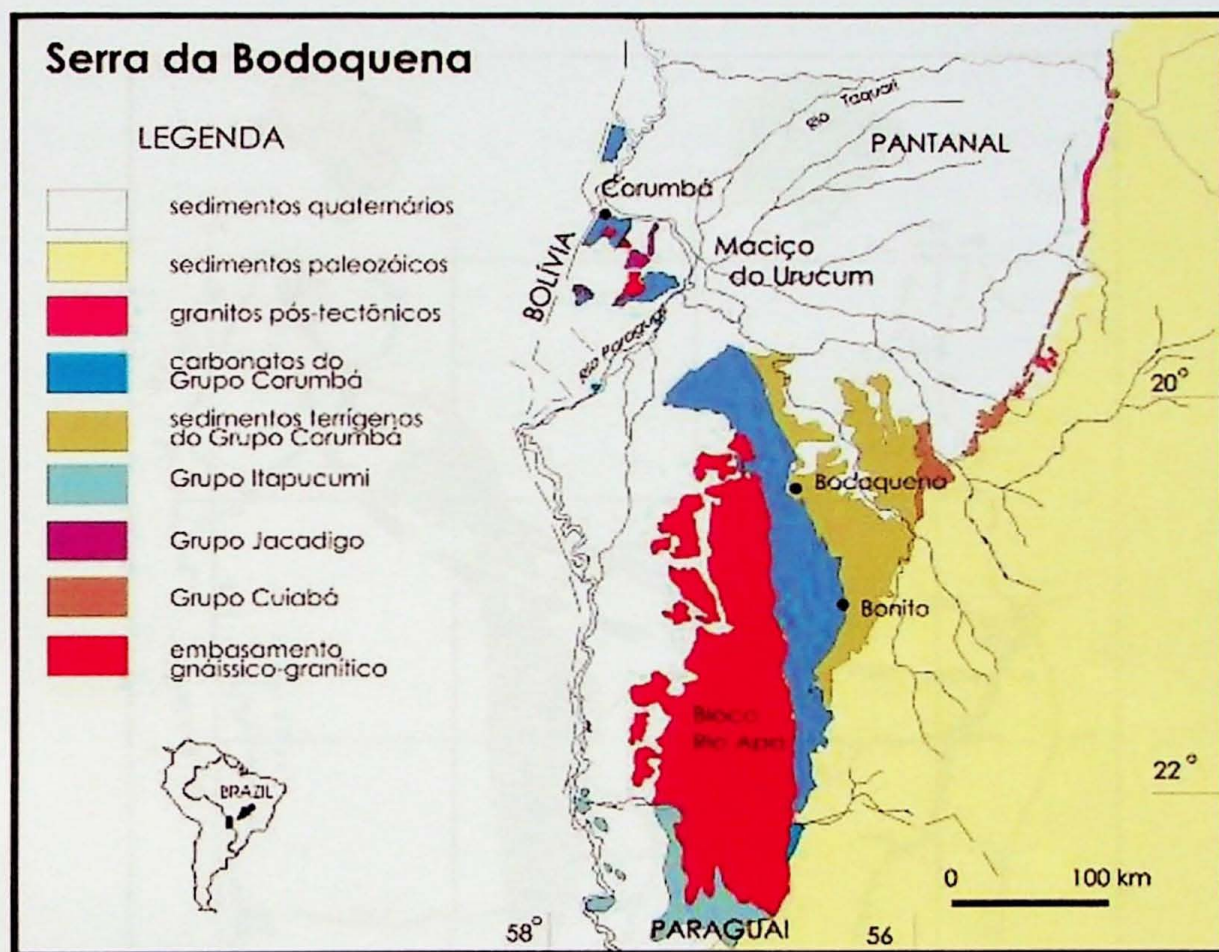


Figura 4.1.1 – Mapa geológico esquemático da Serra da Bodoquena (modificado de Boggiani e Alvarenga, 2004).



## 4.2 Localização da área de estudo

A principal ocorrência de rocha fosfática do Grupo Corumbá localiza-se na Fazenda Ressaca, a noroeste do município de Bonito a sudeste do município de Bodoquena (Figura 4.2.1), Estado do Mato Grosso do Sul. Bonito dista 280 km da capital Campo Grande, e o acesso é feito a partir de Campo Grande pela BR-060, passando por Nioaque até Guia Lopes, de onde se pega estrada estadual MS-382 asfaltada até Bonito.

A Fazenda Ressaca (UTM: 21K 542162E; 7696147N) pode ser acessada pela estrada de terra Bonito-Bodoquena, partindo-se de Bonito.

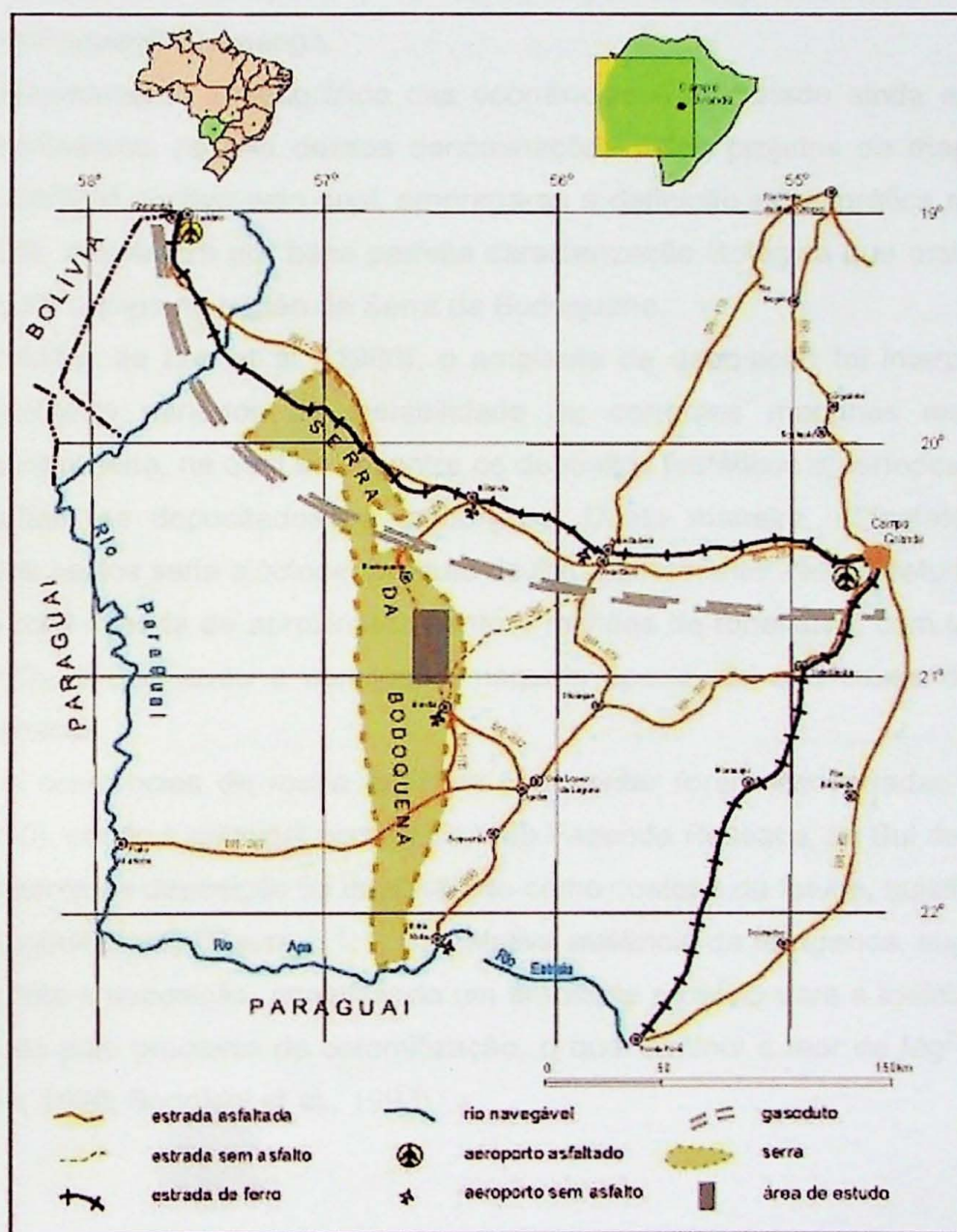


Figura 4.2.1 – Mapa de localização da área de estudo e infraestrutura logística da região (modificado de Justo, 2000).



## 5. TRABALHOS PRÉVIOS

### 5.1 Histórico do conhecimento da ocorrência de fosfato do Grupo Corumbá

As primeiras ocorrências do fosfato no Grupo Corumbá foram identificadas em 1976 pela Rio Doce Geologia e Mineração S/A – DOCEGEO, através de levantamento geoquímico na Serra da Bodoquena. A partir dessas informações, a CPRM – Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais – realizou trabalho de prospecção de fosfato com o nome de “Projeto Fosfato de Bonito” (Luz et al., 1980).

Nos trabalhos do Projeto Fosfato de Bonito, foram localizados corpos fosfáticos intercalados em pelitos e metapelitos, mas com posição estratigráfica incerta, na Formação Bocaina ou na Formação Tamengo.

O posicionamento estratigráfico das ocorrências é dificultado ainda em função de existirem controvérsias no uso dessas denominações pelos projetos de mapeamento da CPRM e do RADAM, motivo pelo qual, emprega-se a definição estratigráfica modificada de Almeida (1965), a qual tem por base perfeita caracterização litológica que melhor se aplica nos trabalhos de campo na região da Serra da Bodoquena.

No trabalho de Luz et al. (1980), o ambiente de deposição foi interpretado como costeiro, alternando períodos de instabilidade ou correntes marinhas marcados pela sedimentação terrígena, na qual se encontra os depósitos fosfáticos e períodos de calmaria, nos quais teriam se depositados os carbonatos. Desta maneira, o fosfato encontrado intercalado aos pelitos seria alóctone, produto de retrabalhamento. Nesse estudo, foi cubada uma reserva total inferida de aproximadamente 4 milhões de toneladas, com teor médio de 5,95% de  $P_2O_5$ , o que levou a conclusão, naquela época, de que esses depósitos não seriam econômicos.

Outras ocorrências de rocha fosfática sedimentar foram encontradas e estudadas Boggiani (1990), sendo a principal ocorrência a da Fazenda Ressaca, ao Sul de Bodoquena.

O ambiente de deposição foi interpretado como costeiro de talude, sujeito a correntes ascendentes (*upwellings*) (Figura 5.1.1) e a relativa ausência de terrígenos, sugere calmaria tectônica durante a deposição, constituindo um ambiente propício para a fosfatização, ainda mais favorecido pelo processo de dolomitização, o qual diminui o teor de  $Mg^{2+}$  na água do mar (Boggiani, 1990; Boggiani et al., 1993).



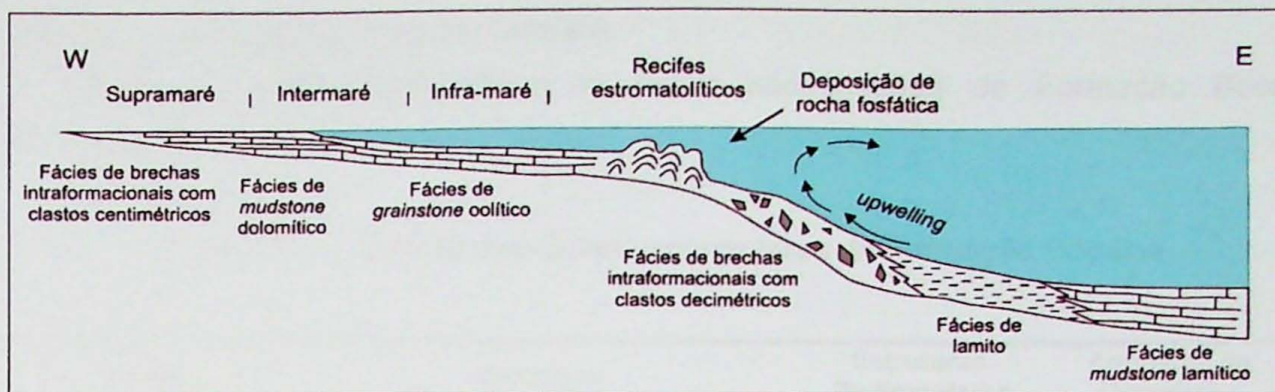


Figura 5.1.1 – Esquema do modelo genético proposto para a ocorrência de rocha fosfática da Formação Bocaina do Grupo Corumbá (modificado de Boggiani, 1990)

Posteriormente, a CPRM retomou os trabalhos de prospecção no Estado do Mato Grosso do Sul, na região da Serra da Bodoquena, com estudo mais detalhado da ocorrência da Fazenda Ressaca no projeto intitulado “Fosfato da Serra da Bodoquena, Mato Grosso do Sul” por Justo (2000). Neste trabalho, foram identificados dois tipos principais de fosforito: (i) o tipo *Chert* preto, com textura amigdaloidal, maciço, fratura conchoidal, muito duro, associado aos dolomitos do topo da Formação Bocaina; e (ii) o tipo *Microbrecha*, que apresenta cor cinza escura, boa estratificação, estruturas estromatolíticas e amigdaloidal, e também associado aos dolomitos estromatolíticos da Formação Bocaina.

As rochas fosfáticas do Grupo Corumbá ocorrem no topo da Formação Bocaina, em camadas centimétricas de microfosforito maciço e também na base da Formação Tamengo, em camadas milimétricas a centimétricas de microfosforito intercalado em ritmitos (folhelhos grafitosos/ *mudstones* pretos). As melhores exposições da rocha fosfática estão na Fazenda Ressaca, objetivo do projeto de iniciação científica.

São também observadas ocorrências associadas à estromatólitos colunares e laminados, com teores de até 35% de  $P_2O_5$  cujo principal mineral é a fluorapatita (Boggiani et al., 1993). Foram também identificadas estruturas microscópicas globulares, interpretadas como microfósseis (Sallun Filho et al., 1994) e fósseis esqueléticos de *Titanotheca coimbrae* (Gaucher et al., 2003).

Trabalhos de pesquisa mineral, inclusive com sondagens rotativas iniciadas em 2008, vem sendo realizados sobre a ocorrência da Fazenda Ressaca.

## 5.2 Fácies da Formação Bocaina

A Formação Bocaina é caracterizada por dolomitos maciços, estratificados e com estruturas estromatolíticas com associação a rochas fosfáticas no topo da sequência sedimentar. O contato basal da formação é erosivo, diretamente sobre o embasamento granito-gnáissico, ou sobre os diamictitos da Formação Puga, contato esse não observado



na área de ocorrência da Fazenda Ressaca.

Boggiani (1998) individualizou as fácies sedimentares da Formação Bocaina conforme tabela 5.2.1.

Tabela 5.2.1 – Síntese das fácies sedimentares da Formação Bocaina

Fácies	Descrição	Estruturas Sedimentares	Ambiente de Deposição
<i>Psoid rudstone</i>	<i>Ooids</i> > 2mm, córtex concêntrico		Costeiro (baixios oolíticos)
Rochas fosfáticas	Microfosforito maciço, estromatólitos e laminações algáceas fosfatizadas	Maciça a estromatolítica	Costeiro sujeito a <i>upwellings</i>
Dolomitos estromatolíticos	Laminações algáceas, estromatólitos bulbosos e colunares	Maciça, laminada e estromatolítica	Inframaré
<i>Mudstones</i> alternados com silexitos	Camadas centimétricas de <i>mudstones</i> dolomíticos alternadas com camadas de silexito incolor	Estratificação plano-paralela	Inframaré
<i>Flakestones</i>	Brecha carbonática com clastos na forma de placas	Placas Imbricadas <i>tepees</i>	Intra e supramaré
<i>Mudstones</i> dolomíticos estratificados	Estratificação plano-paralela (1-2 cm de espessura)	Estratificação plano-paralela	Inframaré
Estromatólitos LLH	Espesso pacote basal de estromatólitos com laminações ligada lateralmente (LLH) formando pseudo-colunas	estromatolítica	Inframaré

Extraído de Boggiani, 1998

## 6. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho de formatura consistiu no estudo das rochas fosfáticas do Grupo Corumbá através da descrição e interpretação de fácies sedimentares, com ênfase na caracterização petrográfica e química.

Para o estudo de fácies sedimentar foram utilizados os métodos de Walker & James (1992) que consistem em detalhada descrição (litologia, texturas e estruturas sedimentares) seguido de individualização de fácies sedimentares, a fim de embasar as interpretações paleoambientais. Este estudo foi realizado a partir de uma seção estratigráfica levantada na Fazenda Ressaca, da qual foram coletadas amostras para descrição macroscópica e confecção de seções delgadas, para observação ao microscópio petrográfico de luz transmitida. Amostras também foram coletadas para análises químicas.

A classificação das rochas carbonáticas adotada é de Dunham (1962), e para os fosforitos, a classificação de Slansky (1986), a qual compreende uma adaptação dos parâmetros descritivos de Folk (1959).

Adicionalmente, foram realizadas seções ao microscópio eletrônico de varredura



(MEV), a fim de avaliar a contribuição biológica na formação dos fosforitos.

Quanto a caracterização química, foram realizadas análises de rocha total, para elementos maiores, menores e traços de toda a sucessão carbonática, totalizando 14 amostras, através do método de Fluorescência de Raio X e do depósito fosfático, representado por 4 amostras, por ICP-OES (espectrometria por emissão ótica com plasma indutivamente acoplado). Para análise de elementos terras raras foi empregado o método do ICP-MS (espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado).

Para análises de isótopos de C e O, as amostras foram previamente analisadas pelo método de catodo-luminescência para determinar o grau de alteração e seleção dos pontos para amostragem com uso de broca milimétrica. As análises foram realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis (NEG-LABISE) da UFPE.

## **7. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO**

O trabalho de formatura foi desenvolvido em continuidade a projeto de iniciação científica, realizado entre julho de 2006 e julho de 2008, com bolsa de iniciação científica da Fapesp, e posteriormente com bolsa acadêmica da Empresa Vale.

A primeira etapa do trabalho consistiu em trabalho de campo (julho de 2006) no qual foi levantada a seção e amostras foram coletadas e estudadas no ano de 2007. No primeiro semestre de 2008 foram realizadas as análises químicas de elementos terras raras e de isótopos estáveis. Em agosto deste ano, também realizou-se mais uma etapa de campo complementar e novas seções delgadas foram confeccionadas. O segundo semestre foi dedicado às interpretações dos dados obtidos e preparação da monografia final. Os levantamentos bibliográficos e estudo da bibliografia foi desenvolvido durante todo o trabalho, com amadurecimento e melhor entendimento ao final da pesquisa.



## 8. RESULTADOS OBTIDOS

### 8.1 Fácies Sedimentares individualizadas na Fazenda Ressaca

#### 8.1.1 Seção estratigráfica da Fazenda Ressaca

O local da principal ocorrência de fosforito, a Fazenda Ressaca, corresponde a uma elevação topográfica suave, com inclinação de  $10^{\circ}$  (Figura 8.1.1). Durante a primeira etapa de campo, ainda como parte da iniciação científica em julho de 2006, foi realizado um perfil de caminamento com cerca de 435m de comprimento na direção NE-SW, no qual foram identificados carbonatos e fosforito da Formação Bocaina e brecha carbonática da Formação Tamengo, cujas camadas mergulham com ângulos de por volta  $35^{\circ}$  para SE.

Foi levantada também uma seção colunar (Figura 8.1.2) de espessura superior à 200 m, na qual foram coletadas amostras representativas de cada fácies sedimentar totalizando 25 amostras identificadas com o código FR (Fazenda Ressaca) e o número ordinal em seqüência da base para o topo. A sucessão encontra-se em posição normal, certificada pelas formas dos estromatólitos.



Figura 8.1.1 – Aspecto geomorfológico da ocorrência da Fazenda Ressaca, onde as camadas mergulham para leste (direita da fotografia).



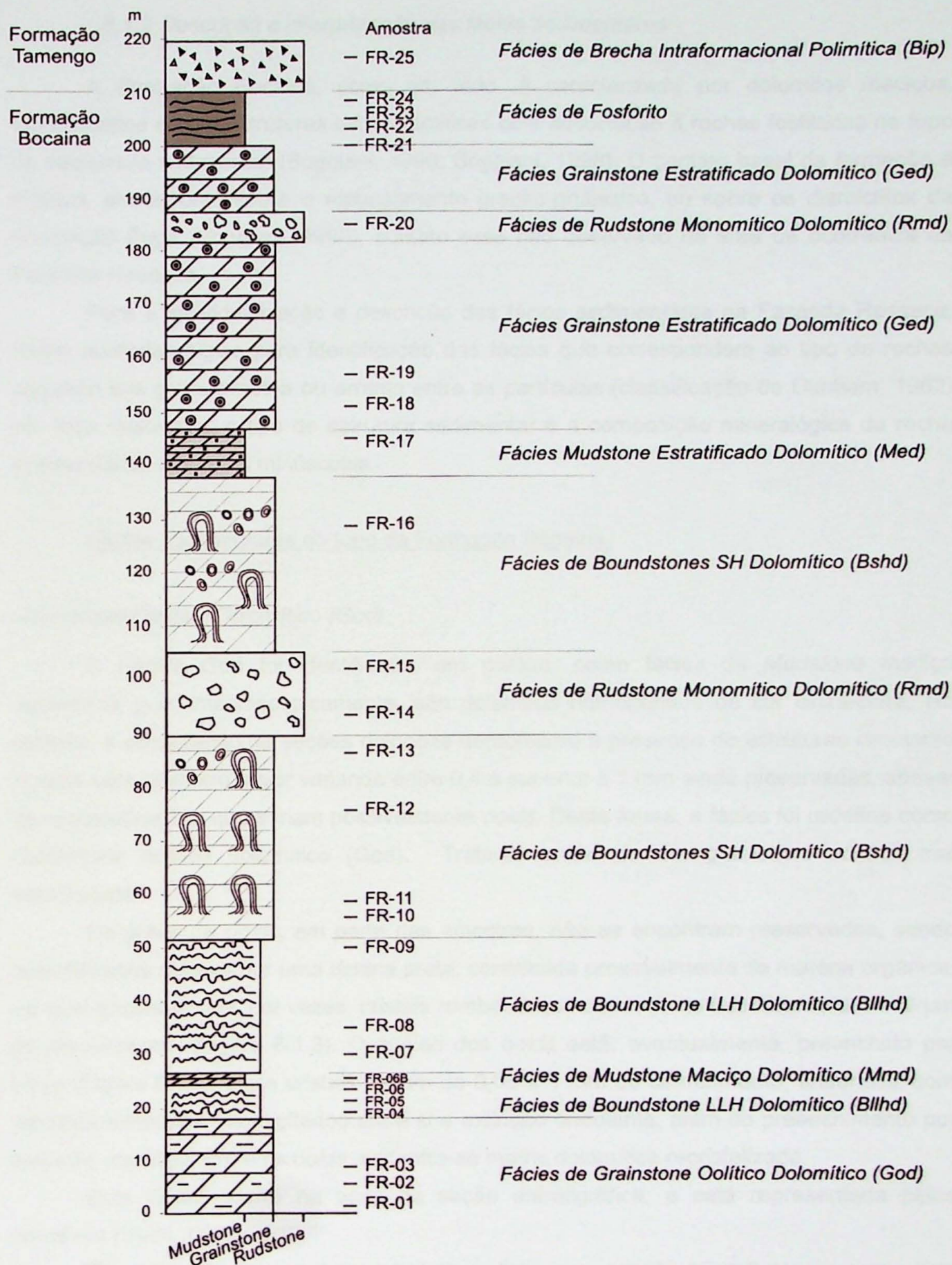


Figura 8.1.2 – Coluna estratigráfica da Fazenda Ressaca



### 8.1.2 Descrição e interpretação das fácies sedimentares

A Formação Bocaina, como um todo, é caracterizada por dolomitos maciços, estratificados e com estruturas estromatolíticas com associação a rochas fosfáticas no topo da seqüência sedimentar (Boggiani, 1990; Boggiani, 1998). O contato basal da formação é erosivo, diretamente sobre o embasamento granito-gnáissico, ou sobre os diamictitos da Formação Puga (Boggiani, 1990), contato esse não observado na área de ocorrência da Fazenda Ressaca.

Para a individualização e descrição das fácies sedimentares na Fazenda Ressaca, foram adotadas siglas para identificação das fácies que correspondem ao tipo de rochas segundo sua granulometria ou arranjo entre as partículas (classificação de Dunham, 1962) em letra maiúscula, o tipo de estrutura sedimentar e a composição mineralógica da rocha apresentados em letras minúsculas.

#### Fácies sedimentares do topo da Formação Bocaina:

##### *Grainstone Oolítico Dolomítico (God)*

A Fácies God foi identificada, em campo, como fácies de *Mudstone* maciço dolomítico, pois, macroscopicamente, são dolomitos homogêneos de cor cinza-clara. No entanto, a observação de seções delgadas demonstrou a presença de estruturas circulares e ovais com diâmetro maior variando entre 0,4 a superior a 1 mm ainda preservadas, apesar da recristalização, que seriam possivelmente *ooids*. Desta forma, a fácies foi redefinida como *Grainstone* oolítico dolomítico (God). Trata-se então de um *grainstone* oolítico mal selecionado.

Os grãos de *ooids*, em parte das amostras, não se encontram preservados, sendo indetectados apenas por uma lâmina preta, constituída provavelmente de matéria orgânica, na qual encontram-se, por vezes, cristais romboédricos de dolomita espática de até 100 µm de comprimento (Figura 8.1.3). O núcleo dos *ooids* está, eventualmente, preenchido por sílica (Figura 8.1.4), cujos cristais variam de 0,05 a 1 mm de comprimento, anédricos, com contatos lobados a interdigitados entre si e extinção ondulante, além do preenchimento por dolomita espática. Entre os *ooids*, encontra-se matriz dolomítica recristalizada.

Esta fácies ocorre na base da seção estratigráfica, e está representada pelas amostras FR-01, 02, 03 e 12.

Os *ooids* não apresentam estrutura radial, e em geral são definidos apenas pelo contorno externo com uma lâmina de cor preta. No entanto, na amostra FR-12, foi observado alguns *ooids* com dupla laminação concêntrica.



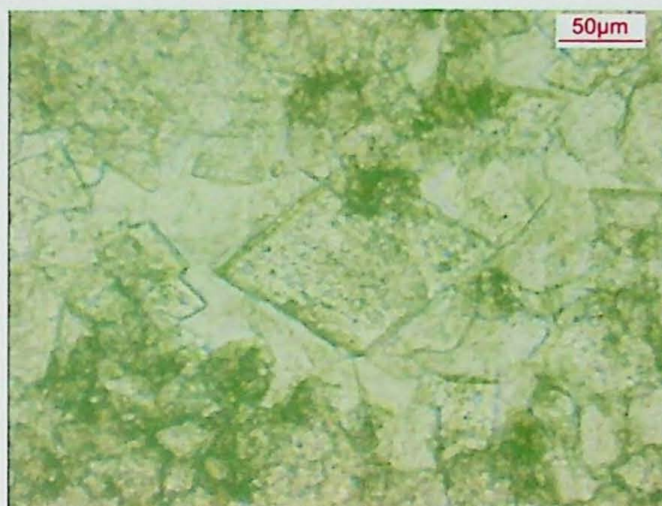


Figura 8.1.3 - Processo de dolomitização, observar romboedros perfeitos de dolomita (amostra FR-02).

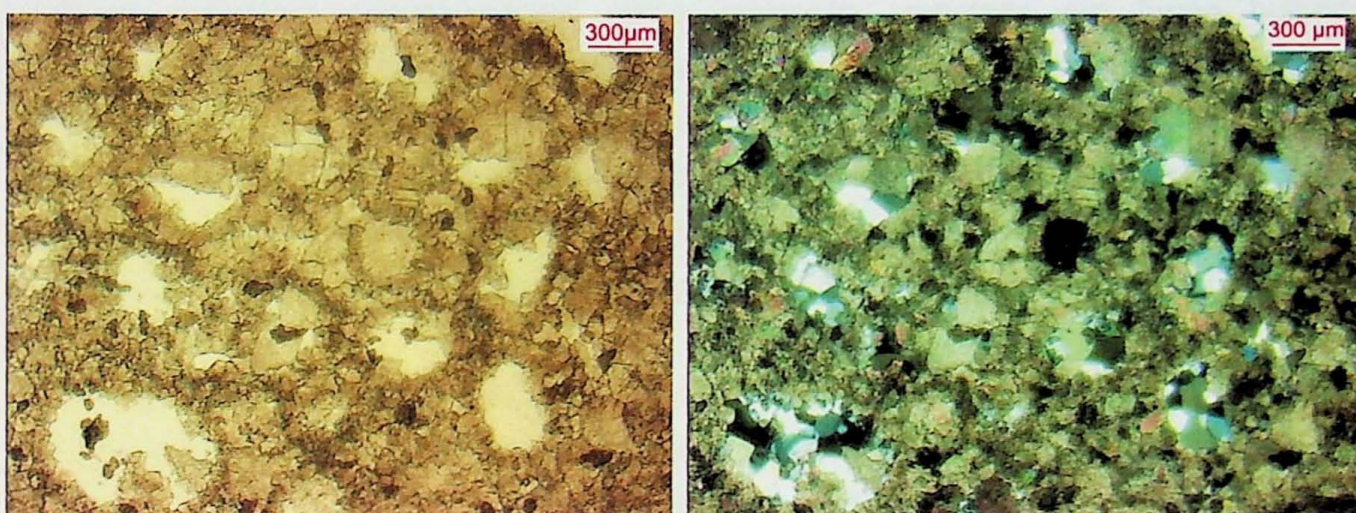


Figura 8.1.4 - Núcleo de oóids preenchidos com sílica e carbonato (amostra FR-12). Nicóis paralelos (à esquerda) e nicois cruzados (à direita).

### Interpretação

*Ooids* são descritos na literatura como grãos envelopados originários de ambientes marinhos rasos com águas agitadas, e profundidades geralmente inferiores a 5m (Davis, 1983; Tucker e Wright, 1990). São descritos comumente em áreas de intermaré, nas quais as correntes de marés constituem o processo dominante (Davis, 1983).

Os *ooids* da fácies God apresentam a borda constituída de um filme preto, composto provavelmente de matéria orgânica, devido à coloração, e o núcleo preenchido por dolomita espática ou sílica, o que sugere dissolução do material carbonático original e reprecipitação de dolomita ou sílica (Figura 8.1.4). Possivelmente como dissolução em processo vadoso, associado à exposição subaérea, no qual dissolução de aragonita e precipitação de calcita espática são interpretadas como evidência de diagênese por águas meteóricas (Longman, 1980). Para os *grainstones* oolíticos da Fazenda Ressaca, interpreta-se que os *ooids* teriam sido constituídos originalmente por aragonita e os espaços vazios entre os grãos



preenchidos posteriormente por micrita. Após essa conformação, teria ocorrido dissolução dos *ooids* e preenchimento desses vazios por sílica, com manutenção da matriz de infiltração que teria sido posteriormente dolomitizada (Figura 8.1.4).

#### *Fácies de Boundstone LLH Dolomítico (Bllhd)*

A Fácies de Boundstone LLH Dolomítico é representada por calcário dolomítico cinza claro fino a médio com estromatólitos de laminação ligada lateralmente, nos quais predominam a laminação plano-paralela irregular e subordinadamente, laminações pseudo-colunares. Localmente ocorrem drusas de quartzo com espessura de 1 a 2 cm, geralmente em porção abaixo da camada de estromatólitos (Figura 8.1.5).

Em seção delgada, a rocha apresenta-se totalmente recristalizada, porém é possível observar estruturas estromatolíticas, como laminação crenulada em forma bulbosa constituída de dolomita fina, por vezes destacada por um filme de cor preta, e fenestras com diâmetro superiores a 4mm, preenchida por dolomita mais grossa. São encontrados também grãos arredondados irregulares, ovais, sub-arredondados destacados por um filme envoltório preto, ou totalmente contituído deste material, provavelmente relacionados à matéria orgânica, devido à coloração (Figura 8.1.5), e representam, possivelmente, microfítólitos.

Intercalados aos estromatólitos ocorrem porções nas quais a dolomitização teria sido mais intensa, com origem de cristais com até 400  $\mu\text{m}$  e faces planares (Figura 8.1.6)

As amostras FR-04, 05, 06, 07, 08 e 09 compreendem esta fácies.



Figura 8.1.5 - Fácies Bllhd, à esquerda: estromatólitos em dolomititos, à direita: possíveis microfítólitos (seção delgada).





Figura 8.1.6 - Porção na qual a dolomitização teria sido mais intensa (amostra FR-05), à esquerda nicóis paralelos e à direita nicóis cruzados.

### Interpretação

Os microfitólitos são descritos por Swett e Knoll (1985) como uma variedade de grãos (*ooids*, oncólitos, *grapestone*, intraclastos, etc) derivados do crescimento de bactérias ou cianobactérias, associados a processos de mineralização inorgânica, abrasões periódicas, eventos erosivos e processos neomórficos. Nobre e Coimbra (2000) descrevem microfitólitos no Grupo Bambuí, como “pequenas vesículas sub-esféricas, ovais ou irregulares que podem ainda formar agregados (...) limitados por um envelope micrítico, escuro”. Os autores consideram o processo de formação destes grãos semelhante ao descrito por Swett e Knoll (1985), incluindo processos orgânicos e inorgânicos não correspondendo portanto a um tipo fóssil definido (Nobre e Coimbra, 2000). Para Swett e Knoll (1985) foram interpretados como indicadores de paleoambiente, sugerindo condições de correntes de energia baixa à intermediária, devido ao não paralelismo das lâminas internas e as poucas evidências de abrasão, e intermediária a alta energia devido à presença de grãos oolíticos e estratificação cruzada, nos litotipos estudados (*Draken Conglomerate Formation*, Swett e Knoll, 1985).

Na Fazenda Ressaca, ao longo da seção levantada, encontra-se ocorrência freqüente de formas diversas de estromatólitos, *ooids*, oncólitos e microfitólitos, o que demonstra intensa atividade microbiana ao longo da sedimentação, em condições de águas rasas, com moderada energia, em zona fótica.

### Fácies de Mudstone Maciço Dolomítico (Mmd)

Representada por camada pouco espessa de por volta de 1 a 2 m, na base da seção (amostra FR-06B), é caracterizada por granulação fina e estrutura maciça. Ocorre também na forma de camadas centimétricas de *mudstone* maciço cinza claro a esbranquiçado



intercaladas em *grainstone* cinza mais escuro.

Em seção delgada, os *mudstones* apresentam-se homogêneos e com textura micrítica, sem sinais de recristalização e, aparentemente, maciços (Figura 8.1.7).



Figura 8.1.7 - Aspecto geral da fácies de Mmd, observar micrítica homogênea e maciça.

### Interpretação

A interpretação sobre origem dos dolomitos, até alguns anos atrás, era controvertida, ao ponto de ser referida como o "Problema Dolomito" (Mckenzie, 1991; Warren, 2000). Atualmente, modelo alternativo para origem dos dolomitos é o de organogênese (Wright, 1997, 2000; Wright e Wacey, 2005) o qual se baseia na observação da elevada concentração de magnésio presente nas bainhas de cianobactérias e aumento da alcalinidade com intensa redução de sulfato por atividade bacteriana durante degradação da matéria orgânica. A quebra enzimática das proteínas, na decomposição da matéria orgânica, libera amônia o que promove a elevação do pH e da alcalinidade a níveis esperados para precipitação de dolomita (Wright, 1997). O processo bioquímico ocorreria logo abaixo da interface sedimento/água com a contínua modificação bioquímica da água intersticial. A análise de *Conophyton* arqueanos da África do Sul constatou a presença e aumento de cristais de dolomita autigênica em matriz calcítica acompanhada do progressivo aumento da desintegração de bainhas de cianobactérias (Wright, 1997). Em porções de total degradação das bainhas observou dolomito maciço sem nenhuma evidência da origem microbiana.

Este processo pode ter ocorrido nos dolomitos maciço dessa fácies sedimentar, ocultando a ação biológica na sua formação, já que outras fácies da mesma seção colunar apresentam estruturas originárias da ação microbiana, com evidências do processo de organogênese (fácies Ged). Face ao fato da presença da lama, interpreta-se que essa fácies teria se originado em ambiente de águas calmas, possivelmente rasas e protegidas da ação de ondas e correntes (Davis, 1983), considerando o contexto na qual ocorrem, em conjunto com estromatólitos.



### *Fácies de Boundstones SH Dolomítico (Bshd)*

Esta fácies é descrita como calcários dolomíticos cinza-escuros com presença de estromatólitos colunares a pseudo-colunares (tipo SH) centimétricos a métricos, associados ou não a oncólitos (Figura 8.1.8). É recorrente em vários níveis da seção, sendo que próxima ao topo apresenta oncólitos de diâmetros de até 6 cm (Figura 8.1.8).

Em seção delgada, pode-se observar *oóids* ou oncólitos arredondados a ovalados, de 0,4 a 1 mm de diâmetro maior. A amostra FR-10 mostra parcial silicificação das estruturas oolíticas (Figura 8.1.9). A amostra FR-11 apresenta-se quase que totalmente silicificada, mas preserva a estrutura oolítica devido à granulação mais fina na borda e mais grossa no núcleo. Ainda por micro-petrografia observou-se similaridade entre a fácies Bshd com a fácies God.

Amostras desta fácies são as FR-10, 11, 13 (com oncólitos) e 16.



Figura 8.1.8 – Fácies Bshd, estromatólito bulboso com oncólitos.

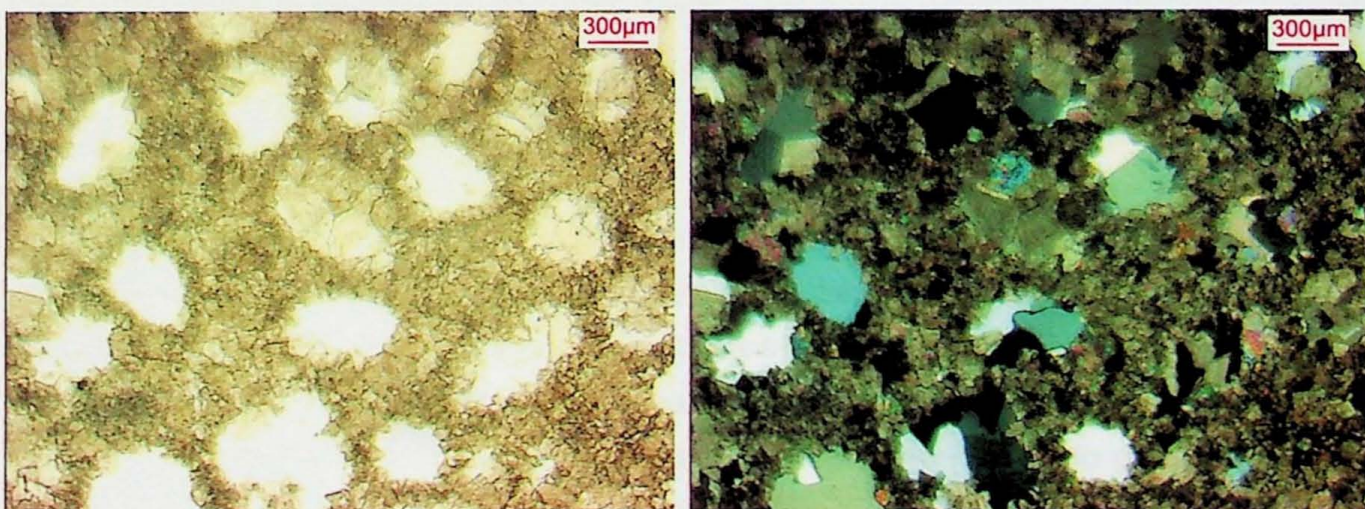


Figura 8.1.9 - Estruturas circulares interpretadas como *oóids*. Nicóis paralelos (à esquerda) e nicóis cruzados (à direita). Notar a substituição de carbonato por sílica no núcleo dos *oóids*, fácies Bshd (amostra FR-10).



## Interpretação

A presença de estromatólitos e grãos envelopados leva a interpretação de ambiente em plataforma bioconstruída, de águas agitadas, próximo à zona de infra-maré e com intensa atividade microbiana (Logan et al., 1964).

Oncóides são grãos envelopados cuja gênese está relacionada ações de algas e cianobactérias (Peryt, 1983). São encontrados em ambientes lacustrinos, fluviais e marinhos. Os oncóides marinhos ocorrem, preferencialmente, em ambientes de águas rasas, como de inter-maré e supra-maré, e de alta energia, como os canais de marés (Peryt, 1983).

### *Fácies de Mudstone Estratificado Dolomítico (Med)*

A fácies de *Mudstone* Estratificado Dolomítico (Med) é de ocorrência restrita na seção e caracterizada por corpo tabular de 4 m de espessura com estratificação plano-paralela. Amostra desta fácies é a FR-17. Não foram realizadas seções delgadas desta amostra.

## Interpretação

A presença da lama indica ambiente de águas calmas, possivelmente rasas e protegidas da ação de ondas e correntes (Davis, 1983), devido à associação com outras fácies estromatolíticas na coluna. Em comparação com a fácies Mmd, talvez os processos de dolomitização não foram tão intensos a ponto de destruir as estruturas sedimentares primárias, preservando a forma de leito plano.

### *Fácies Grainstone Estratificado Dolomítico (Ged)*

Fácies sedimentar caracterizada por pacote espesso (20 m) de *grainstone* dolomítico cinza-escuro com estratificação plano paralela. Desta fácies foram coletadas as amostras FR-18 e 19.

A textura *grainstone* foi confirmada em seções delgadas, nas quais foram possíveis observar a predominância de *ooids* na amostra como um todo, cujas formas são em geral regulares, elipsoidais, com tamanho variando entre 0,4 e 1,0 mm de diâmetro maior, ocorrendo também, mas em menor frequência, *ooids* de maior dimensão (Figura 8.1.10). A presença de intraclastos é bastante freqüente, inclusive como núcleo do grão envelopado (Figura 8.1.10). Textura *grapestone* é observada localmente, tratando-se de oóids reenvelopados (Figura 8.1.11).

Em *ooids* bem preservados, observam-se lâminas envoltórias de cor preta, provavelmente constituídas por matéria orgânica.



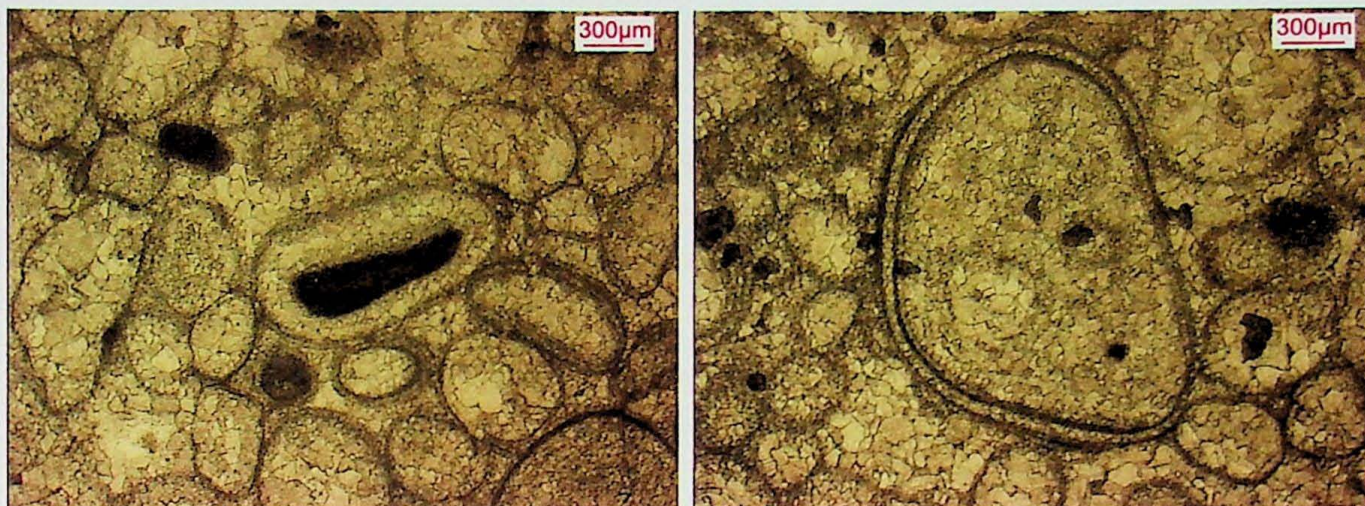


Figura 8.1.10 - À esquerda: aspecto da fácies God, notar alta densidade de oóids recristalizados e presença de intraclastos pretos, à direita: *ooid*, ou possível oncóide com tamanho superior, notar a dupla membrana preservada na recristalização (amostra FR-19).



Figura 8.1.11 - Textura *grapestone*, fácies de God (amostra FR-19).

### *Interpretação*

O ambiente deposicional para a fácies é interpretado como de águas marinhas rasas e agitadas devido à presença de *ooids*. *Ooids* são descritos comumente em áreas de intermaré, nas quais as correntes de marés constituem o processo dominante (Davis, 1983). *Ooids* modernos são encontrados em regiões de águas quentes, a baixas latitudes, como a exemplo das Bahamas, Golfo de Suez, Golfo Persa e Plataforma de Yucatã (Peryt, 1983).

### *Fácies de Rudstone Monomítico Dolomítico (Rmd)*

A fácies sedimentar Rmd é caracterizada por brecha intraformacional monomítica de dolomito cinzento, com clastos angulosos de até 5 cm de comprimento. É recorrente ao longo da seção estratigráfica, em níveis restritos de aproximadamente 1m de espessura. As



amostras representativas desta fácies são as FR-14, 15 e 20.

### *Interpretação*

A fácies sedimentar é interpretada como depositada em borda de talude, aonde são predominantes os processos de fluxo gravitacionais, devido a morfologia da quebra do talude, (Davis, 1983) capaz de formar depósitos mal selecionados como as brechas intraformacionais.

Outra interpretação é que essa fácies foi depositada em região de *forereef*, na qual existe também um desnível topográfico propiciando a geração de depósitos de fluxo gravitacionais (Friedman e Sanders, 1978)

### *Fácies de Fosforitos*

As fácies de fosforitos da ocorrência da Fazenda Ressaca são diversificadas, como apresentado por Justo (2000), porém, no levantamento realizado, não foi possível observar grandes exposições *in situ*, apenas pequenos afloramentos que permitem ao menos a coleta de amostras com posicionamento estratigráfico.

No topo da seção levantada da Fazenda Ressaca, ocorrem blocos de fosforitos alinhados de forma que sugerem a presença de camada de 10 m de espessura. No trabalho de Justo (2000), essa camada foi descrita com observação de material *in situ* em função da abertura de trincheira.

Os trabalhos de pesquisa mineral na área foram retomados recentemente, inclusive com sondagens rotativas, o que possibilitará uma investigação mais pormenorizada das fácies de rocha fosfática.

Quatro amostras coletadas possuem controle estratigráfico (FR-21, FR-22, FR-23 e FR-24), as demais foram coletadas na superfície, de forma aleatória, mas representam o corpo de rocha fosfática ali presente, cuja investigação petrográfica demonstra diversidade faciológica do depósito.

#### Descrição das amostras coletadas *in situ*

O fosforito da Fazenda Ressaca, em campo, foi descrito como fosfolutito estratificado, com porções estromatolíticas. Possui cor preta, quando fresca (Figura 8.1.12), e esbranquiçada, amarelada quando alterada, correspondente ao que Justo (2000) definiu como fosfato do tipo *chert*. Esse termo não é adequado, já que *chert* é um tipo de sílexito, mas o autor utilizou-o para referir-se ao aspecto do fosforito, preto e fosco, com fraturas conchoidais, semelhante às rochas silicosas. Os fosforitos aparecem restritos a uma camada de aproximadamente 10 m de espessura no topo da Formação Bocaina.

Seções delgadas foram realizadas das amostras FR-22 e FR-24. Em ambas as



amostras, foi possível constatar, que são constituídas por partículas arredondadas e alongadas de até 300 x 600 µm, eventualmente com laminação concêntrica não muito nítida, que podem se tratar de psóides ou pelóides fosfáticos. O contato entre as partículas não é nítido, talvez em função da presença de cimento de material semelhante ao das partículas (Figura 8.1.13).

As amostras apresentam nítida estratificação, decorrente do alinhamento e estiramento das partículas. Em alguns níveis, em média com 1mm de espessura, é possível observar micro-brechas intraformacionais.

Na amostra FR-22, as partículas encontram-se estiradas na forma de bastonetes alongados, alguns com laminação finamente crenulada (Figura 8.1.13), podendo se tratar de oncóides.

Na amostra FR-24 pode-se observar poros alongados com borda irregular de 1mm de comprimento e 0,4 mm de largura, cujo envoltório é composto por uma lâmina fina de apatita acicular, seguida de uma lâmina de óxidos-hidróxidos de ferro e preenchidos por argilominerais e/ou dolomita espática (Figura 8.1.14). Esta porosidade é semelhante a uma porosidade do tipo fenestral.

Pode-se observar também, que algumas partículas foram totalmente dissolvidas, restando apenas o cimento que as envolvia. Parte destes poros foram preenchidos por sílica microcristalina ou apatita euhedrica (Figura 8.1.14).

Por meio de MEV, pôde-se identificar a presença de sílica autigênica com aproximadamente 10 µm de diâmetro (Figura 8.1.15).



Figura 8.1.12 – Fosforito da Fazenda Ressaca



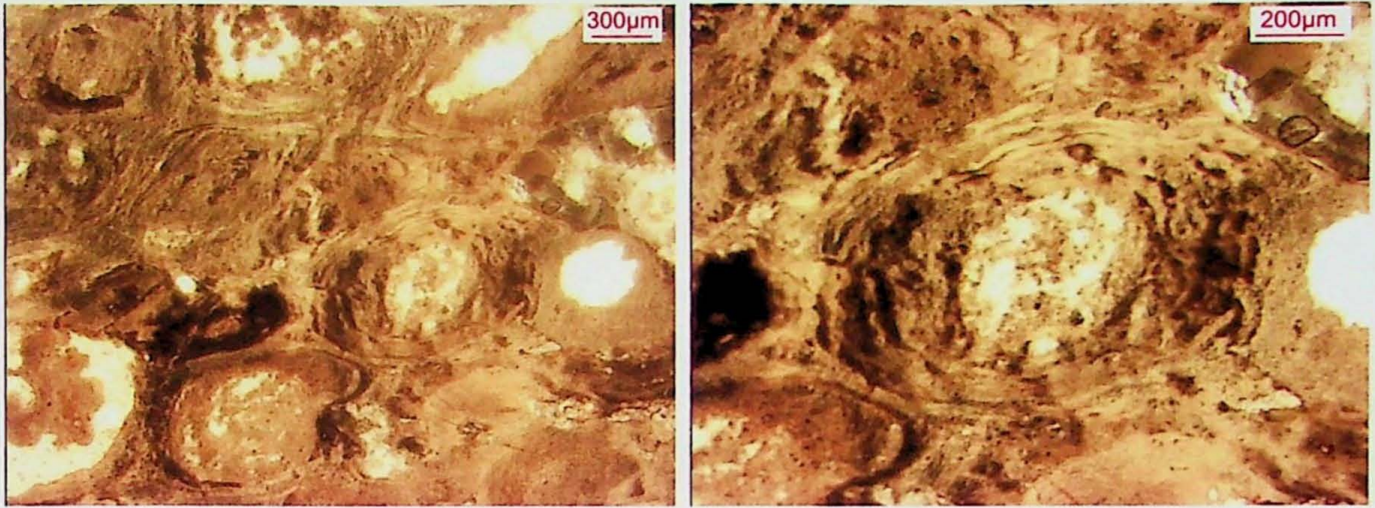


Figura 8.1.13 – Partículas fosfáticas alongadas (à esquerda), detalhe da partícula com incipiente laminação finamente crenulada (à direita).

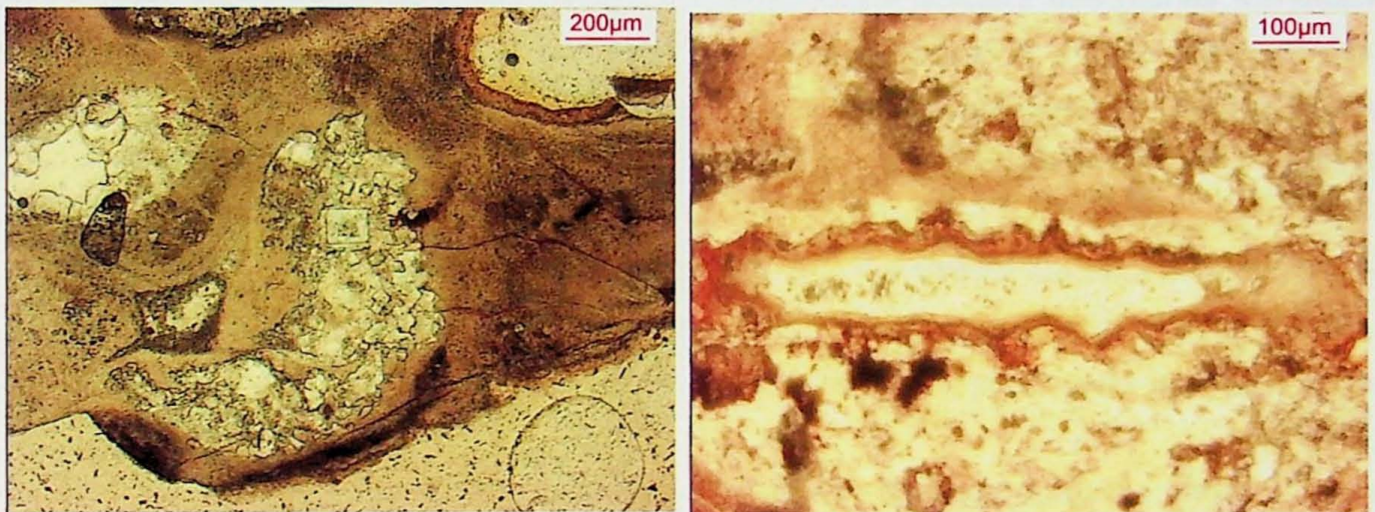


Figura 8.1.14 – Poro originário da dissolução do núcleo do grão, preenchido por apatita euédrica (à esquerda) porosidade tipo fenestral preenchida por argilo-minerais (à direita).

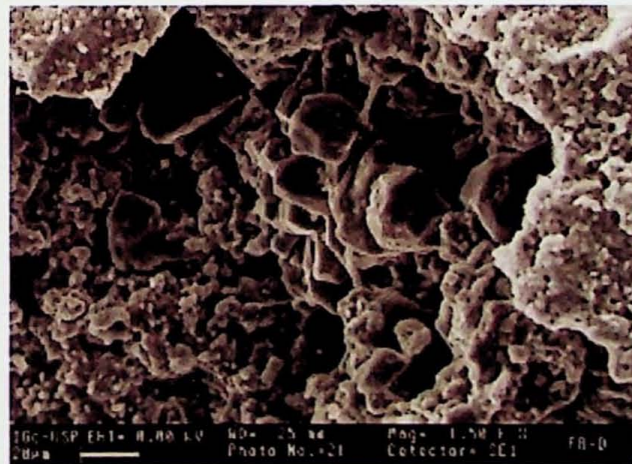


Figura 8.1.15 – Sílica autigênica encontrados no fosforito da Fazenda Ressaca (imagem obtida por MEV).



#### Descrição das amostras coletadas aleatoriamente:

As amostras coletadas aleatoriamente, de material solto, estão relativamente mais frescas do que as amostras coletadas com controle estratigráfico. Possuem cor preta fosca, incipiente estratificação crenulada e granulação muito fina. Ao microscópio eletrônico, no entanto, apresentam uma diversidade de tipos, descritos abaixo.

❖ **Fosfolutito:** textura maciça, composta de uma massa amarronzada muito fina, isótropa a nicóis cruzados. Apresenta-se toda entrecortada por veios, preenchidos aparentemente por calcedônia cripto-cristalina (Figura 8.1.16). Em algumas partes, a massa aparenta que foi dissolvida, restando apenas aglomerados, cujos interstícios foram preenchidos por argilominerais de baixa birrefringência, dispostos em arranjos fibrorradiados.

Análise sob microscópio eletrônico de varredura de amostra das rochas fosfáticas demonstram textura microcristalina muito fina (aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro dos cristais de apatita), com presença de estruturas globulares, de formas esféricas, com 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro, estruturadas por arranjo de cristais euhedrais hexagonais em textura botrioidal com tamanhos por volta de 2  $\mu\text{m}$  (Figura 8.1.17).

São encontradas formas elipsoidais com abertura hexagonal em uma extremidade e comprimento de por volta 40  $\mu\text{m}$  de comprimento e 10  $\mu\text{m}$  de largura (Figura 8.1.19), possuem textura poligonal hexagonal, semelhante a escamas, na parede interna (Figura 8.1.20).

Ainda por análise de MEV, pôde-se observar filamentos de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  de largura e 300  $\mu\text{m}$  de comprimento, aparentemente cilíndricos, que cortam a rocha. Alguns deles parecem estar encrustados por cristais de apatita (Figura 8.1.18), enquanto outros são nitidamente superficiais. Por isso, a dúvida se seriam estruturas fossilíferas ou apenas uma contaminação da rocha por formas atuais.

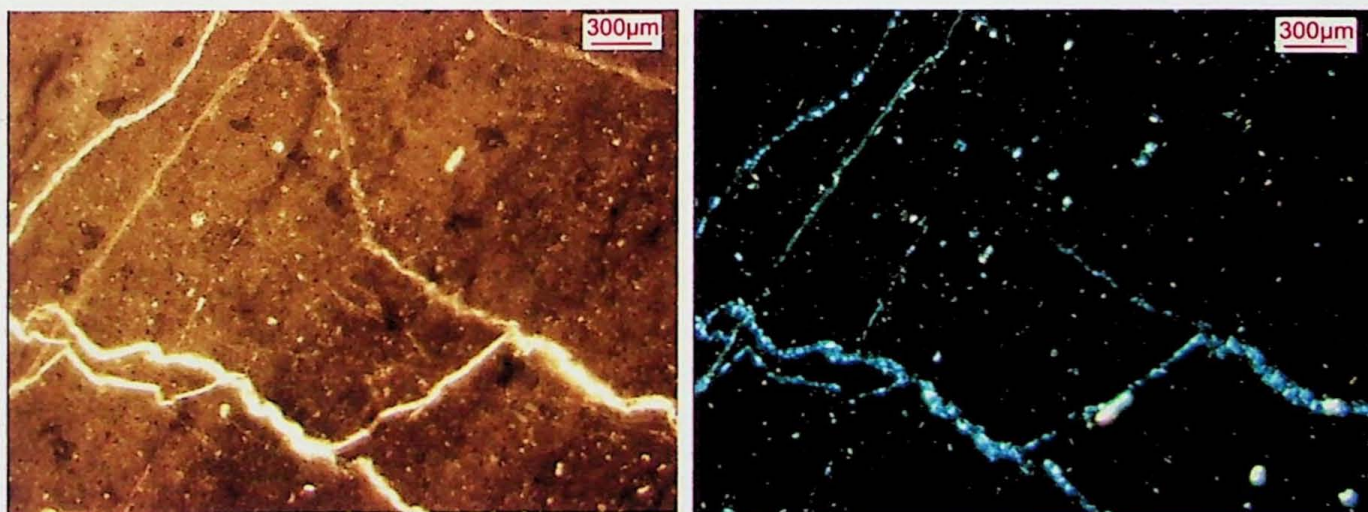


Figura 8.1.16 – Aspecto do fosfolutito com veios preenchidos por calcedônia (nicóis paralelos à esquerda e nicóis cruzados à direita).



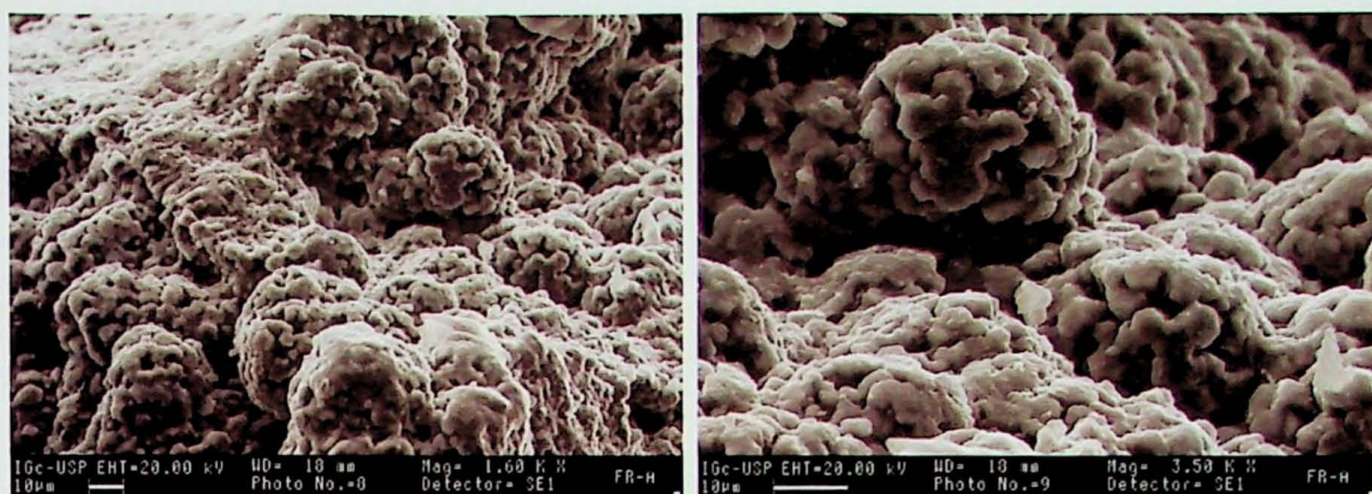


Figura 8.1.17 - Estruturas globulares, de formas esféricas, com 40 µm de diâmetro, estruturadas por arranjo de cristais euédrais hexagonais com tamanhos por volta de 2 µm (imagens obtidas por MEV, a direita detalhe da esquerda).

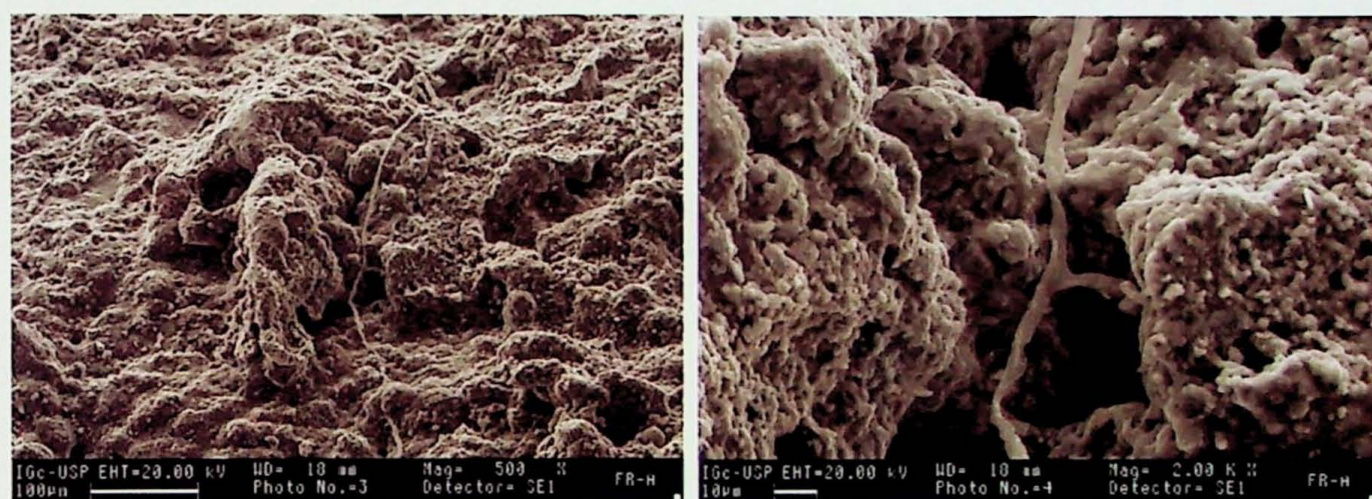


Figura 8.1.18 – Filamentos de possíveis estruturas fossilíferas. À direita, detalhe da esquerda (imagens obtidas por MEV).

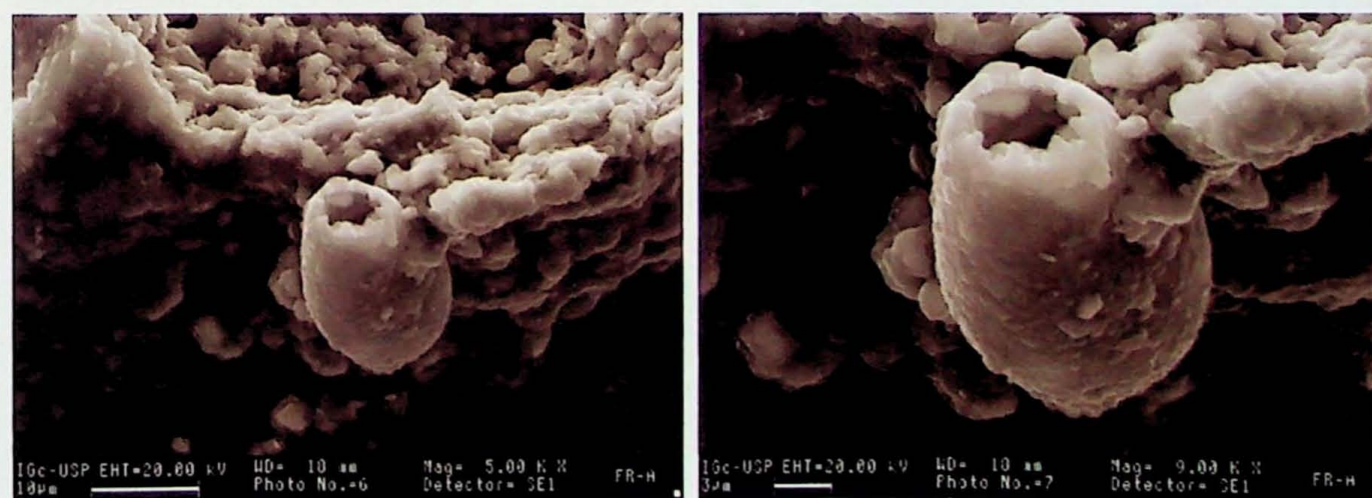


Figura 8.1.19 - As imagens obtidas por MEV mostram possíveis estruturas fossilíferas encontradas no fosforito da Fazenda Ressaca.



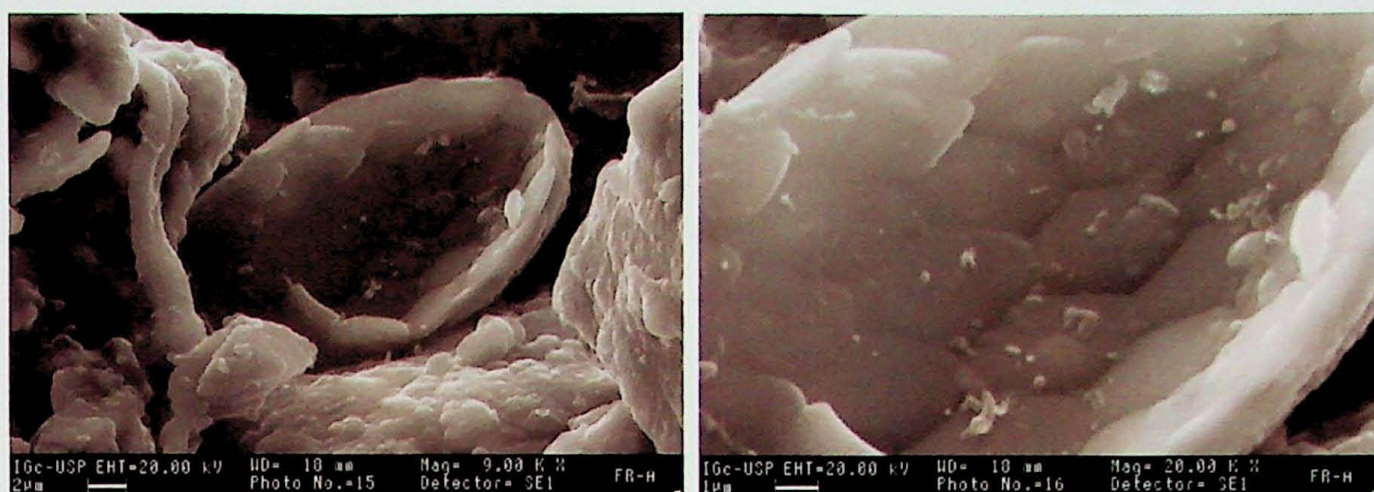


Figura 8.1.20 - Possível estrutura fossilífera encontradas no fosforito da Fazenda Ressaca partida ao meio, destacando arranjo poligonal da parede interna (imagem obtida por MEV).

❖ **Fosforito alongado:** semelhante ao fosforito das amostras FR-22 e 24. É constituído de partículas arredondadas e alongadas, de 50 a 300  $\mu\text{m}$ , algumas semelhantes a grãos revestidos, como oncóides ou pelóides, e outras à intraclastos (Figura 8.1.21). Possui um cimento em franja constituído de apatita acicular, além do próprio material fosfático microcristalino. Aparentemente, possui também uma matriz fina, constituída de calcedônia cripto-cristalina.

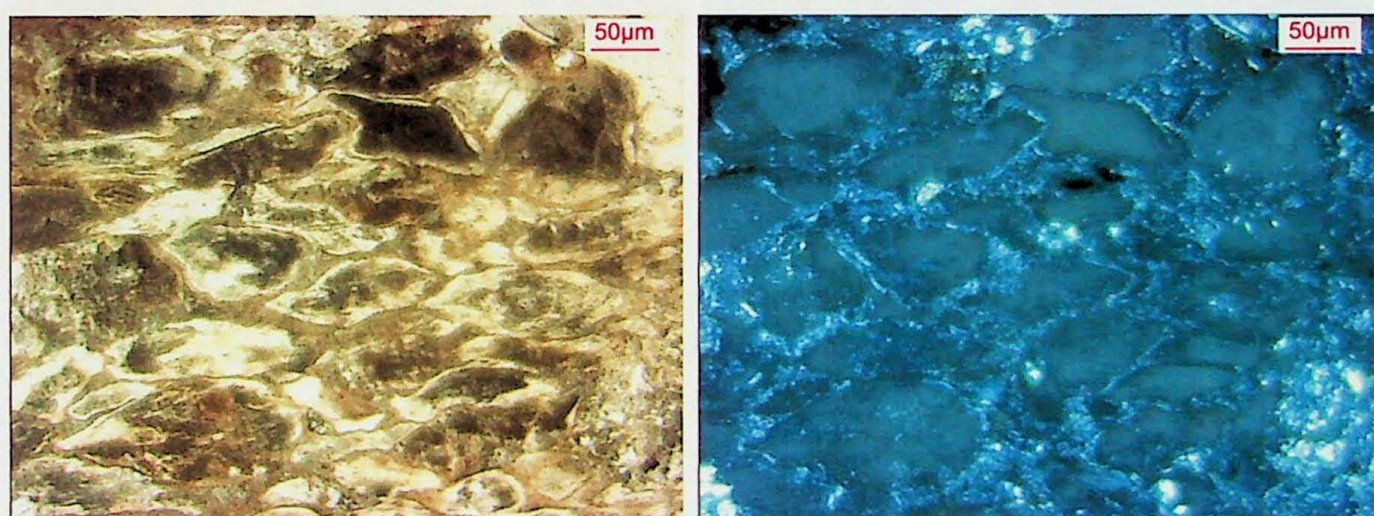


Figura 8.1.21 – Aspecto alongado do fosforito (isótropo quando nicóis cruzados, à direita)

❖ **Fosfarenito:** é composto por grãos de fosfato fino, bem arredondados, com baixa esfericidade, moderadamente selecionado, com granulação variando entre 0,05 a 1,0 mm (Figura 8.1.22). Subordinadamente, encontram-se grãos de quartzo. Os grãos possuem contato bem definido, por vezes realçado por película de material fosfático mais escuro, e o núcleo dissolvido e eventualmente substituído por apatita acicular (Figura 8.1.23). Da mesma forma, a matriz é composta de apatita acicular e também de sílica microcristalina



sacaroidal. Há também a presença de cimento carbonático envolvendo alguns grãos.

Os clastos parecem ser constituídos do fosfolutito, inclusive apresentando as fraturas e evidências de dissolução.

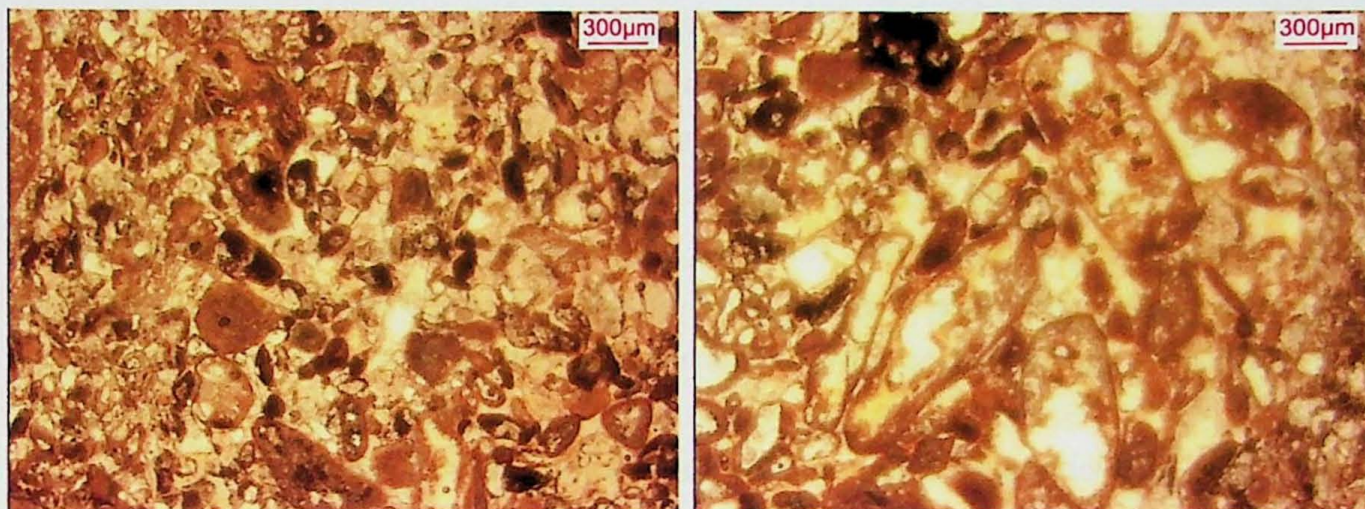


Figura 8.1.22 – Aspecto geral do fosfarenilo. Notar a heterogeneidade da granulação.

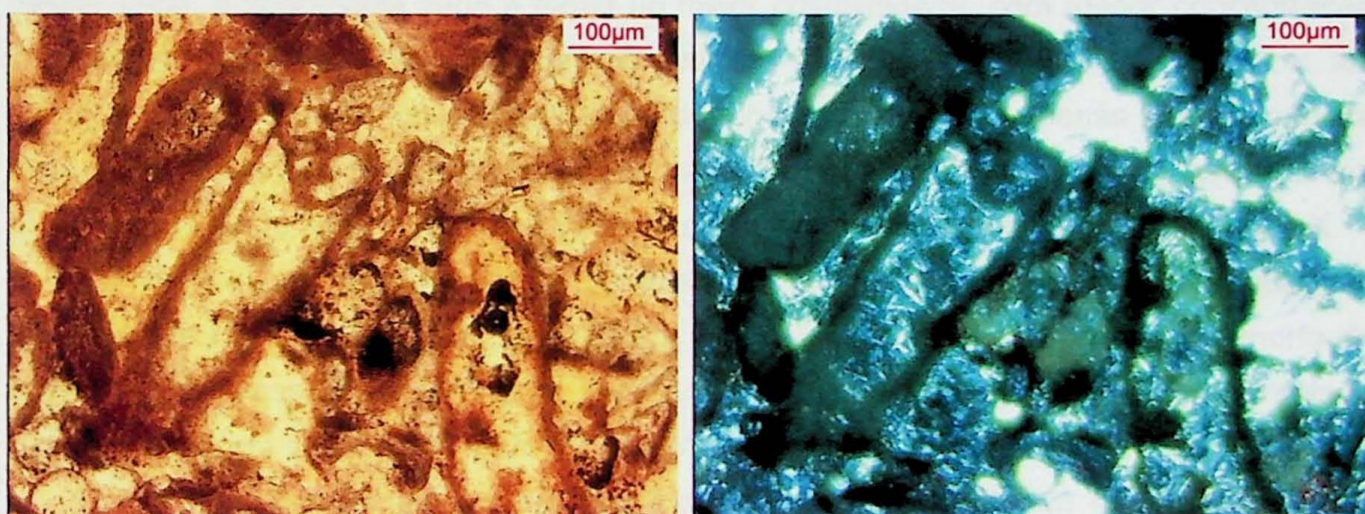


Figura 8.1.23 – Núcleo clástico dissolvido e preenchido por apatita acicular, assim como a matriz (à esquerda, nicóis paralelos e à direita, nicóis cruzados)

### Interpretação

Formas semelhantes às partículas alongadas dos fosforitos da Fazenda Ressaca foram descritas em depósitos do Cretáceo Superior - Eoceno no sul de Israel (Soudry e Champetier, 1983). A laminação fosfática concêntrica é composta por *peloids* fosfáticos (intraclastos fosfáticos, fragmentos de ossos e conchas de foraminíferos fosfatadas) ligados ao que se assemelha a um filme algálico fosfatizado em matriz argilosa ou micrítica/apatítica.

Soudry e Champetier (1983) interpretaram que esses grãos foram originados por acreção microbiana em diferentes tipos de partículas (intraclastos fosfáticos, fragmentos de



ossos, coprólitos, etc.), semelhantes a oncólitos em micro-escala. Observações ao MEV revelam serem constituídos de tubos fosfáticos de filamentos de cianobactérias empilhados de aproximadamente 5 µm de diâmetro e 1 µm de espessura. O processo de fosfatização das estruturas tubulares das cianobactérias ocorreu antes da compactação, indicado pela preservação das formas cilíndricas dos tubos.

De forma semelhante, o fosforito da Fazenda Ressaca apresenta laminação fosfática concêntrica, interpretadas como pelóides ou psóides fosfáticos (Figura 8.1.13) alongados, o que sugere que se encontravam de forma plástica, no momento de deposição. As laminações finamente crenuladas em algumas partículas sugerem contribuição microbiana (Foto 8.1.13). Outra evidência da ação biológica pode ser atribuída aos poros alongados com borda irregular, semelhantes a fenestras, possivelmente produzidos pelo metabolismo de cianobactérias.

Os cristais hexagonais foram interpretados como francolita, sendo esse uma mineral da série de carbonatos fluorapatitas com membros finais com fórmula empírica  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  (fluorapatita) e  $\text{Ca}_{10-x-y}\text{Na}_x\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{CO}_3)_z\text{F}_{0,4z}\text{F}_2$  (francolita) (Fountain e McClellan, 2000). Nessa série, a fluorapatita seria a forma de maior cristalinidade, com menor concentração de  $\text{CO}_3$ , e de maior estabilidade termodinâmica e reduzida substituição (Legeros et al., 1967), o que talvez explique a possibilidade de ter sido preservada apenas a forma original dos cristais, sendo esses posteriormente transformados em fluorapatita e, assim, seria explicado o fato de apenas esse tipo de mineral ser identificado em difratometria de raio X.

Pelo mesmo método analítico, foi detectada apenas a presença de fluorapatita nas amostras da Fazenda Ressaca. Desta forma, o mineral corresponde a um pseudomorfo de francolita que possivelmente não foi preservado já que é corresponde a uma variedade mineral altamente substituível (Mcarthur, 1985).

Investigações de nódulos modernos da costa oeste da Florida (EUA) (Fountain e McClellan, 2000) indicam que a francolita teria se formado por autigênese associada à atividade microbiana, devido à forma ovóide (5 µm de comprimento e 2 µm de largura) similares a bacilos de bactérias, e formas botrioidais (Fountain e McClellan, 2000). Com base nessa evidência, é feita referência ao modelo de Nathan et al. (1993), no qual bactérias podem atuar no seqüestro de fósforo na atividade biológica sob condições oxidantes liberando esse elemento na forma de fósforo inorgânico durante a decomposição após a morte, o que gera condições de concentração para a precipitação da francolita, sem saber ao certo, porém, se as bactérias atuam direta ou indiretamente na precipitação desse mineral.

Análogo ao fosforito da Flórida, as estruturas globulares compostas de cristais hexagonais em arranjos botrioidais identificados como pseudomorfos de francolita (Figura 8.1.17) da ordem de 10 a 20 µm, observados por MEV, nos fosforitos da Serra da Bodoquena pode-se relacioná-las à atividade microbiana. As formas orgânicas elipsoidais



com abertura denteada hexagonal em uma extremidade e comprimento de por volta 40  $\mu\text{m}$  de diâmetro, também foram encontrados nos fosforitos (Figura 8.1.19). Análise de detalhe da parede dessa estrutura demonstra serem constituídos por “escamas” na forma de polígonos hexagonais com tamanho de 5 x 3  $\mu\text{m}$  (Figura 8.1.20). Algumas estruturas encontram-se como se estivessem sido comprimidas, com colapso da porção externa.

Porter e Knoll (2000) descrevem microfósseis em “forma de vaso”, simetria radial, variando de 15 a 105  $\mu\text{m}$  de comprimento, com abertura circular ou triangular na extremidade mais fina, em nódulos dolomíticos neoproterozóicos no *Grand Canyon* (EUA). Foram associados, devido à forma, a quitinozoários ou tintinídeos. Porém, análises mais detalhadas dos autores levaram à exclusão desta hipótese e associá-los a protistas que possuem testa ou lórica rígida como *testate amoebae*.

Em particular, o membro *Euglyphidae* do gênero *Testaceafilosea*, descritos por Porter e Knoll (2000) (Figura 8.1.24), é semelhante ao encontrado no fosforito da Fazenda Ressaca (Figuras 8.1.19 e 8.1.20), que, no entanto, está bem preservado, e aparentemente preso à parede da rocha, como se fosse introduzido posteriormente. Essas observações levam-nos a cogitar a hipótese de tratar-se de uma forma atual e não fóssil precambriano.

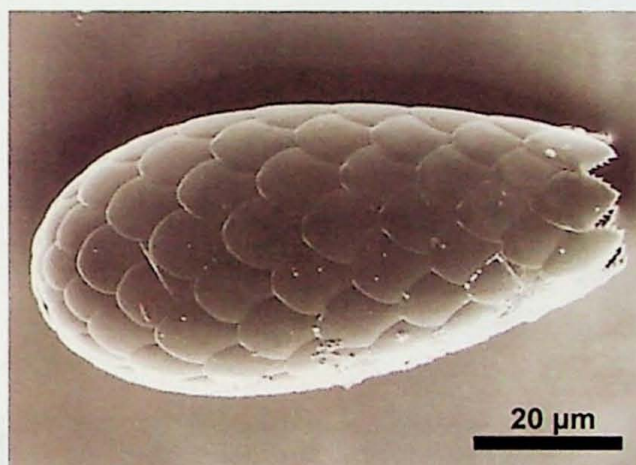


Figura 8.1.24 – Testa de *Euglypha tuberculata* com arranjo regular das escamas embricadas de sílica (Porter e Knoll, 2000)

#### Fácies Sedimentares da base da Formação Tamengo

##### *Fácies de Brecha Intraformacional Polimítica (Bip)*

Esta fácies sedimentar representa a base da Formação Tamengo e está descrita em Boggiani (1998) como brecha sedimentar de matriz micrítica dolomítica, com clastos de tamanho e formas diversificados. Compreende um corpo contínuo ao longo da Rodovia Bonito-Bodoquena, sendo registrada também em Corumbá (Pedreira Laginha) e em Porto Morrinhos (Boggiani, 1998).

Na Fazenda Ressaca, foram observados clastos mal selecionados, de dolomito fino



sub-anguloso e fosforito maciço e estratificado sub-arredondado de tamanho centimétrico, em matriz dolomítica. Foi descrita neste trabalho também na mina da Laginha em Corumbá, MS, na qual foi registrada a presença de clastos sub-arredondados de fosforito preto milimétricos a centimétricos (Figuras 8.1.25).

Em seção delgada (Figura 8.1.26) apresenta matriz micrítica com alguns cristais dispersos de dolomita espática de até 0,1 mm de comprimento. Apresenta clastos arredondados de quartzo monocristalino, variando de 0,2 a 5 mm de diâmetro, de quartzo policristalino de textura sacaroidal com diâmetro de 0,7 a superior a 1 mm, de dolomito oolítico anguloso de até 4mm de comprimento, clastos arredondados e com baixa esfericidade de material fosfático fino e fraturado e clastos angulosos a sub-arredondados de fosforito constituído por pelóides.

Os clastos de quartzo aparecem manteados por dolomita de granulação mais fina que a matriz. É possível observar que o material fosfático reagiu com a matriz carbonática, gerando uma borda de alteração de cor bege mais escura que a matriz e com cristais de dolomita espática (Figura 8.1.25)

### *Interpretação*

A fácies Bip foi interpretada como brecha de talude, depositada na quebra do talude aonde são predominantes os processos de fluxo gravitacionais (Davis, 1983). Possivelmente foi formada pelo rebaixamento eustático com retrabalhamento e deposição dos clastos oriundos da Formação Bocaina na borda de plataforma (Boggiani, 1998). Como o nível fosfático está estratigraficamente abaixo da brecha, justifica-se a presença dos mesmos nesta fácies sedimentar e sua forma sub-arredondada implica em transporte.

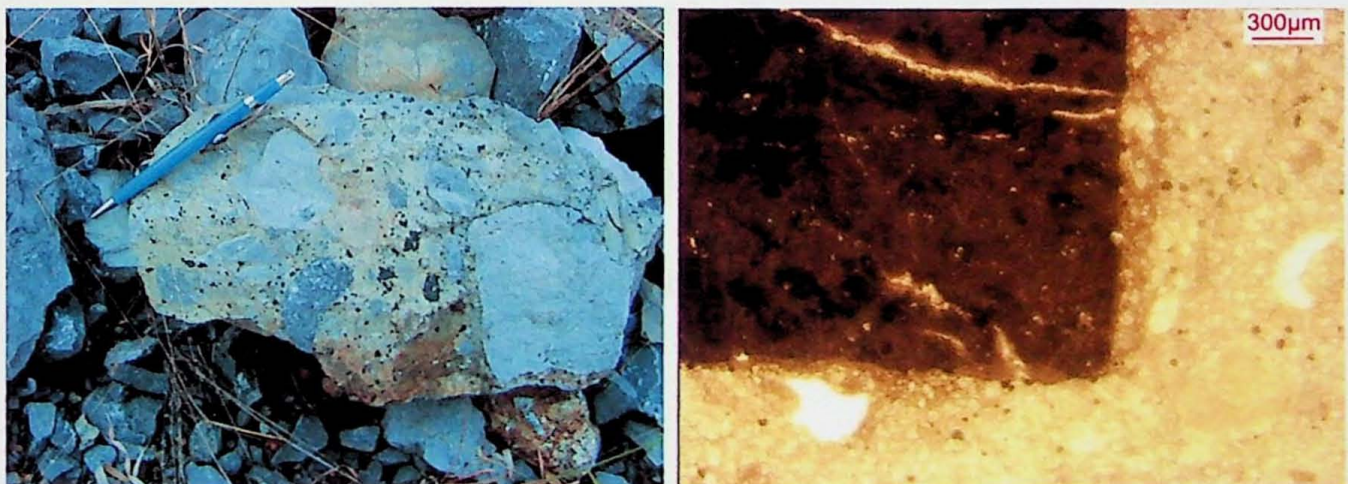


Figura 8.1.25 - Brecha Intraformacional Polimítica (Bip), da base da Formação Tamengo (Mina Laginha em Corumbá, à esquerda) e borda de reação do clasto de fosforito com a matriz dolomítica (à direita, nicóis paralelos).



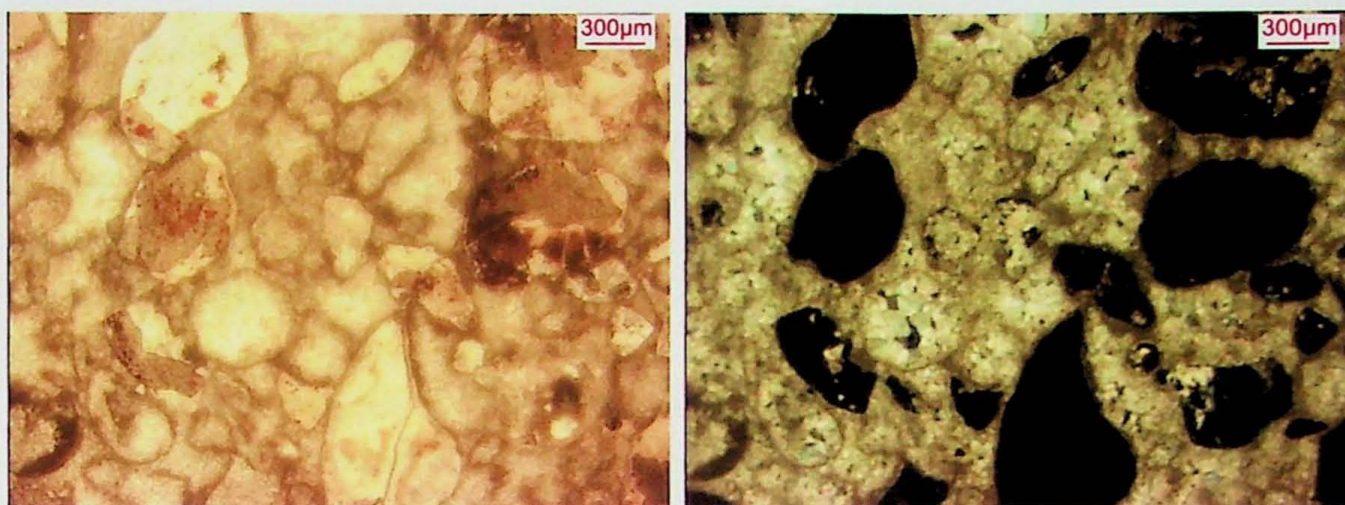


Figura 8.1.26 – Aspecto da brecha intraformacional polimítica em seção delgada. Notar clastos de fosforito isótopos sob nicóis cruzados (direita).

## 8.2 Geoquímica

### 8.2.1 Elementos maiores, menores e traços para os dolomitos

As análises químicas de rocha total da porção carbonática da Fazenda Ressaca foi realizada pelo método de Fluorescência de Raios-X (FR-X) no Laboratório de Fluorescência de Raios-X do IGc-USP.

Para elementos maiores e menores foi utilizada a pastilha fundida confeccionada no Laboratório de Química do IGc-USP, e para elementos traços foi utilizada a pastilha prensada, confeccionada no Laboratório de Preparação de Amostras do IGc-USP.

Foram analisadas 14 amostras de dolomito: FR-01, 03, 05, 09, 10, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20 e 25; mais duas duplicatas: FR - 09 e 16.

Todas as amostras são da Formação Bocaina e compreendem *grainstone* e *mudstone* além de brechas intraformacionais (ver Figura 8.1.2). Apenas a amostra FR-25 compreende a brecha polimítica da Formação Tamengo.

O padrão IPT-48 foi analisado juntamente as amostras a fim de comparar os valores obtidos com os valores recomendados.

Os resultados obtidos estão apresentados no anexo A.



### 8.2.2 Elementos maiores, menores e traços para os fosforitos

As análises de elementos maiores, menores e traços foi realizada no Laboratório de Química do IGc-USP, pelo ICP-OES (espectrometria por emissão ótica com plasma indutivamente acoplado). Duas amostras possuem controle estratigráfico, FR-22 e FR-24, e duas não possuem controle estratigráfico, FR-A e FR-B. Foi realizada a duplicata da amostra FR-A.

Para a análise por ICP-OES, as amostras foram inicialmente britadas, cominuídas em prensa hidráulica e por fim, moídas em moedor de bolas de ágata. Em uma alíquota de 0,25g do pó seco das amostras foi adicionado 0,75g da mistura dos sais tetraborato de lítio e metaborato de lítio seco (1:4), e introduzido em mufla elétrica a 1000 °C por 20 minutos, em cadinho de grafite. O material fundido foi avolumado com 150 mL de água e 25 mL de HNO<sub>3</sub> 2N e dissolvido em agitador magnético. Uma alíquota de 50 mL de cada amostra foi separada e adicionada 3 gotas de HF 48%, para garantir que o elemento Zr permanecesse em solução.

Os padrões NIST-2711 e 694 foram analisados juntamente com as amostras a fim de comparar os valores obtidos com os valores recomendados. O controle do *drift* foi realizado a partir da amostra PI-41c que foi analisada juntamente as amostras do projeto, em intervalos de aproximadamente 30 minutos. O *drift* corresponde a descalibração do aparelho com o tempo e precisa ser corrigido para garantir a qualidade das análises.

Os resultados estão apresentados no anexo B. As amostras foram analisadas também pelo ICP-MS, visando à quantificação dos elementos terras raras. Porém apresentam bons resultados para elementos traços, alguns apresentados separadamente na no anexo C.

O percentual de perda ao fogo (P.F.) está em torno de 1%, representado provavelmente o flúor, presente no mineral flúor-apatita.

Os dados obtidos são confiáveis, pois as análises totalizam valores próximos a 100% (máximo 102% e mínimo 100,10%). A análise da duplicata apresenta-se muito semelhante, o que é um bom indicativo da qualidade das análises, assim como os padrões analisados também apresentam valores muito próximos aos recomendados pelos certificados.



### 8.2.3 Elementos terras raras para fosforitos

Primeiramente foi analisada apenas uma amostra de fosforito (FR-22) pelo método do ICP-MS (espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado). Obteve-se uma análise quantitativa e uma semi-quantitativa, visando os elementos terras raras.

Posteriormente, foram encaminhadas ao laboratório outras três amostras de fosforito (FR-A, FR-B e FR-24) das quais existe análise de elementos maiores, menores e traços pelo método do ICP-OES, para analisar também os elementos terras raras e comparar os resultados dos dois métodos. A amostra FR-22 foi re-analisada com a finalidade de duplicata.

Para o procedimento analítico, o pó das amostras (previamente preparado) foi dissolvido por dissolução ácida em forno de microondas. Em uma alíquota de 100mg de amostra, adicionou-se 5mL de HNO<sub>3</sub> destilado e 15 mL de HF destilado. Efetuou-se então o ataque em forno de microondas com pressão controlada por 3 horas. Posteriormente as amostras passaram por três etapas de secagem em chapa elétrica para eliminação de HF, e então foram avolumadas para 100mL.

O anexo D mostra os dados para todos os elementos da tabela periódica, obtidos na primeira análise realizada com a amostra FR-22 e o anexo E mostra os dados exclusivos para elementos terras raras tanto da primeira como segunda análise.

## 8.3 Isótopos Estáveis

Análises preliminares pelo método de catodo-luminescência foram realizadas nas amostras de dolomito e fosforito das porções das quais também foram extraídas as seções delgadas.

As amostras de dolomito exibem, em geral, luminescência relativamente alta, expressa na forma de cores em tons de vermelho e laranja (Figura 8.3.1), relacionados provavelmente à presença de manganês e ferro. As porções menos luminescentes, com tonalidades em azul escuro, representam composições mais próximas da original para os carbonatos, se considerarmos que o manganês e o ferro seriam elementos incorporados pelas águas meteóricas (Hemming et al., 1989) o que, conseqüentemente, poderia provocar alteração da composição original da amostra.

As amostras da Fazenda Ressaca foram submetidas ao método a fim de identificar as porções menos alteradas, garantindo desta forma a coleta de amostra com uso de broca milimétrica a fim de se obter um valor de isótopo de C e O mais próximo do valor da água no momento da deposição.



Oito amostras de dolomitos da Fazenda Ressaca foram encaminhadas ao Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade Federal de Pernambuco (NEG-LABISE – UFPE) para a análise de isótopos de Carbono e Oxigênio.

Os resultados para isótopos de C e O estão representados na tabela 8.3.1.

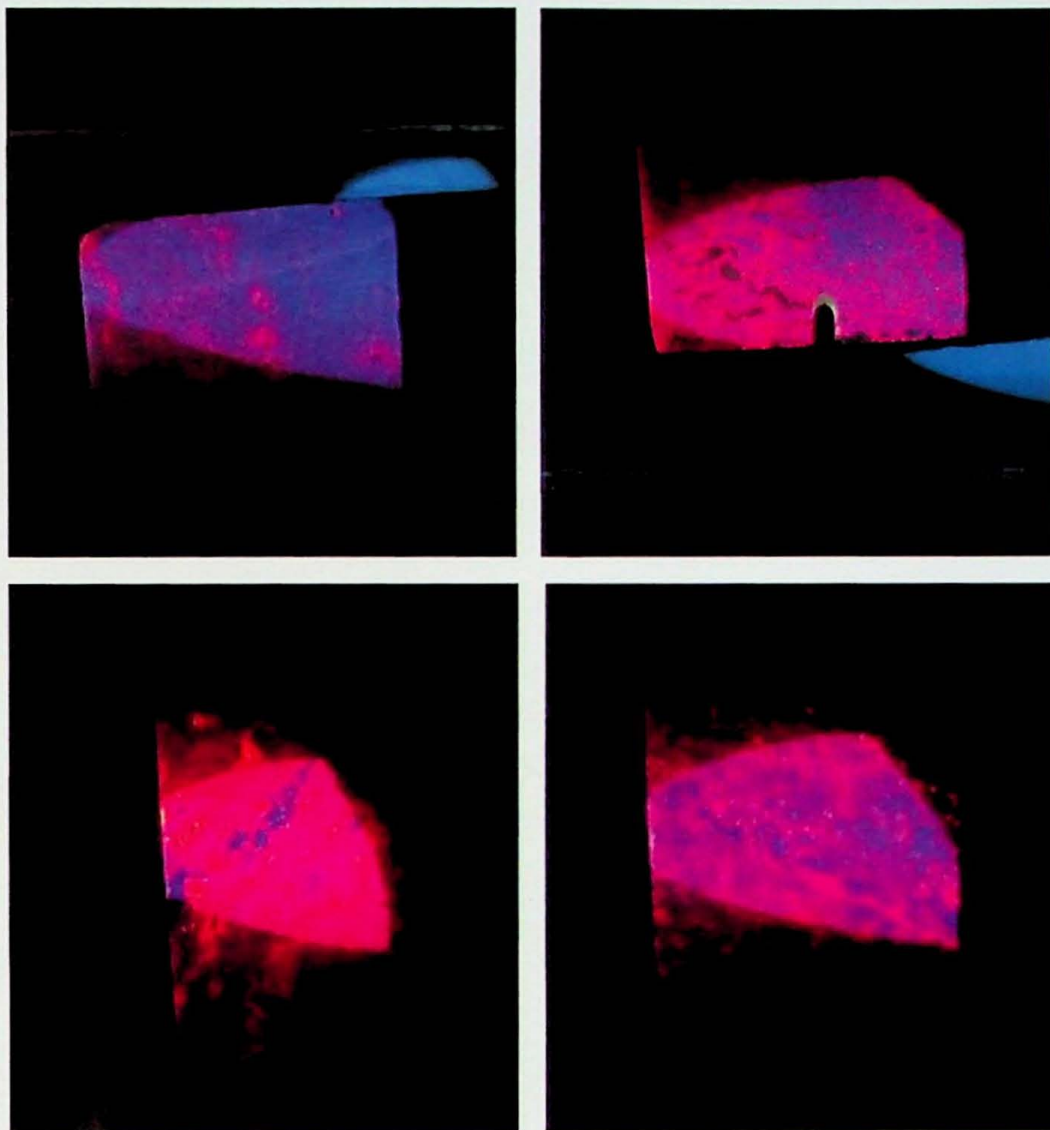


Figura 8.3.1 – Imagens da catodo-luminescência mostrando aspectos dos dolomitos da Formação Bocaína. As porções menos luminescentes (em azul) foram amostradas (Cada amostra na fotografia apresenta 2,5 cm de largura).



Tabela 8.3.1 – Isótopos de C e O para dolomitos da Fazenda Ressaca

Amostra	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}\text{‰}$
FR-03	2.44	-4.08
FR-04	2.62	-3.51
FR-06a	1.73	-5.26
FR-07	0.95	-3.30
FR-08	1.79	-4.40
FR-10	3.15	-3.91
FR-17	1.96	-1.70

## 9. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

### 9.1 Dados geoquímicos

#### 9.1.1 Dolomitos x Fosforitos

Os resultados obtidos pela análise química das 14 amostras de dolomitos através da técnica de FR-X estão apresentados no anexo A.

Por tratar-se de dolomitos, são elevadas as concentrações de óxido de cálcio, em média superiores a 30%, e elevada porcentagem de perda ao fogo, superior a 40%, referente ao  $\text{CO}_2$ . As concentrações de óxido de magnésio também são expressivas, em torno de 20%.

Para os outros elementos maiores analisados, representados sob a forma de óxidos, não apresentam teores significativos, estando a maior parte deles abaixo do limite de detecção do aparelho, bem como os os elementos traços. Da mesma forma, os elementos que representam a fração terrígena (Al e K) também encontram-se abaixo do limite de detecção, o que sugere sedimentação autigênica sem contribuição significativa de sedimentos siliciclásticos.

Existe uma correlação muito baixa ( $r = 0,1726$ ) entre os elementos Ca e P (representados por CaO e  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) (anexo F). Isso pode estar relacionado ao fato do elemento cálcio estar preferencialmente ligado à formação de minerais carbonáticos e não a minerais fosfáticos, para estes dolomitos. Para a confecção deste gráfico foram excluídas as amostras FR-10 por estar parcialmente silicificada, e as amostras FR-20 e FR-25 por tratarem-se de brechas.

O elemento Sr é fortemente correlacionável com o Ca ( $r = 0,7242$ ) (anexo G), o que sugere que o Sr foi incorporado na estrutura dos minerais carbonáticos durante a precipitação.



A concentração de  $P_2O_5$  é baixa e mantém-se relativamente estável em toda a coluna estratigráfica. Apenas eleva-se o teor na amostra FR-20 e 25. A primeira encontra-se estratigraficamente abaixo da camada de fosforito. A segunda compreende brecha polimítica da Formação Tamengo e apresenta 12,5% de  $P_2O_5$  uma vez que possui clastos centimétricos de fosforito.

Não se pode concluir portando que o teor de fósforo aumentou gradativamente e significativamente ao longo da coluna, culminando na deposição de um sedimento predominantemente fosfático. Por outro lado, os dados geoquímicos apontam para um evento fosfogenético abrupto.

Os dados obtidos são confiáveis, pois as análises totalizam valores próximos a 100% (máximo 100,82% e mínimo 99,04%). As análises das duplicatas apresentam-se muito semelhante, o que é um bom indicativo da qualidade das análises, assim como o padrão analisado também apresenta valores muito próximos aos recomendados pelo certificado.

#### *9.1.2 Análises químicas dos fosforitos*

Os resultados obtidos pela análise química das quatro amostras de fosforitos através da técnica de ICP-OES (espectrometria por emissão ótica com plasma indutivamente acoplado) estão apresentados no anexo B.

Pode-se observar os valores elevados para CaO e  $P_2O_5$ , que totalizam quase 100% da rocha, tendo em vista que o cálcio e o fósforo são os componentes essenciais dos minerais do grupo da apatita, presentes nestes fosforitos.

Os elementos que representam a fração terrígena (Al, K e Mg) possuem concentrações baixas nos fosforitos da Fazenda Ressaca, o que indica reduzida contribuição de sedimentos silicilásticos na formação destas rochas. A forte correlação negativa entre CaO e  $Al_2O_3$  ( $r = -0,9799$ ) (anexo H) e a correlação negativa de  $P_2O_5$  com  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $K_2O$  (anexo I), reforçam a interpretação de que os elementos Ca e P não estão associados a fração terrígena, e portanto, estão relacionados a sedimentação autigênica. A moderada correlação positiva de CaO com  $P_2O_5$  ( $r = 0,5158$ ) (anexo J) corrobora com as conclusões e demonstra que o cálcio está associado ao fósforo na gênese de minerais fosfáticos.

No entanto, apesar de subordinada a contribuição siliciclástica às rochas fosfáticas, a alta correlação entre  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  ( $r = 0,87$ ) (anexo H) indica que o elemento silício participa da fração terrígena, representada pelo alumínio. Por imagens de MEV, pôde-se notar que parte da sílica está presente sob a forma autigênica e não detrítica (Figura 8.1.15), logo, a sílica relacionada à fração terrígena deve estar associada a outros minerais silicáticos, possivelmente filossilicatos também encontrados nessas amostras.

A baixa correlação entre  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$  ( $r = 0,2728$ ), bem como baixíssima com MgO ( $r = 0,06$ ), sugerem que estes elementos não sejam originários do aporte terrígeno (anexo



H). Já a correlação moderada negativa entre  $\text{MgO}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $r=0,6037$ ) (anexo I) pode sugerir que este elemento não está incorporado às fases de minerais fosfáticos. Logo, intereta-se que o Mg faça parte dos minerais carbonáticos.

A moderada correlação entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $r=0,5753$ ) (anexo J) pode ser interpretada como presença de fósforo adsorvido em partículas de óxido-hidróxidos de Fe (Rao et al., 2002). A moderada correlação entre  $\text{CaO}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $r=0,5158$ ) (anexo J) indica que estes elementos podem ser originários de mais de uma fonte ou fontes diferentes (Rao et al., 2002).

Para os elementos traços, observa-se valores em torno de 28 e 175 ppm quando analisado pelo ICP-OES (anexo B) e variando entre 31,5 e 186 ppm, quando analisado pelo ICP-MS (anexo C) para o elemento Ba. Estes valores podem ser considerados empobrecidos quanto comparados à média para fosforitos (Altschuler, 1980) (anexo C).

Para outros elementos traços, as análises pelo ICP-OES estão abaixo do limite de detecção do aparelho, há análises de quatro amostras pelo ICP-MS (anexo C) e uma análise multi-espectral para a amostra FR-22 (anexo D).

Para a amostra FR-22, registra-se baixa concentração dos elementos Cu (6,36 ppm), Ni (8,55 ppm), Cd (2,193 ppm) e V (9,89 ppm) e elevada concentração de Zn (155,92 ppm) (anexo C). Estes elementos, juntamente ao Ba, são incorporados pela matéria orgânica e podem ser de origem marinha ou biogênica como verificado para os fosforitos da costa do Peru e da Namíbia, os quais registram valores elevados para estes elementos (Rao et al., 2002; Rao et al., 2008).

Os valores empobrecidos em Ba, Cu, Ni Cd e V são interpretados, para os fosforitos da Fazenda Ressaca, como alterados na diagênese ou pelo intemperismo, já que o esperado eram valores mais elevados para estes elementos.

Já o Sr apresenta valores elevados, em torno de 420 ppm ou superiores a 800 ppm, próximos à média mundial para os fosforitos (Altschuler, 1980). O elemento possui alta correlação com  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $r=0,705$ ) e baixíssima com  $\text{CaO}$  ( $r=0,0447$ ) (anexo J). Para os fosforitos de Udaipur, Índia, a boa correlação entre Sr e  $\text{P}_2\text{O}_5$  e excelente entre Sr e  $\text{CaO}$  pode indicar que o elemento foi incorporado na estrutura química da carbonato-flúor-apatita, no momento de sua formação (Rao, 1984). No entanto, para as amostras da Fazenda Ressaca, não é possível afirmar o mesmo, uma vez que o elemento possui boa correlação com  $\text{P}_2\text{O}_5$ , porém não é correlacionável ao  $\text{CaO}$ .



### 9.1.3 Elementos terras e interpretações genéticas para os fosforitos da Fazenda Ressaca

Os resultados da análise de elementos terras raras para fosforitos da Fazenda Ressaca podem ser observados no anexo E, bem como o material de referência analisado (BR).

O conteúdo total de ETR varia entre 23,32 e 42,78 ppm, que são concentrações baixas quando comparados a outros fosforitos (Rao et al., 2002), porém esperadas para fosforitos primários (em torno de 15 ppm) em contrapartida a fosforitos retrabalhados (em média 650 ppm) (Ilyin, 1998).

Quando as concentrações de ETR são normalizadas para o folhelho (PAAS) (McLennan, 1989) (tabela 9.1.1), observa-se o padrão de distribuição dos ETR (Figura 9.1.1).

Tabela 9.1.1 – Concentrações (ppm) de ETR normalizadas para Folhelho PAAS

ETR	PAAS*	FR-A <sub>n</sub>	FR-B <sub>n</sub>	FR-24 <sub>n</sub>	FR-22 <sub>n</sub>		Média dos fosforitos**
La	38,2	0,15	0,10	0,16	0,16	0,16	3,48
Ce	79,6	0,16	0,13	0,23	0,20	0,19	1,31
Pr	8,83	0,13	0,08	0,16	0,16	0,15	2,38
Nd	33,9	0,15	0,10	0,20	0,18	0,18	2,890855
Sm	5,55	0,19	0,15	0,29	0,24	0,23	3,603604
Eu	1,08	0,18	0,16	0,31	0,26	0,24	6,018519
Gd	4,66	0,23	0,21	0,44	0,30	0,28	2,746781
Tb	0,774	0,20	0,19	0,39	0,26	0,24	4,134367
Dy	4,68	0,21	0,21	0,41	0,26	0,24	4,102564
Ho	0,991	0,22	0,23	0,48	0,26	0,25	4,238143
Er	2,85	0,22	0,24	0,52	0,27	0,24	8,175439
Tm	0,405	0,22	0,25	0,55	0,27	0,25	2,962963
Yb	2,82	0,19	0,22	0,49	0,24	0,21	4,468085
Lu	0,433	0,18	0,21	0,50	0,24	0,21	6,235566

\* média da concentração de ETR de 23 folhelhos pós-arqueanos da Austrália (McLennan, 1989).

\*\* média da concentração de ETR normalizada para diversos fosforitos (Altschuler, 1980).



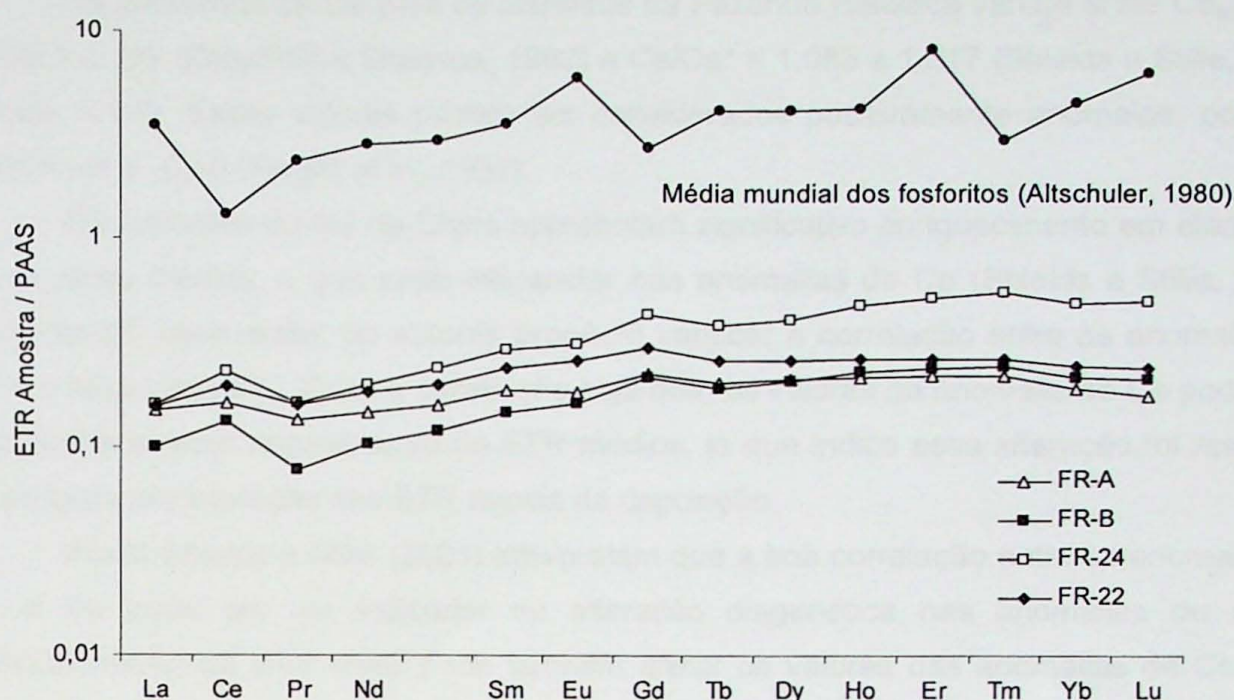


Figura 9.1.1 – Curva de distribuição de ETR para fosforitos da Fazenda Ressaca, concentrações normalizadas para o folhelho PAAS (McLennan, 1989).

Tabela 9.1.2 – Anomalias de Ce, Eu e Pr e relações entre ETR

Amostras	FR-A <sub>n</sub>	FR-B <sub>n</sub>	FR-24 <sub>n</sub>	FR-22 <sub>n</sub>	FR-22a <sub>n</sub>	FR-22 Q <sub>n</sub>	FR-22 SQ <sub>n</sub>
Ce <sub>anomalia</sub> <sup>1</sup>	0,035	0,119	0,129	0,074	0,077	0,038	0,048
Ce/Ce* <sup>2</sup>	1,085	1,317	1,347	1,185	1,194	1,092	1,116
Eu <sub>anomalia</sub> <sup>3</sup>	-0,051	-0,043	-0,067	-0,019	-0,022	-0,041	0,026
Eu/Eu* <sup>4</sup>	0,285	0,272	0,365	0,352	0,339	0,297	0,377
Pr/Pr* <sup>5</sup>	0,878	0,653	0,752	0,836	0,828	0,851	0,759
Dy <sub>N</sub> /Sm <sub>N</sub>	1,131	1,411	1,406	1,081	1,052	0,994	0,957

1)  $Ce_{anomalia} = \log [3Ce_n / (2La_n + Nd_n)]$  (Elderfield e Greaves, 1982); 2)  $Ce/Ce^* = 3Ce_n / (2La_n + Nd_n)$  (Shields e Stille, 2001); 3)  $Eu_{anomalia} = \log [2Eu_n / (Sm_n + Gd_n)]$  (Elderfield e Greaves, 1982); 4)  $Eu/Eu^* = Eu_n / (Sm_n + Gd_n)^{0,5}$  (Shields e Stille, 2001; Chen et al., 2003); 5)  $Pr/Pr^* = 2Pr_n / (Ce_n + Nd_n)$  (Shields e Stille, 2001; Chen et al., 2003).

Observam-se curvas regulares (Figura 9.1.1), com leve anomalia positiva de Ce, e suave enriquecimento em elementos terras raras pesados. Para o elemento Eu não é observada nenhuma anomalia significativa. A curva de distribuição de ETR para a média mundial dos fosforitos (Altschuler, 1980) aparece bem acima das curvas para os fosforitos da Fazenda Ressaca, uma vez que os últimos são empobrecidos nestes elementos quando comparados à curva de distribuição média.



As anomalias de Ce para os fosforitos da Fazenda Ressaca variam entre  $Ce_{anomalia} = 0,035$  e  $0,129$  (Elderfield e Greaves, 1982) e  $Ce/Ce^* = 1,085$  e  $1,317$  (Shields e Stille, 2001) (tabela 9.1.2). Esses valores podem ser considerados positivamente anômalos, pois são superiores a  $-0,10$  (Wright et al., 1987).

Os fosforitos do Sul da China apresentam significativo enriquecimento em elementos terras raras médios, o que pode influenciar nas anomalias de Ce (Shields e Stille, 2001). Para corrigir esse efeito, os autores propõem verificar a correlação entre as anomalias de Ce e a razão  $Dy_n/Sm_n$ . Caso a correlação seja boa, os valores da anomalia de Ce podem ter sido afetadas pelo arqueamento de ETR médios, já que indica essa alteração foi resultado da progressiva lixiviação dos ETR depois da deposição.

Ainda Shields e Stille (2001) interpretam que a boa correlação entre as anomalias de Ce e Eu pode ser um indicador de alteração diagenética nas anomalias de Ce. O enriquecimento de ETR leves pode também afetar os valores das anomalias de Ce. Para corrigir esse efeito, os autores utilizam a anomalia de Pr  $[Pr/Pr^* = 2Pr_n/(Ce_n + Nd_n)]$ . Caso  $Pr/Pr^* \geq 1$ , existe anomalia de Ce verdadeira; caso  $Pr/Pr^* = 1$ , o enriquecimento anômalo de La pode afetar as anomalias de Ce.

Para os fosforitos da Fazenda Ressaca os processos diagenéticos não podem ser desconsiderados, já que não há dados conclusivos que apontem para um valor original da água do mar, apesar da fraca correlação entre anomalias de Ce e Eu ( $r = 0,097$ ) (Figura 9.1.2). A forte correlação positiva entre anomalia de Ce e a razão  $Dy_n/Sm_n$  ( $r = 0,8849$ ) não é significativa para estes fosforitos uma vez que não apresentam padrão de enriquecimento em ETR médios. Não é possível também utilizar o parâmetro de anomalias de Pr, já que os valores são inferiores a 1 (tabela 9.1.2).

As anomalias positivas de Ce são interpretadas como produto de águas pouco oxigenadas (Shields e Stille, 2001) e até relacionadas à paleo-oceanos estratificados (Mazumdar et al., 1999).

Assim, a partir dessas observações, pode-se dizer que provavelmente este padrão de distribuição de ETR reflete as condições precárias de oxigenação do ambiente diagenético redutor, no qual a matéria orgânica foi preservada, possibilitando a origem dos fosforitos da Fazenda Ressaca.



## 9.2 Isótopos Estáveis

### 9.2.1 Isótopos de Carbono e interpretações paleoambientais

A variação dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e de carbono orgânico em carbonatos neoproterozóicos e do início do Cambriano indica fortes oscilações na composição isotópica das águas oceânicas (Kaufman e Knoll, 1995).

Valores positivos de  $\delta^{13}\text{C}$  são registrados em regiões de alta produtividade orgânica como resultado do aumento da taxa de matéria orgânica soterrada nos sedimentos de margens passivas atuais em tratos de sistema deposicional de mar alto, caracterizando superfícies de inundação máxima. A matéria orgânica é enriquecida em isótopo leve de carbono ( $^{12}\text{C}$ ), tornando as águas enriquecidas no isótopo pesado ( $^{13}\text{C}$ ), logo, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de carbonatos depositados em regiões de elevada produtividade orgânica serão positivos (Tucker, 1989).

Eventos com fortes excursões negativas de  $\delta^{13}\text{C}$  são considerados como produto de eventos glaciais Stuartiano e Varangeniano (atualmente considerado como Marinoano), ou valores próximo a zero, como o limite Neoproterozóico-Cambriano (Jiedong et al., 1999).

Kimura et al. (1997), baseados em estudos isotópicos de sucessões carbonáticas do norte do Irã (limite Neoproterozóico-Cambriano), propõe que as mudanças oceânicas após a explosão de vida Cambriana deve-se condições de águas quentes, geralmente estagnadas em oceanos estratificados (cujas águas superficiais eram oxigenada enquanto as águas profundas sem oxigenação e ricas em nutrientes) e quebra da estratificação por correntes marinhas ascendentes que aumentam a produtividade do fitoplâncton, causando uma queda brusca nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ .

Para a seqüência carbonática e fosfática na região de Durmala (Índia) (Banerjee et al., 1997), os dolomitos do horizonte Krol-E apresentam valores positivos de  $\delta^{13}\text{C}$ , enquanto uma excursão negativa é registrada no contanto entre as formações Krol e Tal. Essa mudança refletiria um período de oxigenação das águas de fundo e enriquecimento em  $^{13}\text{C}$  nos bancos carbonáticos de água rasa contemporâneos (valores positivos de  $\delta^{13}\text{C}$ ) seguido de período de transgressão aliada a correntes ascendentes que trariam águas profundas ricas em matéria orgânica para zonas costeiras, conseqüentemente depositando os níveis de folhelhos preto, *chert* e fosforitos todos rico em matéria orgânica, com valores negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  (Banerjee et al., 1997).

Já a Formação Doushantuo, na China, apresenta significativo enriquecimento em  $^{13}\text{C}$ , registrando valores altos como +7‰, porém com grande variação devido à presença de muita matéria orgânica e sedimentos fosfáticos (Kaufman e Knoll, 1995).

A composição isotópica de carbono em rochas carbonáticas pode ser alterada pelo re-equilíbrio de fluidos de composições isotópicas diferentes durante recristalização, pela adição de carbonato isotopicamente distinto na rocha ou por reações de descarbonatação



na presença de rochas silicáticas sob condições de metamorfismo (Kaufman e Knoll, 1995). Existe a possibilidade de alteração da composição isotópica de carbono durante a dolomitização, no entanto, dolomitos proterozóicos demonstram que preservam a composição do carbonato de cálcio original, já que acredita-se que este processo seja sin-genético e a rocha ainda estaria em contato com os fluidos de composição isotópica muito semelhante a da água do mar (Kaufman e Knoll, 1995).

Para os dolomitos da Fazenda Ressaca, os dados de  $\delta^{13}\text{C}$  apresentam valores positivos variando entre 0,95 e 3,15‰ (Tabela 8.3.1). Esses valores correspondem às amostras da seção estratigráfica (Figura 9.2.1). Os valores positivos são semelhantes aos observados em seções dolomíticas associadas à ocorrência de rochas fosfáticas, provavelmente relacionadas a águas estratificadas e presença de matéria orgânica. Essa hipótese reforça a idéia original de origem dos fosforitos da Formação Bocaina por processo de ressurgência marinha, o qual teria ocorrido após o intervalo de águas estratificadas.

#### *9.2.2 Interpretação dos dados isotópicos de oxigênio*

A assinatura de  $\delta^{18}\text{O}$  de carbonatos marinhos reflete a composição e temperatura originais da água do mar no momento da deposição. No entanto essa composição é facilmente alterada durante a diagênese, e assinaturas extremamente negativas são interpretadas como fruto deste processo, de tal forma que, no geral, os carbonatos neoproterozóicos apresentam valores de  $\delta^{18}\text{O}$  ao redor de  $-8\text{‰}$  (Kaufman e Knoll, 1995).

Os valores de isótopos de oxigênio para os dolomitos da Fazenda Ressaca são todos negativos, variando entre -5,26 a -1,60‰ (tabela 8.3.1), indicando possível alteração dos valores originais, o que seria esperado face a presença de matéria orgânica e evidências de alteração das mesmas, marcada pela presença de cristais de dolomitos nas lâminas de matéria orgânica (ver item 8.1.2).



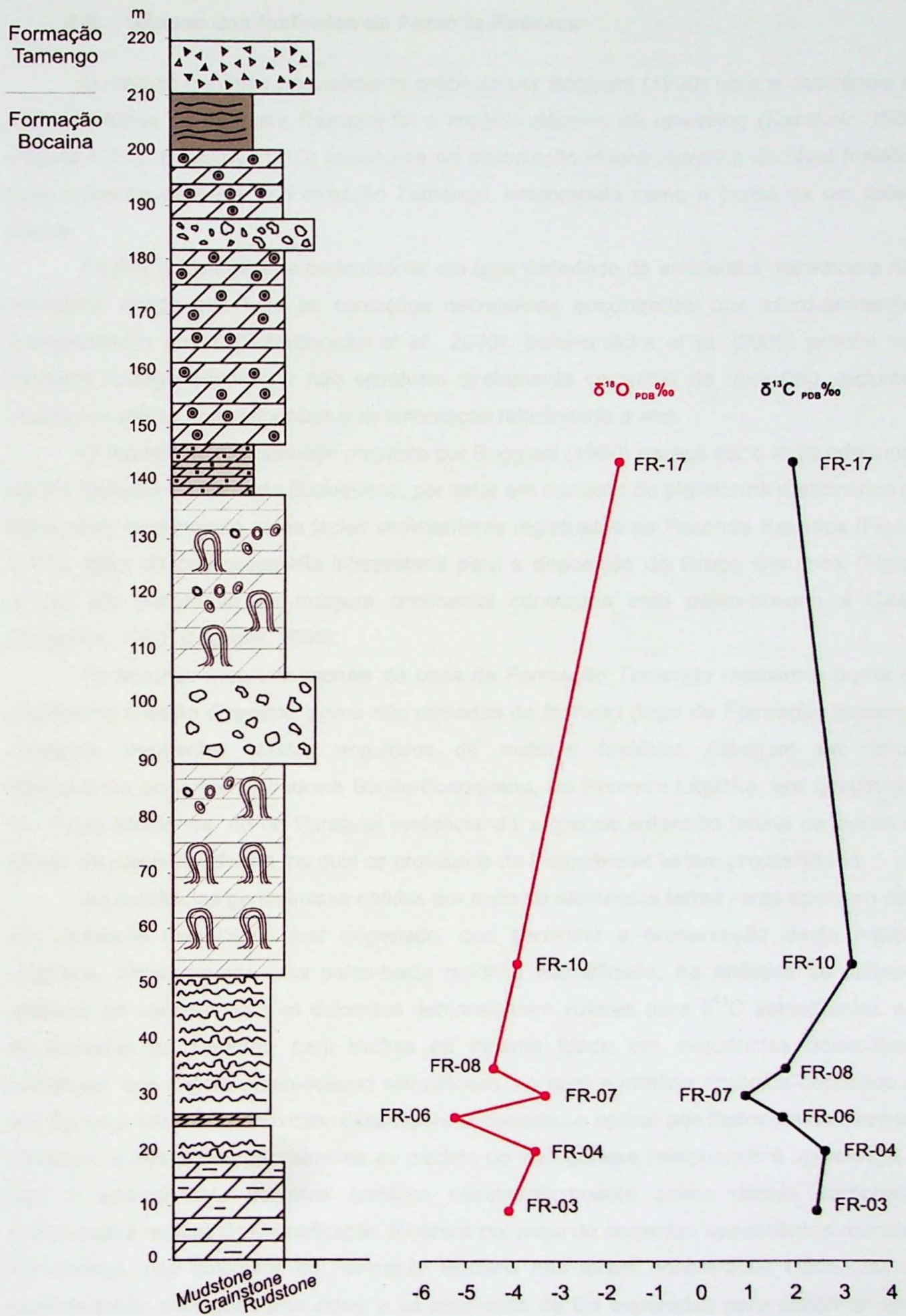


Figura 9.2.1 - Curva de isótopos estáveis de C e O na coluna estratigráfica da Fazenda Ressaca.



### 9.3 Gênese dos fosforitos da Fazenda Ressaca

O modelo genético originalmente proposto por Boggiani (1990) para a ocorrência de rocha fosfática da Fazenda Ressaca foi o modelo clássico de *upwelling* (Kazakov, 1937) (Figura 5.1.1). Boggiani (1990) baseou-se na associação litoestratigráfica do nível fosfático com a brecha da base da Formação Tamengo, interpretada como a borda de um paleo-talude.

Porém, a fosfogênese pode ocorrer em uma variedade de ambientes marinhos e não marinhos, desde que haja as condições necessárias encontradas nos micro-ambientes fosfogenéticos atuais (Schwennicke et al., 2000). Schwennicke et al. (2000) propõe três modelos fosfogenéticos que não envolvem diretamente correntes de *upwelling*, incluindo bacias em mares epicontinentais e sedimentação relacionada a atol.

O modelo de fosfogênese proposto por Boggiani (1990) parece ser o mais adequado para o fosforito da Serra da Bodoquena, por estar em contexto de plataforma carbonática de água rasa, evidenciada pelas fácies sedimentares registradas na Fazenda Ressaca (Figura 8.1.2), além da paleogeografia interpretada para a deposição do Grupo Corumbá (Figura 5.1.1), em plataforma de margem continental conectada com paleo-oceano a Oeste (Boggiani, 1990; Boggiani, 1998).

As brechas intraformacionais da base da Formação Tamengo marcam a borda da plataforma e estão dispostas acima das camadas de fosforito (topo da Formação Bocaina), contendo freqüentes clastos angulosos do material fosfático. Ocorrem em forma descontínua ao longo da rodovia Bonito-Bodoquena, na Pedreira Laginha, em Corumbá e em Porto Morrinhos, no rio Paraguai evidenciando a grande extensão lateral da borda do talude da paleo-plataforma, na qual os processos de fosfogênese teriam predominado.

As evidências geoquímicas obtidas por meio de elementos terras raras apontam para um ambiente diagenético mal oxigenado, que permitiria a preservação desta matéria orgânica, possivelmente uma paleo-bacia marinha estratificada. As análises de isótopos estáveis de carbono para os dolomitos demonstraram valores para  $\delta^{13}\text{C}$  semelhantes aos encontrados na literatura para rochas da mesma idade em seqüências dolomíticas-fosfáticas, que sugere paleo-oceano estratificado, no qual a matéria orgânica depositou-se em águas profundas e anóxicas. Essa hipótese poderia se aplicar aos fosforitos da Fazenda Ressaca, e adequa-se parcialmente ao modelo de fosfogênese relacionado à *upwellings*, já que o aparecimento do nível fosfático estratigraficamente acima destes carbonatos representa a quebra da estratificação oceânica por meio de correntes ascendentes marinha. No entanto, nos dolomitos da Formação Bocaina não foram encontradas evidências de sedimentação em águas profundas, e as anomalias de Ce esperadas para confirmar essa hipótese seriam negativas, e não positivas, o que compromete a hipótese.

Em comparação com outras ocorrências de fosforito, a ocorrência proterozóica de Irecê, BA, não considera a presença de ressurgências marinhas, devido à natureza



intracratônica da bacia com acesso restrito às águas profundas. No entanto, os autores consideram a intensa atividade microbiana, evidenciada pela associação da rocha fosfática com estromatólitos, e sugerem que o enriquecimento das águas em fosfato deve-se a degradação microbiana da matéria orgânica das cianobactérias em ambiente redutor.

A ocorrência de Irecê pode se enquadrar no contexto apontado por Schwennicke et al. (2000), segundo o qual, não necessariamente um depósito fosfático precisa apresentar relações diretas com eventos de *upwellings*, a exemplo do depósito chinês cambriano da Formação *Zhongyicun*, em ambiente de mar epicontinental.

Outro modelo discutido por Schwennicke et al. (2000), é registrado da Formação Salada do Plioceno, *Baja California* (México). Segundo os autores, a fosfogênese ocorreu em ambiente de baía com conexão restrita com o mar aberto, em águas bem oxigenadas influenciada provavelmente por correntes costeiras, como *upwelling*.

De forma análoga, na Formação Bocaina predominam fácies sedimentares de água rasa, que podem ser interpretadas como um ambiente lagunar, no qual os estromatólitos corresponderiam à barreira com o mar aberto, propício a proliferação da vida microbiana. Haveria então, uma grande concentração de matéria orgânica que permitiria a formação do sedimento fosfático. Poderia haver uma fonte adicional de fósforo como correntes de *upwellings* no oceano, que ingressariam na laguna durante eventos transgressivos, porém essa condição não é fundamental, tendo em vista os atóis modernos.

No modelo fosfogenético dos atóis modernos da Polinésia Francesa, também discutido por Schwennicke et al. (2000), as lagunas são repletas de cianobactérias entre outras formas de vida microbianas, devido ao suprimento de nutrientes, inclusive o fósforo, por *endo-upwellings*. A grande quantidade de matéria orgânica torna a água de fundo anóxica, que consequentemente preserva este material. As águas intersticiais são enriquecidas em fósforo, favorecendo a precipitação *in situ* da apatita autigênica. Observa-se também, a influência das cianobactérias como sítio de nucleação do mineral, além do enriquecimento secundário devido à dissolução e reprecipitação do fosfato.

As anomalias positivas de Ce são registradas em ambientes modernos como o Lago Baikal (Mazumdar et al., 1999) cujas águas de fundo são anóxicas.

Desta forma, o modelo genético para a ocorrência de rocha fosfática sedimentar da Formação Bocaina requer ainda estudos mais detalhados, principalmente para melhor definir a gênese no âmbito do ambiente diagenético em escala microscópica.



## 10. CONCLUSÕES

A ocorrência de rocha fosfática do Grupo Corumbá, objetivo de estudo do presente trabalho de formatura, e a sucessão carbonática do topo da Formação Bocaina foram detalhadas por meio de petrografia, geoquímica e isótopos estáveis em seção estratigráfica levantada na Fazenda Ressaca.

A petrografia macro e microscópica permitiu a individualização das fácies sedimentares, as quais serviram de base para as interpretações paleoambientais. De maneira geral, os carbonatos do topo da Formação Bocaina representam uma sucessão de águas rasas, evidenciada pela presença de estromatólitos e grãos envelopados. Observa-se contribuição biológica tanto na deposição dos carbonatos quanto na deposição do fosfato.

Os resultados de análises químicas de rocha total para elementos maiores, menores e traços serviram para caracterizar em termos geoquímicos tanto a sucessão carbonática como o nível fosfático. O elemento fósforo não apresenta concentração significativa nos dolomitos, o que leva a interpretação de que o teor de fósforo não aumentou gradativamente ao longo da coluna, mas pelo contrário, a deposição do sedimento fosfático representa um evento fosfogenético abrupto.

Para os fosforitos, os elementos que representam a fração terrígena (Al, K e Mg) possuem concentrações baixas, o que indica reduzida contribuição de sedimentos silicilásticos durante a deposição. A análise de elementos terras raras indica condições redutoras para o ambiente diagenético, possibilitando a preservação da matéria orgânica e geração do sedimento fosfático.

As análises de isótopos estáveis de carbono para os dolomitos demonstraram valores para  $\delta^{13}\text{C}$  semelhantes aos encontrados na literatura para rochas da mesma idade em seqüências dolomíticas-fosfáticas, que sugere paleo-oceano estratificado, no qual a matéria orgânica depositou-se em águas profundas e anóxicas.

As observações geoquímicas e isotópicas aliadas às interpretações paleo-ambientais baseadas nas fácies sedimentares corroboram com o modelo genético de ressurgências marinhas (Boggiani, 1990). No entanto, esta hipótese é comprometida pelo fato de não encontrar-se evidências de sedimentação em águas profundas nos dolomitos da Formação Bocaina. Um modelo alternativo seria o de sedimentação em ambiente lagunar com excesso de matéria orgânica possibilitando a formação de sedimentos fosfáticos.

O presente estudo foi realizado em área restrita em relação à distribuição como um todo da Formação Bocaina, o que limita a presente interpretação paleoambiental, mas já possibilita utilizar o modelo proposto para orientação de futuros trabalhos de prospecção de rochas fosfáticas sedimentares.



## 11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F. F. M. Geologia da Serra da Bodoquena (Mato Grosso), Brasil. *Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia, DNPM*, v.219, p.1-96, 1965.
- ALTSCHULER, Z. S. The geochemistry of trace elements in marine phosphorites: Part 1. Characteristic abundances and enrichment. In: BENTOR, Y. K. (Ed.). *Marine Phosphorites*. Oklahoma, USA: The Society of Sedimentary Geology, 1980, v.29, p.19-30. p.
- BANERJEE, D. M.; SCHIDLOWSKI, M.; SIEBERT, F.; M.D., B. Geochemical changes across the Proterozoic-Cambrian transition in the Durmala phosphorite mine section, Mussoorie Hills, Garhwal Himalaya, India. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v.132, n.1, p.183-194, 1997.
- BATURIN, G. N. Phosphorus Cycle in the Ocean. *Lithology and Mineral Resources*, v.38, n.2, p.101-119, 2003.
- BOGGIANI, P. C. *Ambientes de sedimentação do Grupo Corumbá na região central da Serra da Bodoquena, Mato Grosso do Sul*. 1990. 91p. (Dissertação de Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.
- BOGGIANI, P. C. *Análise Estratigráfica da Bacia Corumbá (Neoproterozóico), Mato Grosso do Sul*. 1998. 181p. (Tese de Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- BOGGIANI, P. C.; ALVARENGA, C. J. S. Faixa Paraguai. In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, A. D. R.; BRITO-NEVES, B. B. (Ed.). *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo: Beca Editora, 2004, p.113-122. p.
- BOGGIANI, P. C.; FAIRCHILD, T. R.; COIMBRA, A. M. O Grupo Corumbá (Neoproterozóico-Cambriano) na região Central da Serra da Bodoquena, Mato Grosso do Sul (Faixa Paraguai). *Revista Brasileira de Geociências*, v.23, n.3, p.301-305, 1993.
- CHEN, D. F.; DONG, W. Q.; QI, L.; CHEN, G. Q.; CHEN, X. P. Possible REE constraints on the depositional and diagenetic environment of Doushantuo Formation phosphorites containing the earliest metazoan fauna. *Chemical Geology*, v.201, n.1-2, p.103-118, 2003.
- COMPTON, J.; MALLINSON, D.; GLENN, C. R.; FILIPPELLI, G.; FÖLLMI, K.; SHIELDS, G.; ZANIN, Y. Variations in the Global Phosphorus Cycle. In: GLENN, C. R.; PRÉVÔT-LUCAS, L.; LUCAS, J. (Ed.). *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*. Tulsa, Oklahoma: SEPM, 2000, p.21-33. p. (Special Publication, 66)
- COOK, P. J.; MCELHINNY, M. W. A reevaluation of the spatial and temporal distribution of sedimentary phosphate deposits in the light of plate tectonics. *Economic Geology*, v.74, n.2, p.315-330, 1979.
- COOK, P. J.; SHERGOLD, J. H. Proterozoic and Cambrian phosphorites: nature and origin. In: COOK, P. J.; SHERGOLD, J. H. (Ed.). *Phosphate Deposit of the World. Proterozoic and Cambrian Phosphorites*. Cambridge: Cambridge University Press, 1986, p.369-386. p.
- CORDANI, U. G.; THOMAZ-FILHO, A.; BRITO-NEVES, B. B.; KAWASHITA, K. On the applicability of the Rb-Sr method to argillaceous sedimentary rocks: some examples from Precambrian sequences of Brazil. *Giornale di Geologia*, v.47, n.1-2, p.253-280, 1985.
- DARDENNE, M. A.; SILVA-FREITAS, F. H.; SANTOS, G. M.; SOUZA, J. F. C. Depósitos de fosfato de Rocinha e Lagamar, Minas Gerais. In: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T.;



- COELHO, C. E. S. (Ed.). *Principais Depósitos Minerais Brasileiros*. Brasília: DNPM/CPRM, 1997, v.IV, Rochas e Minerais Brasileiros, p.634. 8 p.
- DAVIS, R. A. *Depositional systems*. New Jersey: Prentice-Hall Englewood Cliffs, 1983. 669p.
- DUARTE, E. W.; KRAUSS, L. A. A. S. *Projeto de Dimensionamento das Jazidas de Fosfato de Pernambuco*. Recife: CONDEPE, Governo do Estado de Pernambuco, 1978. 32p.
- DUNHAM, R. J. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: HAM, W. E. (Ed.). *Classification of carbonate rocks*. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists Memoir, 1962, p.108-121. p.
- ELDERFIELD, H.; GREAVES, M. J. The rare earth elements in seawater. *Nature*, v.296, n.5854, p.214-219, 1982.
- FOLK, R. L. Practical petrographic classification of limestones. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists*, v.43, p.1-38, 1959.
- FÖLLMI, K. B. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposit. *Earth-Science Reviews, Zurique*, v.40, p.55-124, 1996.
- FOUNTAIN, K. B.; MCCLELLAN, G. H. Mineralogical and Geochemical evidence for the origin of phosphorite nodule on the upper west Florida Slope. In: GLENN, C. R.; PRÉVÔT-LUCAS, L.; LUCAS, J. (Ed.). *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*. Tulsa, Oklahoma: SEPM, 2000, p.201-220. p. (Special Publication, 66)
- FRIEDMAN, G. M.; SANDERS, J. E. *Principles of sedimentology*. New York: John Wiley & Sons, 1978.
- GAUCHER, C.; BOGGIANI, P. C.; SPRECHMANN, P.; SIAL, A. N.; FAIRCHILD, T. R. Integrated correlation of Vendian to Cambrian Arroyo del Soldado and Corumbá Groups (Uruguay and Brazil): palaeogeographic, palaeoclimatic and palaeobiologic implications. *Precambrian Research*, v.120, n.3-4, p.241-278, 2003.
- HEMMING, N. G.; MEYERS, W. J.; GRAHAMS, J. C. Cathodoluminescence in diagenetic calcites: The role of Fe and Mn and deduced from electron probe and spectrophotometric measurements. *Journal of Sedimentary Petrology*, v.59, n.404-411, 1989.
- HILL, P. J.; JACOBSON, G. Structure and evolution of Nauru Island, central Pacific Ocean. *Australian Journal of Earth Sciences*, v.36, n.3, p.365 - 381, 1989.
- HOLSER, W. T. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v.132, p.309-323, 1997.
- ILYIN, A. V. Rare-earth geochemistry of 'old' phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate. *Chemical Geology*, v.144, n.3-4, p.243-256, 1998.
- JIEDONG, Y.; WEIGUO, S.; ZONGZHE, W.; YAOSONG, X.; XIANCONG, T. Variations in Sr and C isotopes and Ce anomalies in successions from China: evidence for the oxygenation of Neoproterozoic seawater? *Precambrian Research*, v.93, n.2, p.215-233, 1999.
- JUSTO, L. J. E. C. *Fosfato da Serra da Bodoquena – Mato Grosso do Sul*. Goiânia: Programa de Avaliação Geológico-Econômica de Insumos Minerais para Agricultura no Brasil, CPRM, 2000. 31p. Disponível em: <ftp://ftp.cprm.gov.br/pub/pdf/recmin/pimainforme2.pdf>. Acessado em: 25 fev. 2008.



- KAUFMAN, A. J.; KNOLL, A. H. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research*, v.73, p.25-49, 1995.
- KAZAKOV, A. V. The phosphate facies: origin of the phosphorite and the geologic factors of formations of the deposits. *Proc. Sci. Inst. Fertilizers and Insectofungicides*, v.145, n.1-106, 1937.
- KHOLODOV, V. N. Geochemistry of Phosphorus and Origin of Phosphorites: Communication 1. Role of Terrigenous Material in the Hypergene Phosphorus Geochemistry. *Lithology and Mineral Resources*, v.38, n.4, p.314-331, 2003a.
- KHOLODOV, V. N. Geochemistry of Phosphorus and Origin of Phosphorites: Communication 2. Sources of Phosphorus in Continents and Genesis of Marine Phosphorites. *Lithology and Mineral Resources*, v.38, n.6, p.477-495, 2003b.
- KIMURA, H.; MATSUMOTO, R.; KAKUWA, Y.; HAMD, B.; H., Z. The Vendian-Cambrian  $\delta^{13}\text{C}$  record, North Iran: evidence for overturning of the ocean before the Cambrian Explosion. *Earth and Planetary Science Letters*, v.147, n.1-4, p.E1-E7, 1997.
- KLEMME, H. D.; ULMISHEK, G. F. Effective petroleum source rocks of the world: stratigraphic distribution and controlling depositional factors. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists*, v.75, n.12, p.1809-1851, 1991.
- LEGEROS, R. Z.; TRAUTZ, O. R.; LEGEROS, J. P.; KLEIN, E. Apatite crystallites: Effects of carbonate on morphology. *Science*, v.155, p.1409-1411, 1967.
- LOGAN, B. W.; REZAK, R.; GINSBURG, R. N. Classification and environmental significance of algal stromatolites. *Journal of Geology*, v.72, p.68-83, 1964.
- LONGMAN, M. W. Carbonate diagenetic textures from near surface diagenetic environments. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists*, v.64, p.461-487, 1980.
- LOUREIRO, F. E. L.; MONTE, M. B. M.; NASCIMENTO, M. *Fosfato*. 2005. v.Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, 141-171 p.
- LUZ, J. S.; MARQUES, V. J.; ABREU-FILHO, W.; BRANDÃO, I. A.; MELLO, J. C. R. *Projeto Fosfato de Bonito. Relatório de prospecção preliminar*. Goiânia: CODESUL/CPRM, 1980. 41p.
- MACLEOD, K. G.; IRVING, A. J. Correlation of Cerium Anomalies with Indicators of Paleoenvironment. *Journal of Sedimentary Research*, v.66, n.5, p.948-955, 1996.
- MAZUMDAR, A.; BANERJEE, D. M.; SCHIDLOWSKI, M.; BALARAM, V. Rare-earth elements and Stable Isotope Geochemistry of early Cambrian chert-phosphorite assemblages from the Lower Tal Formation of the Krol Belt (Lesser Himalaya, India). *Chemical Geology*, v.156, n.1, p.275-297, 1999.
- MCARTHUR, J. M. Francolite geochemistry--compositional controls during formation, diagenesis, metamorphism and weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.49, n.1, p.23-35, 1985.
- MCKENZIE, J. A. The dolomite problem: an outstanding controversy. In: MÜLLER, D. W.; MCKENZIE, J. A.; WEISSERT, H. (Ed.). *Controversies in Modern Geology*. London: Academic Press, 1991, p.37-54. p.



MCLENNAN, S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: LIPIN, B. R., MCKAY, G.A.Ž. (Ed.). *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1989, v.21, p.169-200. p.

MISI, A.; KYLE, J. R. Upper Proterozoic carbonate stratigraphy, diagenesis, and stromatolitic phosphorite formation, Irecê Basin, Bahia, Brazil. *Journal of Sedimentary Research*, v.64, n.2, p.299-310, 1994.

MURRAY, R. W.; BUCHHOLTZ-TEN, M. R.; JONES, D. L.; GERLACH, D. C.; RUSS, G. P. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. *Geology*, v.18, p.268-271, 1990.

NATHAN, Y.; BREMNER, J. M.; LOEWENTHAL, R. E.; MONTEIRO, P. Role of bacteria in phosphorite genesis. *Geomicrobiology Journal*, v.11, p.69-76, 1993.

NOBRE, J.; COIMBRA, A. M. Microfitólitos associados a construções estromatolíticas do Grupo Bambuí, Proterozóico Superior, na região de Arcos - MG. *Revista Brasileira de Geociências*, v.30, n.4, p.589-592, 2000.

NOGUEIRA, G. M. S. *Enquadramento litoestratigráfico, sedimentologia e evolução geoquímica do depósito fosfático de Lagamar, MG - Formação Vazante, Proterozóico Médio*. 1993. 165p. (Dissertação de Mestrado) - Universidade de Brasília, Brasília, 1993.

PERYT, T. M. Oncoids: Comment to Recent Developments. In: PERYT, T. M. (Ed.). *Coated Grains*. Berlin: Springer Verlag, 1983, p.273-275. 655 p.

PORTER, S. M.; KNOLL, A. H. Testate amoebae in the Neoproterozoic Era: evidence from vase-shaped microfossils in the Chuar Group, Grand Canyon. *Paleobiology*, v.26, n.3, p.360-385, 2000.

RAO, L. A. K. T. Trace-element studies of the Precambrian Stromatolitic Phosphorites of Udaipur, Rajasthan, India. *Chemical Geology*, v.45, n.1-2, p.17-31, 1984.

RAO, V. P.; HEGNER, E.; NAQVI, S. W. A.; KESSARKAR, P. M.; AHMAD, S. M.; RAJU, D. S. Miocene phosphorites from the Murray Ridge, northwestern Arabian Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v.260, n.3-4, p.347-358, 2008.

RAO, V. P.; MICHARD, A.; NAQVI, S. W. A.; BÖTTCHER, M. E.; KRISHNASWAMY, R.; THAMBAN, M.; NATARAJAN, R.; BOROLE, D. V. Quaternary phosphorites off the southeast coast of India. *Chemical Geology*, v.182, n.2-4, p.483-502, 2002.

REZENDE, N. G. A. M. *O Fosfato de Olinda e os Conflitos de Mineração*. Recife, PE: MME/CPRM, 1994. v.3, (Série Recursos Minerais), Disponível em <<http://www.cprm.gov.br/recife/rel11.pdf>> . Acessado em: 17 fev. 2008.

RIGGS, S. R. Proterozoic and Cambrian Phosphorites – specialist studies: phosphogenesis and its relationship to exploration for Proterozoic and Cambrian phosphorites. In: COOK, P. J.; SHERGOLD, J. H. (Ed.). *Phosphate deposits of the world*. Cambridge: Cambridge University Press, 1986, v.1. Proterozoic and Cambrian Phosphorites, p.352-368. p.

SALLUN FILHO, W.; FAIRCHILD, T. R.; BOGGIANI, P. C. Microesferas em fosforitos do Grupo Corumbá (Proterozóico Terminal), Serra da Bodoquena (MS): microfósseis ou estruturas inorgânicas? In: Reunião de Paleobotânicos e Palinólogos 8, 1994, São Paulo. São Paulo, 1994, p.71-72.



SCHWENNICK, T.; SIEGMUND, H.; JEHL, C. Marine phosphogenesis in shallow-water environments: Cambrian, Tertiary, and Recent examples. In: GLENN, C. R.; PRÉVÔT-LUCAS, L.; LUCAS, J. (Ed.). *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*. Tulsa, Oklahoma: SEPM Special Publication, 2000, p.481-498. p.

SHELDON, R. P. Ancient Marine Phosphorites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v.9, n.1, p.251-284, 1981.

SHIELDS, G.; STILLE, P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as paleoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology*, v.175, n.1-2, p.29-48, 2001.

SLANSKY, M. *Geology of Sedimentary Phosphates*. London: North Oxford, 1986. 210p.

SOUDRY, D.; CHAMPETIER, Y. Microbial processes in the Negev phosphorites (southern Israel). *Sedimentology*, v.30, n.3, p.411-423, 1983.

SWETT, K.; KNOLL, A. H. Stromatolitic bioherms and microphytolites from the late proterozoic Draken Conglomerate Formation, Spitsbergen *Precambrian Research*, v.28, n.3-4, p.327-347, 1985.

TRUEMAN, N. A. The phosphate, volcanic and carbonate rocks of Christmas Island (Indian Ocean). *Australian Journal of Earth Sciences*, v.12, n.2, p.261 - 283, 1965.

TUCKER, M. E. Carbon isotopes and Precambrian-Cambrian boundary geology, South Australia: ocean basin formation, seawater chemistry and organic evolution. *Terra Nova*, v.1, n.6, p.573-582, 1989.

TUCKER, M. E. *Sedimentary Petrology. An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks*. 3. Oxford: Blackwell, 2001.

TUCKER, M. E.; WRIGHT, V. P. *Carbonate Sedimentology*. Oxford: Blackwell Science, Blackwell Publishing, 1990.

WALKER, R. G.; JAMES, N. P. *Facies Models-response to sea level*. Ontario: Geological Association of Canada, 1992. 409p.

WARREN, J. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews*, v.52, n.1-3, p.1-81, 2000.

WRIGHT, D. T. An organogenic origin for widespread dolomite in the Cambrian Eilean Dubh Formation, Northwestern Scotland. *Journal of Sedimentary Research*, v.67, n.1, p.54-64, 1997.

WRIGHT, D. T. Benthic microbial communities and dolomite formation in marine and lacustrine environments – a new dolomite model. . In: GLENN, C. R.; PRÉVÔT-LUCAS, L.; LUCAS, J. (Ed.). *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*. Tulsa, Oklahoma: SEPM Special Publication, 2000, p.7-20. p.

WRIGHT, D. T.; WACEY, D. Precipitation of dolomite using sulphate-reducing bacteria from the Coorong Region, South Australia: significance and implications. *Sedimentology*, v.52, n.5, p.987-1008, 2005.

WRIGHT, J.; SCHRADER, H.; HOLSER, W. T. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.51, n.3, p.631-644, 1987.







ANEXO A - Análise química de rocha total por FR-X para os dolomitos da Serra da Bodoquena.

Amostra	FR - 01	FR - 03	FR - 05	FR - 08	FR - 09	FR - 10	FR - 13	
%SiO <sub>2</sub>	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	14,67	< 0.03
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
%MnO	< 0.002	0,002	0,004	0,003	0,003	0,002	0,003	0,006
%MgO	19,22	19,29	19,84	21,57	20,41	20,47	18,3	21,55
%CaO	34,4	34,07	33,81	31,81	32,97	33,02	26,95	31,72
%Na <sub>2</sub> O	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0,07	0,08	< 0.02	0,09
%K <sub>2</sub> O	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
%TiO <sub>2</sub>	< 0.007	< 0.007	< 0.007	< 0.007	< 0.007	< 0.007	< 0.007	< 0.007
%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,018	0,032	0,015	0,042	0,015	0,016	0,094	0,018
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.01	< 0.01	0,04	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0,03
P.F.	47,18	46,43	46,89	46,55	46,72	46,72	40,22	46,79
%Total	100,82	99,82	100,60	99,98	100,19	100,31	100,24	100,20
Ba (ppm)	< 37	< 37	< 37	< 37	< 37	< 37	< 37	< 37
Ce (ppm)	< 35	< 35	< 35	< 35	< 35	< 35	< 35	< 35
Cl (ppm)	< 50	< 50	111	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
Co (ppm)	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6
Cr (ppm)	< 13	< 13	< 13	< 13	< 13	< 13	< 13	< 13
Cu (ppm)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
F (ppm)	< 550	< 550	< 550	590	< 550	< 550	< 550	< 550
Ga (ppm)	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9
La (ppm)	< 28	< 28	< 28	< 28	< 28	< 28	< 28	< 28
Nb (ppm)	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9
Nd (ppm)	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14
Ni (ppm)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Pb (ppm)	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
Rb (ppm)	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
S (ppm)	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300
Sc (ppm)	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14
Sr (ppm)	65	92	103	42	58	58	26	37
Th (ppm)	< 7	8	< 7	< 7	9	7	< 7	7
U (ppm)	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
V (ppm)	12	< 9	9	13	< 9	< 9	< 9	< 9
Y (ppm)	3	3	3	3	2	2	2	2
Zn (ppm)	< 2	2	3	3	2	< 2	< 2	3
Zr (ppm)	9	9	9	10	9	9	9	9



Amostra	FR - 14	FR - 15	FR - 16		FR - 17	FR - 19	FR - 20	FR - 25
%SiO <sub>2</sub>	1,5	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0,78	< 0.03	< 0.03	0,29
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0,03	0,14
%MnO	0,011	0,009	0,002	0,002	0,002	0,003	0,009	0,018
%MgO	21,27	20,97	21,72	21,31	21,47	21,89	21,28	15,34
%CaO	30,98	32,01	31,27	31,23	30,73	31,19	31,8	36,73
%Na <sub>2</sub> O	0,03	0,05	0,03	< 0.02	0,05	0,05	< 0.02	< 0.02
%K <sub>2</sub> O	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0,03	0,17
%TiO <sub>2</sub>	< 0.007	< 0.007	< 0.007	< 0.007	< 0.007	< 0.007	0,002	0,014
%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,022	0,013	0,014	0,015	0,024	0,561	12,527
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,11	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0,09	0,17
P.F.	45,54	46,2	46,48	46,48	46,18	46,36	45,68	
%Total	99,48	99,37	99,52	99,04	99,23	99,52	99,48	99,41

Ba (ppm)	< 37	< 37	< 37	< 37	< 37	< 37	< 37	55
Ce (ppm)	< 35	< 35	< 35	< 35	< 35	< 35	< 35	18
Cl (ppm)	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
Co (ppm)	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6
Cr (ppm)	< 13	< 13	< 13	< 13	< 13	< 13	< 13	< 13
Cu (ppm)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	5	9
F (ppm)	< 550	< 550	691	< 550	< 550	< 550	< 550	7339
Ga (ppm)	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9
La (ppm)	< 28	< 28	< 28	< 28	< 28	< 28	< 28	< 28
Nb (ppm)	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9
Nd (ppm)	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14
Ni (ppm)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Pb (ppm)	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	4
Rb (ppm)	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
S (ppm)	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300
Sc (ppm)	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14
Sr (ppm)	40	66	25	26	21	28	60	268
Th (ppm)	< 7	7	< 7	< 7	< 7	7	8	11
U (ppm)	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
V (ppm)	< 9	11	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9
Y (ppm)	3	3	2	3	2	3	3	6
Zn (ppm)	6	5	2	2	2	< 2	7	7
Zr (ppm)	12	10	9	9	10	10	10	18



Padrão	IPT 48	
	<i>Obtido</i>	<i>Recomendado</i>
%SiO <sub>2</sub>	0,41	0,45
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,17
%MnO	0,014	0,014
%MgO	21,31	21,2
%CaO	31,15	31
%Na <sub>2</sub> O	0,02	0,013
%K <sub>2</sub> O	0,03	0,026
%TiO <sub>2</sub>	0,005	0,006
%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,020	0,022
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	0,17
P.F.	46,9	46,9
%Total	100,17	99,97



ANEXO B – Análise química de elementos maiores, menores e traços por ICP-OES para os fosforitos da Fazenda Ressaca

Amostra	FR-A1	FR-A2	FR-B	FR-22	FR-24	BCO	NIST-2771 Obtido	NIST-2711 Recomendado	NIST-694 Obtido	NIST-694 Recomendado
%SiO <sub>2</sub>	2,32	2,28	1,69	3,92	1,12	0,06	65,29	65,11±0,41	12,08	11,20±0,40
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,88	0,86	0,65	1,13	0,64	0,04	12,18	12,34±0,17	2,07	1,80±0,10
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13	0,13	0,12	0,25	0,25	<0,01	4,27	4,13±0,08	0,81	0,79±0,06
%MgO	0,27	0,28	0,18	0,04	0,04	<0,01	1,73	1,74±0,05	0,33	0,33±0,02
%CaO	54,91	55,42	57,86	53,52	57,42	<0,01	4,16	4,03±0,11	45,39	43,60±0,40
%Na <sub>2</sub> O	<0,01	<0,01	<0,01	0,13	0,01	<0,01	1,70	1,54±0,04	0,89	0,86±0,04
%K <sub>2</sub> O	0,23	0,22	0,19	0,18	0,11	<0,03	2,97	2,95±0,10	0,55	0,51±0,02
%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40,20	39,79	40,15	40,05	41,49	<0,01	0,19	0,197±0,016	30,22	30,2±0,10
%MnO	<0,006	<0,006	<0,006	0,009	<0,006	<0,006	0,091	0,082±0,004	0,013	0,0116±0,0012
%TiO <sub>2</sub>	0,052	0,051	0,014	0,048	0,028	<0,006	0,518	0,51±0,04	0,118	0,11
%P.F.	1,11	1,12	1,16	1,04	0,73					
%Total	100,10	100,15	102,00	100,32	101,84		93,10		92,48	
Ba (ppm)	85	87	66	175	28	<10	719	726±38	109	n.d.
Sr (ppm)	419	423	437	761	848	7	259	245,3±0,7	955	n.d.
V (ppm)	<15	<15	<15	<15	<15	<15	73	81,6±2,9	1665	1736±392
Y (ppm)	<10	<10	<10	<10	16	<10	26	25	135	n.d.
Zr (ppm)	<25	<25	<25	<25	<25	<25	295	230	<25	n.d.



ANEXO C – Elementos traços em fosforito analisados pelo ICP-MS (ppm)

Elemento	BR obtido	BR recomendado	FR-A	FR-B	FR-24	FR-22	FR-22a	Média de fosforitos*
Rb	45,2	47	5,17	3,83	1,06	3,46	3,74	-
Sr	1282	1320	397	368	782	690	758	750
Y	28,7	30,0	6,75	7,53	17,5	7,88	8,28	260
Zr	255	260	5,18	1,92	9,06	44,7	7,16	70
Nb	102	98	2,37	1,34	1,77	1,75	2,01	-
Cs	0,80	0,80	0,50	0,43	0,24	0,83	0,83	-
Ba	1078	1050	94,1	68,1	31,5	186	181	350
Hf	5,95	5,60	0,19	0,11	0,42	1,27	0,25	-
Ta	6,09	6,20	0,04	0,00	0,07	0,14	0,02	-
Pb	6,22	5,00	5,00	5,75	4,53	5,37	4,97	50
Th	10,96	11,0	1,45	0,51	1,17	1,22	1,17	-
U	2,55	2,50	12,4	17,9	13,9	13,3	12,9	120

ANEXO D – Análise Química multiespectral pelo ICP-MS da amostra FR-22 (ppm)

Elemento	BR Semi Quantitativa	BR Quantitativa	Valor recomendado	FR-22 Semi Quantitativa	FR-22 Quantitativa
Li	11,736			2,548	
Be	1,34			0,514	
B	3,868			2,188	
C	0			0,000	
N	67176660,04			0,000	
Na	16890,139			1431,629	
Mg	62503,17			446,233	
Al	33890,547			5245,878	
Si	64,568			0,000	
P	2533,205			194659,962	
S	0			0,000	
Cl	0			0,000	
K	9126,827			809,655	
Ca	0			167489,286	
Sc	17,944	21,5	25	0,381	0,57
Ti	13449,154			314,737	
V	229,236			9,891	
Cr	614,312			28,297	
Mn	1276,278			66,926	
Fe	74660,146			1935,696	
Co	52,95			2,714	
Ni	253,311			8,548	
Cu	69,175			6,363	
Zn	118,131			155,915	
Ga	14,609			2,738	
Ge	1,055			0,055	
As	2,278			2,379	
Se	0			0,000	



Elemento	BR Semi Quantitativa	BR Quantitativa	Valor recomendado	FR-22 Semi Quantitativa	FR-22 Quantitativa
Br	0			0,000	
Rb	40,541	49,9	47	4,434	3,35
Sr	1026,174	1403	1320	884,795	707
Y	22,644	26,4	30	9,777	6,94
Zr	220,036	270	260	11,678	10,7
Nb	48,751	109	98	0,515	0,26
Mo	1,915			1,222	
Ru	0,009			0,002	
Rh	0,062			0,052	
Pd	1,927			0,125	
Ag	1,158			0,061	
Cd	0,102			2,193	
In	0,047			0,002	
Sn	1,351			0,127	
Sb	0,128			0,310	
Te	0			0,036	
I	0			0,029	
Cs	0,666	0,77	0,8	0,810	0,73
Ba	966,848	1050	1050	190,830	167
La	90,096	81,8	82	5,683	4,94
Ce	136,509	146	151	13,910	11,6
Pr	12,1	17,1	17	1,163	1,08
Nd	59,385	65,4	65	5,844	4,81
Sm	12,404	11,3	12,2	1,257	1,11
Eu	3,697	3,54	3,7	0,289	0,21
Gd	10,85	9,64	9,5	1,295	1,06
Tb	1,444	1,19	1,25	0,186	0,15
Dy	6,04	6,36	6,4	1,014	0,93
Ho	0,963	1,04	1,1	0,198	0,20
Er	2,438	2,49	2,5	0,619	0,59
Tm	0,318	0,30	0,3	0,093	0,08
Yb	1,877	1,79	1,8	0,548	0,51
Lu	0,261	0,25	0,25	0,089	0,08
Hf	5,234	5,66	5,6	0,261	0,24
Ta	2,818	5,86	6,2	0,072	0,05
W	0,631			0,371	
Re	0			0,000	
Os	0			0,000	
Ir	0,001			0,000	
Pt	0,034			0,000	
Au	0			0,000	
Hg	0			0,000	
Tl	0,037			0,017	
Pb	5,536	5,40	5	4,143	4,88
Bi	0,008			0,022	
Th	9,041	11,0	11	0,673	0,79
U	3,716	2,32	2,5	19,981	11,4



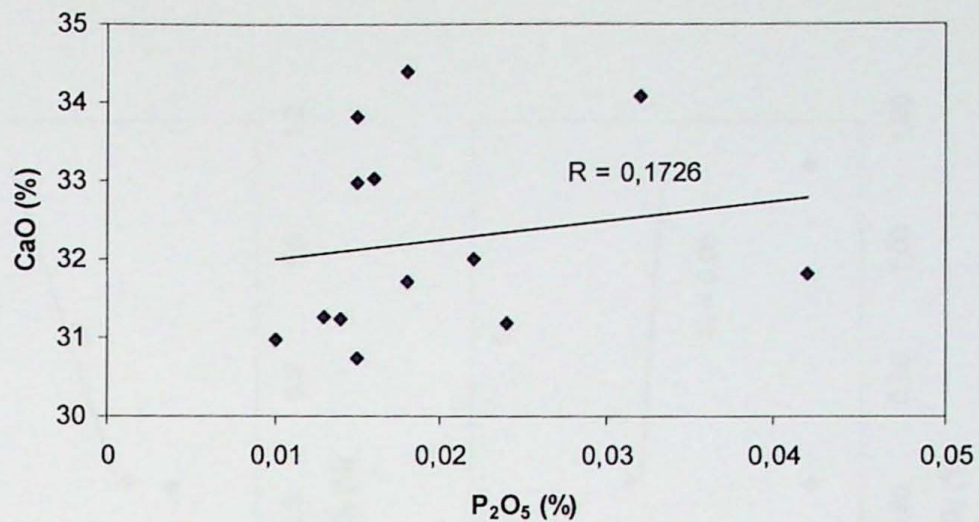
ANEXO E – Análise química de ETR para fosforito pelo ICP-MS (ppm)

ETR	BR obtido	BR recomendado	FR-A	FR-B	FR-24	FR-22	FR-22a
La	81,7	82,0	5,71	3,77	6,04	6,00	5,94
Ce	154	151	12,82	10,53	18,49	15,62	15,48
Pr	17,7	17	1,19	0,68	1,44	1,40	1,36
Nd	68,0	65,0	4,96	3,53	6,82	6,20	6,02
Sm	12,4	12,2	1,04	0,81	1,62	1,33	1,27
Eu	3,77	3,70	0,20	0,18	0,34	0,28	0,26
Gd	9,83	9,50	1,05	1,00	2,04	1,40	1,30
Tb	1,34	1,25	0,16	0,15	0,30	0,20	0,19
Dy	6,65	6,40	0,99	0,96	1,92	1,21	1,13
Ho	1,13	1,10	0,22	0,23	0,48	0,26	0,24
Er	2,74	2,50	0,62	0,68	1,48	0,76	0,70
Tm	0,33	0,30	0,09	0,10	0,22	0,11	0,10
Yb	1,84	1,80	0,54	0,61	1,39	0,68	0,61
Lu	0,27	0,25	0,08	0,09	0,22	0,10	0,09
Σ ETR	361,7	354	29,68	23,32	42,78	35,55	34,69

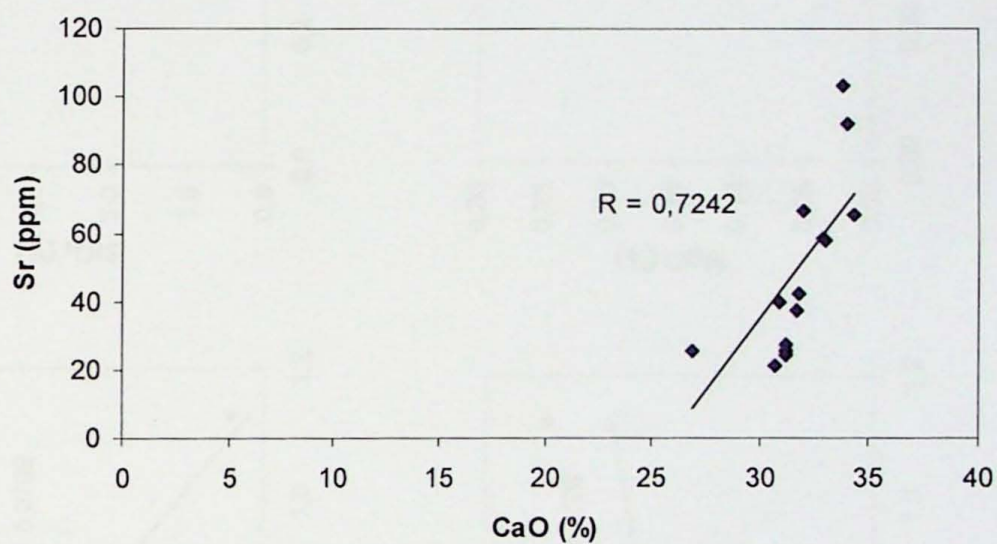
ETR	BR obtido	BR recomendado	FR-22 Semi Quantit.	FR-22 Quantitativa	Média dos fosforitos*
La	81,8	82,0	5,683	4,94	133
Ce	146	151	13,910	11,6	104
Pr	17,1	17	1,163	1,08	21
Nd	65,4	65,0	5,844	4,81	98
Sm	11,3	12,2	1,257	1,11	20
Eu	3,54	3,70	0,289	0,21	6,5
Gd	9,64	9,50	1,295	1,06	12,8
Tb	1,19	1,25	0,186	0,15	3,2
Dy	6,36	6,40	1,014	0,93	19,2
Ho	1,04	1,10	0,198	0,20	4,2
Er	2,49	2,50	0,619	0,59	23,3
Tm	0,30	0,30	0,093	0,08	1,2
Yb	1,79	1,80	0,548	0,51	12,6
Lu	0,25	0,25	0,089	0,08	2,7
Σ ETR	348,2	354	32,188	27,35	462

\* Média dos fosforitos (Altschuler, 1980)



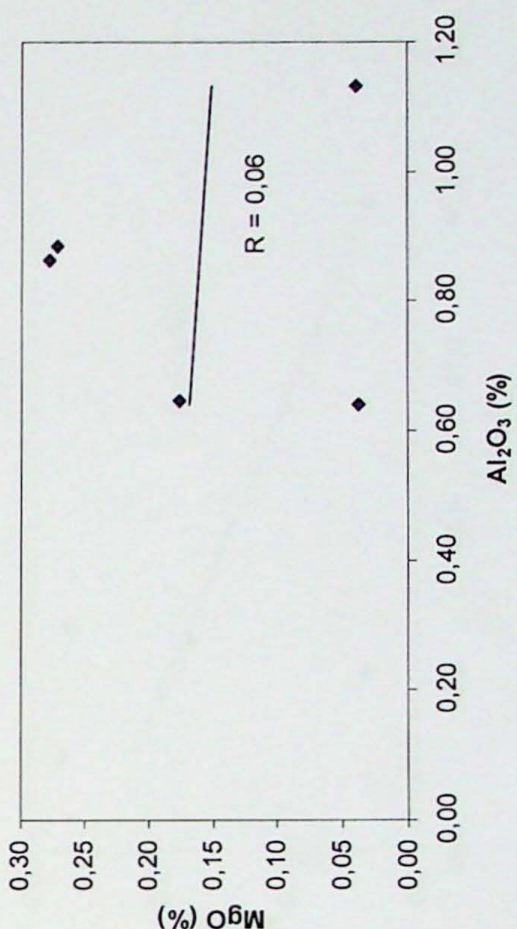
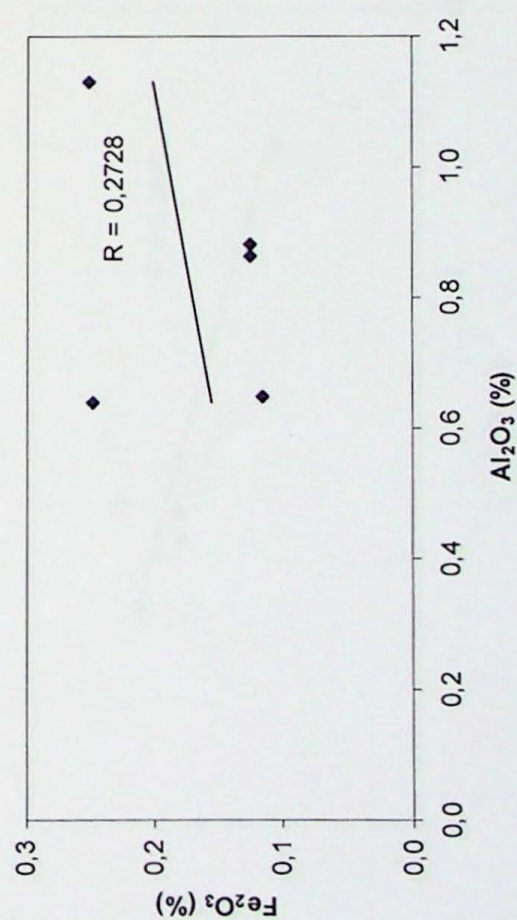
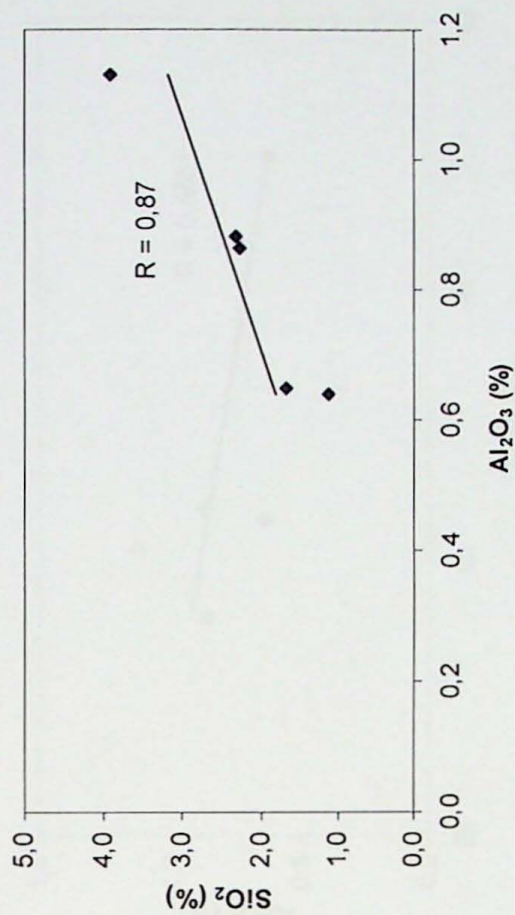
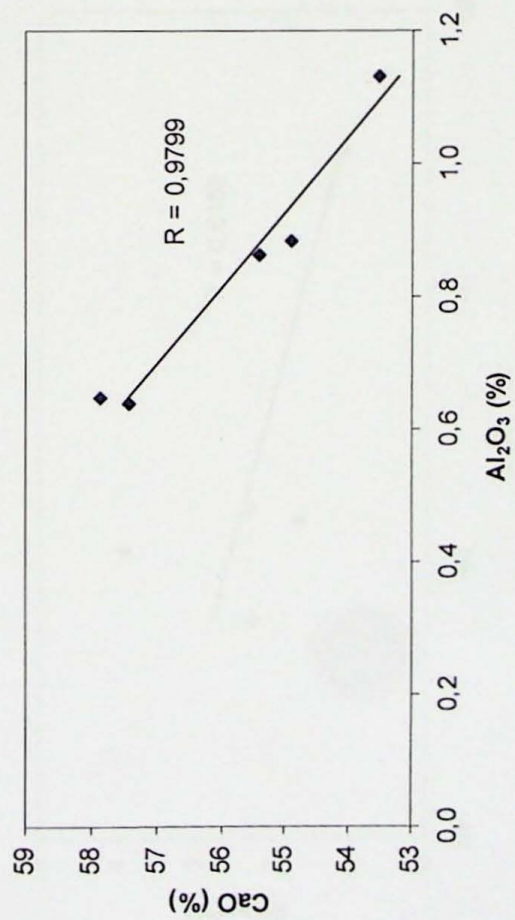


ANEXO F – Gráfico de correlação entre os óxidos de CaO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para os dolomitos.



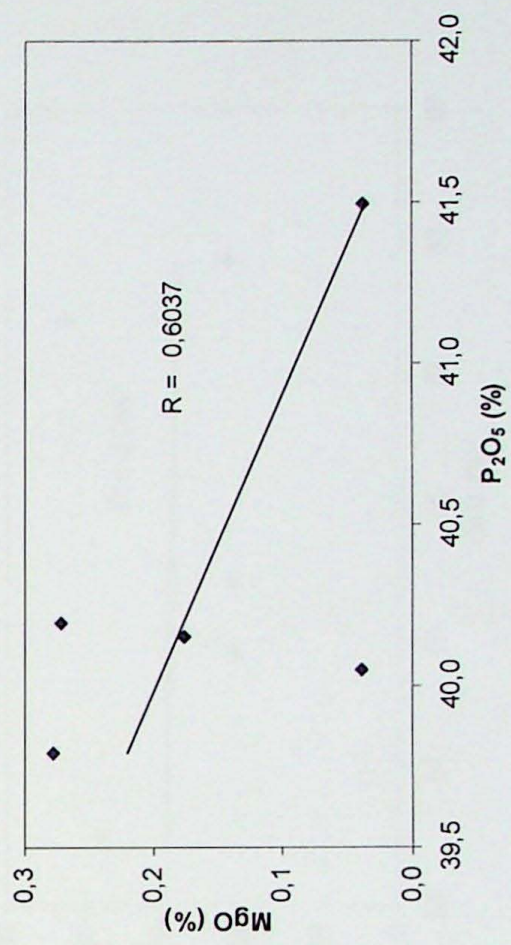
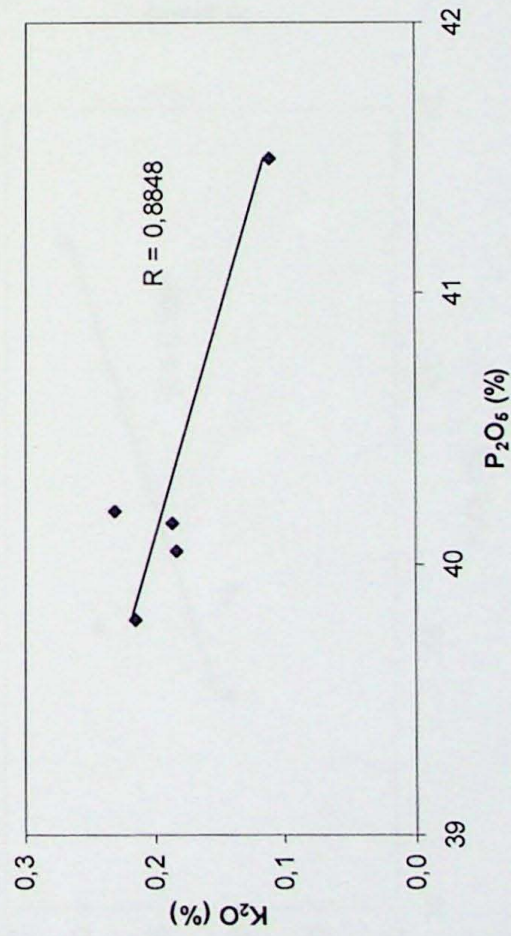
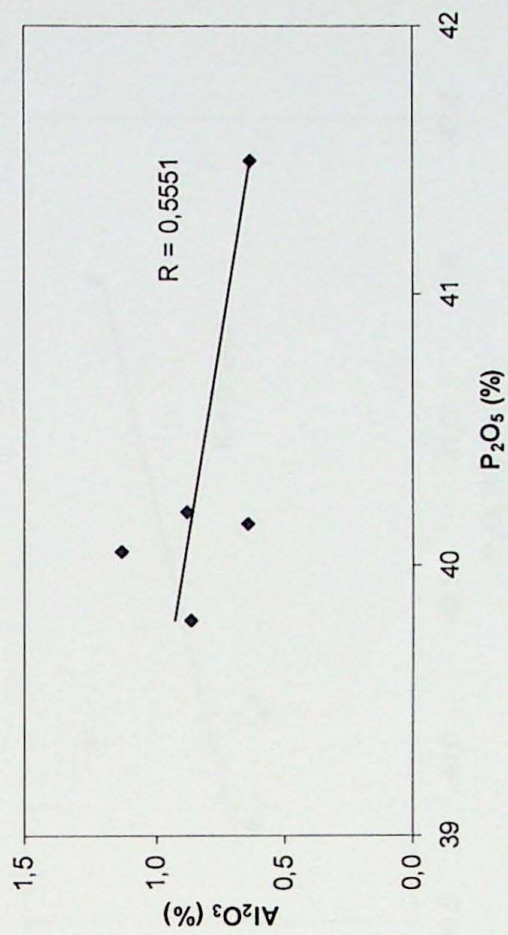
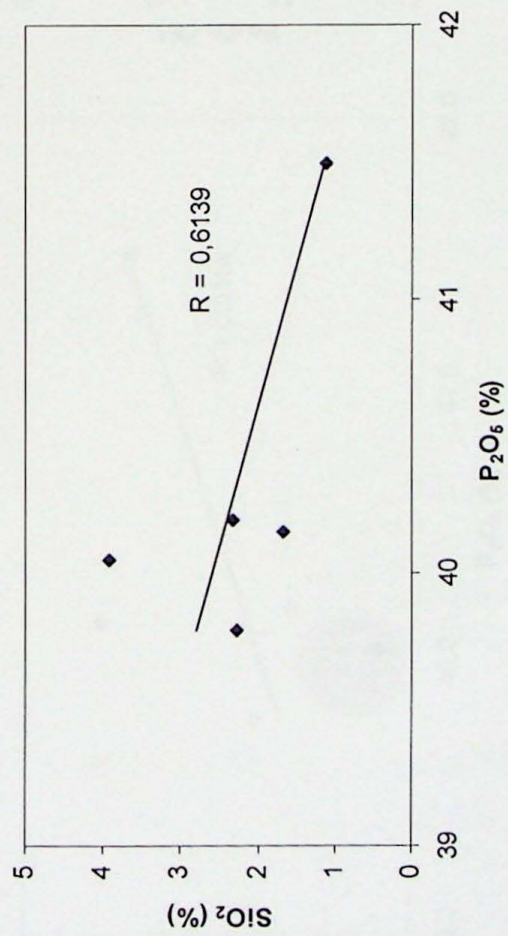
ANEXO G – Gráfico de correlação entre CaO e Sr para dolomitos.





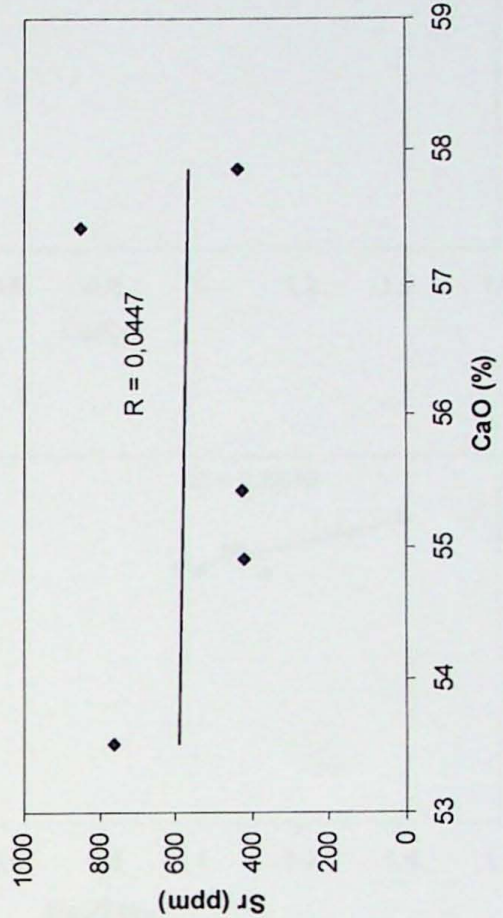
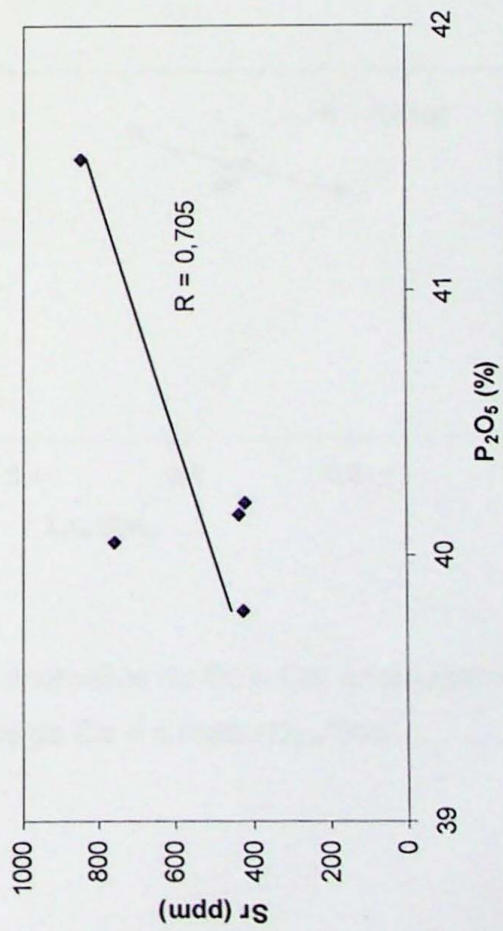
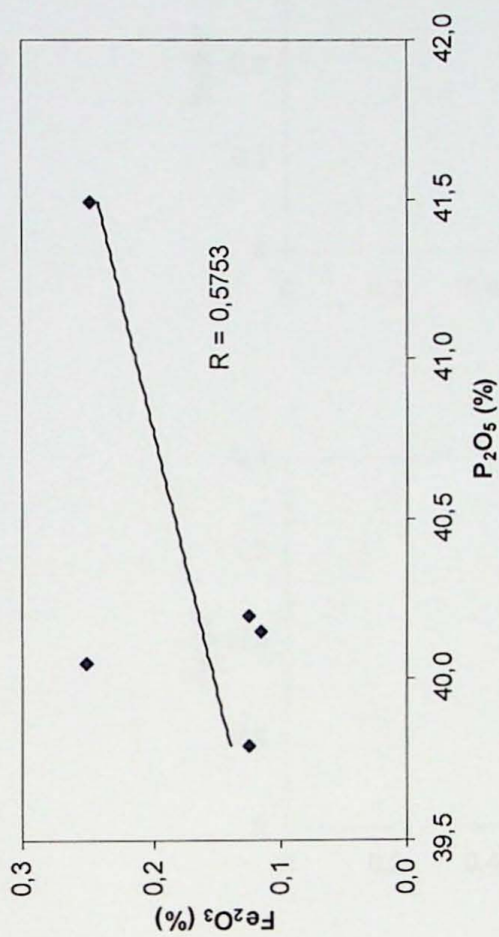
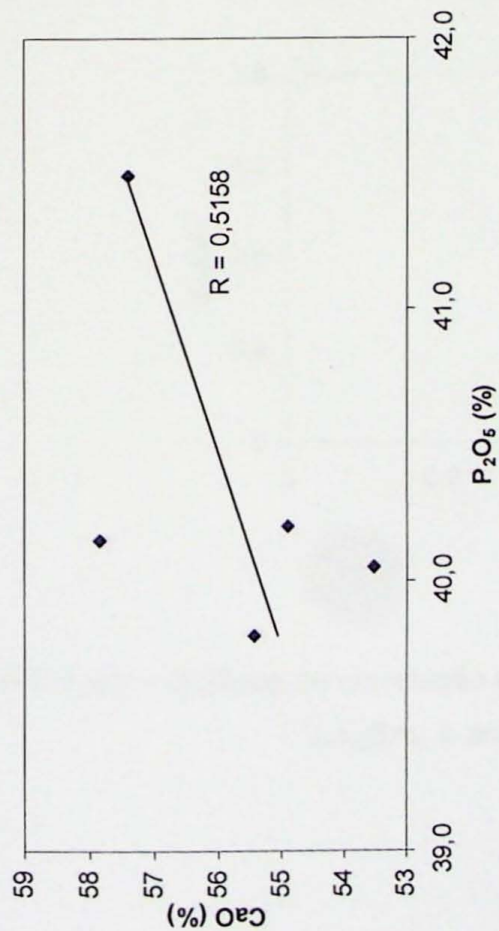
ANEXO H – Gráficos de correlação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  para fosforitos da Fazenda Ressaca.





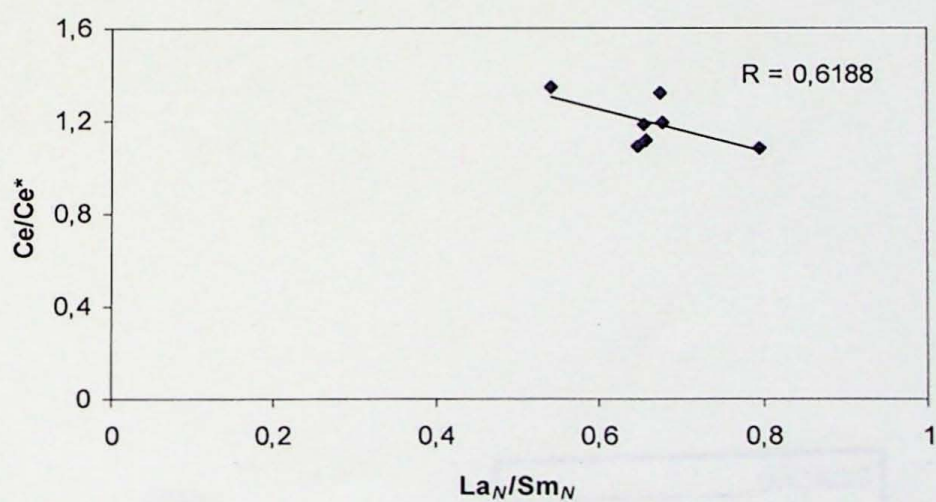
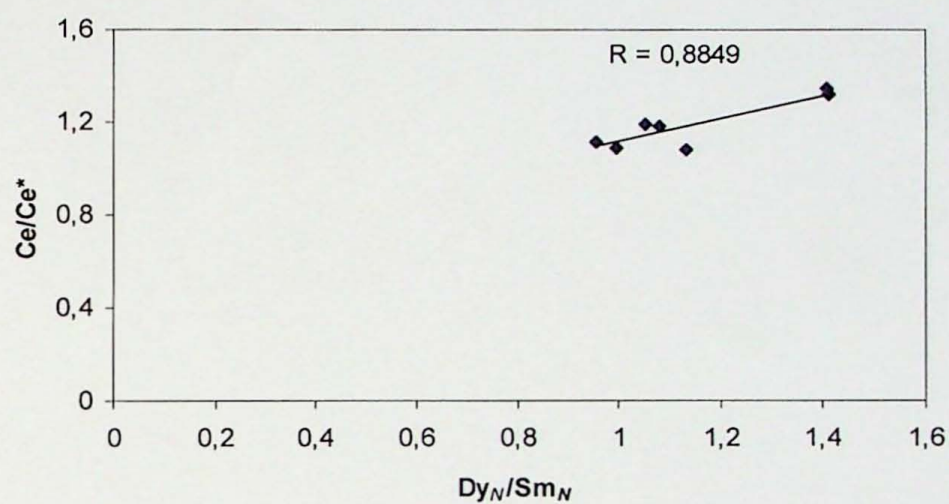
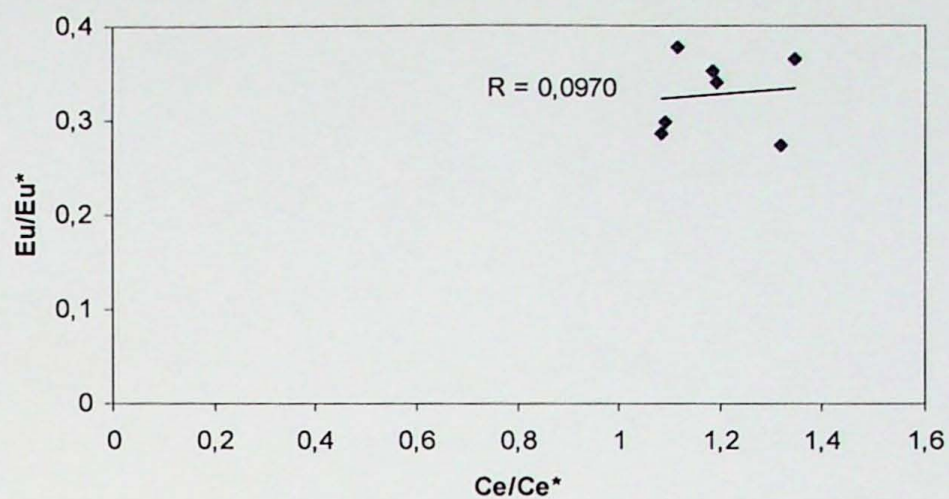
ANEXO I – Gráficos de correlação entre  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{MgO}$  para fosforitos da Fazenda Ressaca.





ANEXO J – Gráficos de correlação entre  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Sr}$ , e  $\text{CaO}$  e  $\text{Sr}$  para fosforitos da Fazenda Ressaca.





ANEXO L - Gráficos de correlação entre anomalias de Eu e Ce, anomalia de Ce e a razão  $La_n/Sm_n$  e anomalia de Ce e a razão  $Dy_n/Sm_n$



DOAÇÃO \_\_\_\_\_

*TGC-USP*

Data: *20/02/09*



