



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Sr E GEOCRONOLOGIA Pb-Pb
DA CAPA CARBONÁTICA NEOPROTEROZÓICA DO GRUPO
ARARAS, TANGARÁ DA SERRA, MT**

Dissertação apresentada por:

JOHN ALEXANDER SANDOVAL ROMERO

Orientador: Prof. Dr. JEAN MICHEL LAFON (UFPA)

Coorientação: Prof. Dr. AFONSO CÉSAR RODRIGUES NOGUEIRA (UFPA)

**Belém
2012**

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

S218g Sandoval Romero, John Alexander

Geoquímica isotópica Sr e geocronologia Pb-Pb da capa carbonática neoproterozoica do Grupo Araras, Tangará da Serra, MT / John Alexander Sandoval Romero; Orientador: Jean Michel Lafon; Coorientador: Afonso César Rodrigues Nogueira – 2012
xiv, 71f.: il.

Dissertação (mestrado em geoquímica e petrologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2012.

1. Geocronologia Pb-Pb. 2. Geoquímica $^{87}\text{Sr}/^{80}\text{Sr}$. 3. Neoproterozóico. 4. Capas carbonáticas. I. Lafon, Jean Michel, *orient.* II. Nogueira, Afonso César Rodrigues, *coorient.* III. Universidade Federal do Pará. IV. Título.

CDD 22º ed.:551.7098172



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

**GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Sr E GEOCRONOLOGIA Pb-Pb
DA CAPA CARBONÁTICA NEOPROTEROZÓICA DO
GRUPO ARARAS, TANGARÁ DA SERRA, MT**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR
JOHN ALEXANDER SANDOVAL ROMERO**

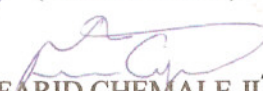
**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área
de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data de Aprovação: 24 / 04 / 2012

Banca Examinadora:


Prof. JEAN MICHEL LAFON
(Orientador-UFPA)


Prof. CANDIDO AUGUSTO VELOSO MOURA
(Membro-UFPA)


Prof. FARID CHEMALE JÚNIOR
(Membro-UnB)

As Minhas amadas Olga

AGRADECIMENTOS

Obrigado Deus por esta enorme oportunidade e por iluminar meu caminho sempre.

A minha mãe e toda minha família, pelo apoio incondicional, carinho, compreensão e incentivo. *Mamita esto es para ti.*

Ao Brasil, país maravilhoso que me acolheu na sua terra para poder desenvolver o mestrado que sempre quis fazer.

A Universidade Federal do Pará (UFPA) e ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) por fazer parte desta família.

A CAPES pela enorme oportunidade da concessão de bolsa.

Ao meu orientador o professor Dr. Jean Michel Lafon, pelo conhecimento transmitido, dedicação e paciência comigo, sabendo que eu entrei pra mergulhar em um mundo completamente desconhecido.

Ao professor Afonso Nogueira, pela amizade dentro e fora da UFPA, pelos conhecimentos transmitidos, pela paciência durante todo este processo no mestrado, pelo enorme apoio como ser humano, assim como ajuda no campo e no desenvolvimento da dissertação. **MUITÍSSIMO OBRIGADO.**

A Joelson Soares, pela amizade e ajuda e paciência durante o desenvolvimento da dissertação.

A JB pela amizade e apoio em todo momento dentro e fora da UFPA. **MUITISSIMO OBRIGADO, VOCÊ É O CARA.**

Aos professores Rômulo Simões, Tomas Scheller, pelas orientações e ajudas nos respectivos laboratórios.

À Iza do laboratório do Pará-Iso, pela enorme ajuda e orientações assim como Elma, Etiana, Sergio, pessoas que sempre me ajudaram bastante durante o tempo que estive metido nesse novo ambiente, assim como Joelma Lobo pela ajuda com a confecção das seções delgadas.

Aos amigos do grupo de sedimentologia (GSED), Rick, Lucindo, Pedro, Joelson, César, JB, Isaac, Humberto, Hudson, Max, Joseanna, Kamilla, Eduardo, João, Luciana, Renata, Anderson, Andressa, Maura por terem sido aqueles que sempre estiveram presentes e dispostos a ajudar.

Um agradecimento especial à Clêida Freitas, por sempre me ajudar em tudo que precisei.

No puedo olvidar a mis amigos colombianos que siempre han estado ahí conmigo, en las buenas y en las malas, que me criticaron por dejar todo de lado pero que entendieron que tenia que continuar mi camino, Jorge Machado, Anderson Gomez, Yadira Jerome, José Espinel, Edwin Sua, Angela Leguziamón, a todos mil gracias por su amistad, paciencia y apoyo.

E a todos aqueles que sempre torceram, acreditaram e me ajudaram de alguma maneira para realização desse trabalho.

RESUMO

As capas carbonáticas neoproterozóicas têm sido alvo de inúmeros estudos quimiestratigráficos e paleoambientais ao redor de quase todas as regiões cratônicas do mundo. Foram depositadas após eventos de glaciação globais e consistem em dolomitos e calcários primários recobrimdo diamictitos glaciais com feições típicas como estromatólitos, estruturas tubiformes, acamamento de megamarcas onduladas e leques de cristais de calcita, interpretados como pseudomorfos de aragonita. No Brasil, a ocorrência principal e objeto de estudo são encontrados nos municípios de Mirassol d'Oeste e Tangará da Serra, sudoeste do Estado de Mato Grosso, sul do Cráton Amazônico, recobrimdo diamictitos glaciais com idade em torno de 635 Ma. A capa carbonática faz parte da base do Grupo Araras sendo composta pelos dolomitos da Formação Mirassol d'Oeste e pelos calcários e folhelhos betuminosos da base da Formação Guia. O objetivo deste trabalho visa consolidar, uma idade do início do Ediacariano para a capa carbonática da região de Tangará da Serra, por meio da geocronologia Pb-Pb, e trazer novos dados isotópicos de Sr que contribuam para o entendimento das condições paleoambientais de deposição destas rochas, bem como para a elaboração da curva de evolução do Sr no Neoproterozóico. Foram coletadas 36 amostras posicionadas no topo da Formação Mirassol d'Oeste (13 amostras) e na Formação Guia (23 amostras), para análises petrográficas, de difração e fluorescência de raios X, assim como para análises isotópicas de Sr e datação pelo método Pb-Pb por lixiviação em rocha total, utilizando a espectrometria de massa TIMS e ICP-MS. As análises petrográficas permitiram reconhecer feições diagenéticas como, estilólitos, grãos de dolomita recristalizados, preenchimento de dolomita espática, presença de óxidos de ferro e quartzo autigênico nos dolomitos da Formação Mirassol d'Oeste. Na Formação Guia, foram observados leques de cristais de calcita parcialmente substituída por dolomita espática, fraturas preenchidas por óxidos de ferro, estilólitos, microfraturas preenchidas por calcita e dolomita secundária, quartzo e feldspato nos calcários da Formação Guia. A análise de difração de raios X complementou a determinação da assembléia mineralógica dos carbonatos, em especial, a identificação da presença de dolomita secundária, quartzo e feldspato nos calcários da base da Formação Guia. A análise química por fluorescência de raios X permitiu determinar os teores de Fe, Mn, Ca, Sr, os quais foram utilizados para auxiliar na interpretação das assinaturas isotópicas de Sr. A composição isotópica de Sr de cinco amostras de dolomitos da Formação Mirassol d'Oeste e seis de calcários da base da Formação Guia, foi determinada pelo método de lixiviação sequencial com ácido acético. Para os dolomitos, as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ oscilaram entre 0,708 e 0,709. Para os calcários, foram obtidas razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no intervalo

de 0,707093 até 0,707289, uma vez eliminadas as etapas de lixiviação com provável contribuição terrígena para o Sr com razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de até 0,7114. As mais baixas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram encontradas nas amostras com mais baixas razões Mn/Sr (0,31-0,45) e Fe/Sr (6,03-9,8). A diferença de procedimento analítico utilizado para a obtenção das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pode explicar as diferenças de assinaturas isotópicas de Sr dos calcários da região de Tangará da Serra (lixiviação sequencial) com aquelas, mais radiogênicas, dos calcários da região de Mirassol d'Oeste (dissolução total), previamente publicados. As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,70709–0,70729 dos calcários da região de Tangará da Serra, posicionam-se acima da curva de evolução do Sr oceânico no Neoproterózoico, na transição do Criogeniano – Ediacarano antes do aumento brusco no início do Ediacarano. Foram analisadas 6 amostras de dolomitos e 17 amostras de calcários, para a determinação da composição isotópica de Pb, as amostras foram lixiviadas com HCl. As assinaturas isotópicas de Pb apresentam uma grande homogeneidade nos dolomitos ($19,05 < ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 19,50$; $15,69 < ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 16,89$) e não foram utilizadas para a elaboração da isócrona Pb-Pb. Das 17 amostras de calcários, 15 forneceram uma idade de 622 ± 33 Ma (2σ), apesar das variações isotópicas limitadas de composição isotópica ($18,77 < ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 31,18$; $15,71 < ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 16,46$). Esse resultado reforça uma idade do início do Ediacarano para a formação da capa carbonática do Grupo Araras e comprova a sua associação com os eventos ocorridos após a última glaciação criogeniana no sul do Craton Amazônico.

Palavras chaves: Geocronologia Pb-Pb, Geoquímica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Neoproterozoico, Capas Carbonáticas.

ABSTRACT

The Neoproterozoic cap carbonates have been the subject of countless paleoenvironmental and chemical stratigraphy studies in almost all Cratons around the world. Those were deposited after global glacial events deposits, are composed of dolostones and limestones, overlying glacial diamictites with specific features as stromatolites, tubes like structures, megaripples and crystal fans of calcite. In Brazil this occurrence, principal objective of this work is exposed in Mirassol d'Oeste and Tangará da Serra towns at Southeast of Mato Grosso State, Southeastern of Amazon Craton, recovering glacial diamictites with age of ≈ 630 Ma. The cap carbonate is part of base of Araras Group composed by dolostone of Mirassol d'Oeste and limestones of base of the Guia Formation. The main goal of this work is consolidate an Early Ediacaran age for the cap carbonate of the Tangará da Serra area by Pb-Pb geochronology and bring new Sr isotopic data to understand the paleoenvironmental conditions as well as the increasing Sr marine evolution curve of during Neoproterozoic. Were collected 36 samples from top of Mirassol d'Oeste (13 samples) and base of Guia Formation (23 samples), for petrography, X-ray diffractometry, X- fluorescence as well as Sr isotopic analyses and Pb-Pb dating, using mass spectrometer TIMS and ICP-MS. The petrography allow recognize diagenetic features as stylolites, dolomite grains recrystallized, spatic dolomite, iron oxides and autigenic quartz in dolostones of Mirassol d'Oeste Formation. In Guia Formation, were observed partial substitution from crystal fans of calcite to spatic dolomite, stilolites as well as microfractures filled by calcite and secondary dolomite. The X-diffractometry complemented the determination of mineralogical assemblage about carbonates, identificating the presence of secondary dolomite as well as quartz and feldspar in limestones of Guia Formation. The X-ray fluorescence allows determinate the teors of Fe, Mn, Ca and Sr, which were used to help the interpretation of Sr isotopic signatures. The Sr isotopic signature in 5 samples in dolostones of Mirassol d'Oeste Formation and 6 limestones samples of base of Guia Formation, were determined by sequential leaching with acetic acid. For dolostones the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios ranging 0.708 to 0.709. For limestones the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios ranging 0.707093 to 0.707289, after eliminate the leaching by probably terrigenous contribution for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios until 0.7114. The lowest $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios were found in samples with lowest Mn/Sr ratios (0.31-0.45) and Fe/Sr (6.03-9.8). The differences in analytical procedure used to obtain the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, allow to explain the differences about the isotopic Sr signatures in limestones from Tangará da Serra área (sequential leaching) with which, more radiogenic from limestones from Mirassol d'Oeste área (total dissolution), previously published. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios ranging 0,70709 – 0,70729 in limestones from

Tangará da Serra area, are positioned above from Sr marine curve in late Neoproterozoic, in transition from Cryogenian to Ediacaran, before the abrupt rise in early Ediacaran. Six dolostones samples and 17 limestones samples were analyzed, for determination of isotopic Pb composition, the samples were leached with HCl. The isotopic Pb signatures are homogeneous in dolostones ($19.05 < ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 19.50$; $15.69 < ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 16.89$) and were not used for elaborate the Pb-Pb isochron. From 17 limestones samples just 15 provided and age of 622 ± 33 Ma (2σ), despite de limited isotopic variations of the isotopic composition ($18.77 < ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 31.18$; $15.71 < ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 16.46$). This result reinforces the Ediacaran early age to cap carbonate of Araras Group and check their association with the events after the last Criogenian glaciation at South of Amazon Craton.

Key words: Pb-Pb dating, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ geochemistry, Neoproterozoic, Cap Carbonate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

- Figura 1.1** Mapa de localização da área de estudo. Modificado de Nogueira et al., (2007). 3
- Figura 2.1** As ocorrências da capa carbonática no sul do Craton Amazônico e mapa geológico, próximo de Tangará da Serra (quadro destacado). 7
- Figura 2.2** Seções da capa carbonática tipo em Tangará da Serra e Mirassol d'Oeste, com a correlação dos dados faciológicos e de isótopos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Modificado de Nogueira *et al.*, (2003) e Soares & Nogueira, (2008). 9
- Figura 2.3** Compilação das diversas propostas de curvas de Evolução das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de carbonatos marinhos durante o Neoproterozóico e início do Cambriano. (Melezhik *et al.*, 2001; Halverson *et al.*, 2010). 11
- Figura 3.1** Posicionamento estratigráfico das amostras coletadas na região de Tangará da Serra. A metragem (m), esta baseada no posicionamento estratigráfico. 17
- Figure 4.1** Geological, location map and general stratigraphic of study area in southwestern Mato Grosso. Stratigraphy sections of Tangará da Serra (A) and Mirassol d'Oeste (B) regions with $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ integrated. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values in Mirassol and Tangará areas are similar and possibility correlation. 27
- Figure 4.2** Microfacies of the cap carbonate. (A) Microfacies from Mirassol d'Oeste Formation: peloidal dolomudstone/packstone (yellow Arrow), peloidal dolograinstone (red arrow). (B) Microfacies from Guia Formation: cemenstone (red arrow), mudstone (yellow arrow). 29
- Figure 4.3** Diagenetic features: Spatic dolomitic (A) (red arrow) and euedral dolomite (yellow arrow). (B) Vug pore (red arrow) and stylolite (yellow arrow). (C) Crystal fans dolomitized. (D) Cracks. (E) Pyrite. (F) Fine terrigenous grains laminated (yellow arrow) and stylolites (red arrow). 30
- Figure 4.4** stratigraphic composite sections of Mirassol d'Oeste and Guia Formation in Calcário Tangará Quarry with the sample position analyzed. A and B) Mirassol d'Oeste and Guia Formation contact surface; C) Limestone dolomitized in intermediary section of Guia Formation; D) Tabular layers of Guia limestone. 32
- Figure 4.5** Chemical variations with lithostratigraphy. The profile legend is the same than Figure 4.2 35

- Figure 4.6** Fe/Sr vs. Mn/Sr diagram for the limestone samples. The limit between fields for samples unaffected and affected by diagenesis is indicated by Jacobsen and Kaufman, (1999). **37**
- Figure 4.7** The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ patterns for leached aliquot from 6 limestones samples. For calculation of the mean value for each sample (green line), only the aliquots with lowest $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ were considered (red aliquots). **41**
- Figure 4.8** Pb-Pb isochron for Guia Formation limestones of cap carbonate in Tangará da Serra area. Red circles represent the isotope composition from dolostones samples of Mirassol d'Oeste Formation (not used for the regression). Yellow diamonds correspond to two limestones analytical points of limestones, not used for the isochron calculation. **44**
- Figure 4.9** Relation between the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Sr (ppm), K_2O , SiO_2 and Al_2O_3 **47**
- Figure 4.10** Sr marine curve compilation to Neoproterozoic (Melezhik *et al*, 2001) and Halverson *et al.*, (2010) with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios and Pb-Pb age (622 ± 33 Ma). Purple frame display the error of Pb-Pb age (± 33) and the three possibilities of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plotting (yellow frames) in Jacobsen and Hoffman, (1999) curve. Pink oval represent the radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios from others authors for cap carbonate of the Araras Group. **51**
- Figure 4.11** The DRX diffractometry showing the mineral composition of study cap carbonate in Tangará da Serra area with samples stratigraphy located. D = Dolostone. C= Calcite. Q= quartz. M= mica. The blue frame showing the dominant picks by dolostones. The green frame showing the dominant picks of calcite. **60**

TABLES RELATION

TABLE 4.1 Chemical analyses of carbonates.	34
TABLE 4.2 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic results obtained by sequential leaching on carbonates.	40
TABLE 4.3 Pb-Pb results for dolomites and limestones of the cap carbonate in Tangará da Serra area	43

SUMARIO

DEDICATORIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	x
TABLES RELATION	xii
CAPITULO 1	1
<hr/>	
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS	2
1.3 LOCALIZAÇÃO	3
CAPITULO 2	4
<hr/>	
2 GENERALIDADES SOBRE AS CAPAS CARBONÁTICAS E DESCRIÇÃO DO CONTEXTO GEOLÓGICO	4
2.1 CAPAS CARBONÁTICAS	4
2.2 CONTEXTO GEOLÓGICO	5
2.2.1 Litoestratigrafia	5
2.2.2 Dados Geocronológicos e Isotópicos Anteriores	7
2.3 GEOQUIMICA Sr e GEOCROLOGIA Pb-Pb EM ROCHAS CARBONÁTICAS	9
2.3.1 Geoquímica Isotópica do Sr	9
2.3.2 Geocronologia Pb-Pb em Carbonatos	12
CAPITULO 3	14
<hr/>	
3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	14
3.1 TRABALHO DE CAMPO E COLETA E AMOSTRAS	14
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	15
3.2.1 Petrografia	15
3.2.2 Difração de raios-X (DRX)	16
3.2.3 Fluorescência de raios-X (FRX)	16
3.2.4 Análise isotópica de Sr por lixiviação	16
3.2.5 Análise geocronológica Pb-Pb	19

CAPITULO 4	21
<hr/>	
4 Sr ISOTOPE GEOCHEMISTRY AND Pb-Pb GEOCHRONOLOGY OF THE NEOPROTEROZOIC CAP CARBONATE OF ARARAS GROUP, TANGARÁ DA SERRA - BRAZIL	21
4.1 INTRODUCTION	22
4.2 GEOLOGICAL CONTEXT	24
4.3 MICROFACIES	28
4.3.1 Microfacies from the top of Mirassol d'Oeste Formation	28
4.3.2 Microfacies from the base of the Guia Formation	28
4.3.3 Diagenetic Features	29
4.4 EXPERIMENTAL PROCEDURES	30
4.5 RESULTS	36
4.5.1 X-Ray diffractometry	36
4.5.2 Geochemistry	36
4.5.3 Sr isotope analyses	37
4.5.4 Pb-Pb Geochronology	41
4.6 DISCUSSION	45
4.6.1 <u>Sr isotope chemostratigraphy and assessment of terrigenous influence</u>	46
4.6.2 <u>Pb-Pb Age constraints</u>	48
4.6.3 <u>Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of early Ediacaran seawater</u>	49
4.7 CONCLUSIONS	52
REFERENCES	53
CAPITULO 5	61
<hr/>	
5 CONCLUSÕES	61
REFERENCIAS	63

CAPITULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

O final do Pré-Cambriano foi caracterizado por uma série de eventos anômalos únicos não encontrados em outras eras geológicas. Destacam-se registros de expressivas variações paleoambientais e paleoclimáticas, o surgimento das primeiras formas de vida complexas desenvolvidas sob uma atmosfera pobre em oxigênio, além de constantes variações do nível do mar diretamente relacionadas à fragmentação do Rodinia e formação do Gondwana (Knoll, 2000; Hoffman e Schrag, 2002). Talvez o cenário mais intrigante ocorrido no final do Neoproterozóico, particularmente no Criogeniano (720 – 635 Ma), foram os eventos de glaciações globais ligadas às seguintes duas hipóteses:

(1) A hipótese de *Snowball Earth*, que propõe um congelamento total do planeta, junto com a extinção de toda forma de vida (Kirschvink 1992; Hoffman *et al.*, 1998a; Hoffman e Schrag 2002) e, (2) a hipótese de *Slushball Earth*, sugerindo um congelamento parcial da terra, deixando a área do equador livre de gelo, mantendo condições de tipo *greenhouse* (Hyde *et al.*, 2000). Esta última hipótese é a mais aceita hoje em dia devido ao fato de que as concentrações de CO₂ não eram as suficientes para permitir degelo rápido, tendo em vista que todos os continentes encontravam-se aglomerados em latitudes baixas. O degelo foi favorecido muito mais pelas condições ambientais mais aquecidas na área equatorial do que pela grande quantidade de CO₂, como postulado pela hipótese do *Snowball Earth* que forneceria as condições de efeito estufa para causar o derretimento das enormes geleiras (Sansjofre *et al.*, 2010).

As glaciações globais ocorreram pelo menos duas vezes durante o Criogeniano (Glaciação Sturtiana ≈ 725 Ma e Glaciação Marinoana ≈ 635 Ma) e uma vez no Ediacarano (Glaciação Gaskier ≈ 580 Ma) (Hoffman, 1998). Após essas glaciações, foram depositadas as chamadas capas carbonáticas, encontradas em diversas partes do globo, que em geral, são compostas por dolomitos e calcários com estruturas tipo tubo, estromatólitos, megamarcas onduladas e leques de cristais, assim como outras feições anômalas (Kaufman e Knoll, 1995; Hoffman *et al.*, 1998; Hoffman e Schrag, 2002; Allen e Hoffman, 2005). O registro deste depósito no Brasil é considerado como sendo da última glaciação Criogeniana e pode ser observado na borda sul do Cráton Amazônico, nos municípios de Mirassol d'Oeste e Tangará da Serra, Estado de Mato Grosso nas formações Mirassol d'Oeste (dolomitos) e Guia (calcários), que constituem a base do Grupo Araras (Nogueira *et al.*, 2003, 2007).

Esta capa carbonática foi alvo nos últimos anos, de diversos estudos estratigráficos, quimioestratigráficos, paleomagnéticos e paleontológicos (Maciel, 1959; Alvarenga e Trompette, 1992; Nogueira *et al.*, 2003, 2007; Nogueira e Ricomini, 2006; Babinski *et al.*, 2006; Trindade e Macouin, 2007; Alvarenga *et al.*, 2008; Soares e Nogueira, 2008; Font *et al.*, 2010; Sanjofre *et al.*, 2010). A ocorrência de Tangará da Serra, área de estudo desta dissertação, tem sido detalhada estratigraficamente por Soares e Nogueira, (2008), entretanto, estudos isotópicos e principalmente geocronológicos ainda são escassos. Desta forma este projeto de mestrado tratou da obtenção de dados isotópicos de Sr para o entendimento das condições paleoambientais, bem como, juntamente com a geocronologia de Pb-Pb, inferir a idade destes depósitos, contribuindo no entendimento da seqüência de eventos ocorridos após a última glaciação criogeniana.

Este trabalho foi estruturado em cinco capítulos. O primeiro capítulo consta de uma parte introdutória, junto com os objetivos e a localização geográfica da área de estudo. O segundo capítulo é dedicado a uma breve apresentação das características gerais das capas carbonáticas seguida pela descrição do contexto geológico da região de Tangará da Serra com a litoestratigrafia e uma síntese dos dados isotópicos e geocronológicos anteriores. Uma breve apresentação da geoquímica isotópica de Sr e da geocronologia Pb-Pb em rochas carbonáticas também está incluída nesse capítulo. No terceiro capítulo, são descritos os materiais e procedimentos experimentais utilizados para obtenção dos dados analíticos. O capítulo 4 apresenta os resultados e as interpretações em forma de artigo submetido. Finalmente, as conclusões, são apresentadas no último capítulo.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho teve três objetivos específicos: O primeiro objetivo visava determinar a idade de deposição da capa carbonática por meio de datação Pb-Pb em rocha total por lixiviação. O segundo objetivo deste trabalho foi uma caracterização quimioestratigráfica do Sr da capa carbonática da região de Tangará da Serra, visando obter as variações da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e identificar a assinatura isotópica primária do ambiente de deposição dos carbonatos. O terceiro objetivo foi contribuir para a determinação da composição isotópica do Sr da água do mar no momento da deposição das lamelas carbonáticas no contexto marinho do Neoproterozóico.

1.3 LOCALIZAÇÃO

Á área de trabalho encontra-se na região de Tangará da Serra, Estado de Mato Grosso, Centro-Oeste do Brasil. Os melhores afloramentos das unidades estudadas encontram-se na mina Calcário Tangará da Fazenda Alvorada nas margens do rio Sepotuba, afluente do rio Paraguai, município de Tangará da Serra, em uma área topograficamente plana entre as serras de Tapirapuã e Dos Parecis. Para chegar ao município de Tangará da Serra segue-se desde Cuiabá (capital do Estado de Mato Grosso), percorrendo 240 km pela rodovia federal BR-163 e pelas rodovias estaduais MT-104 e MT-124 (Figura 1.1).

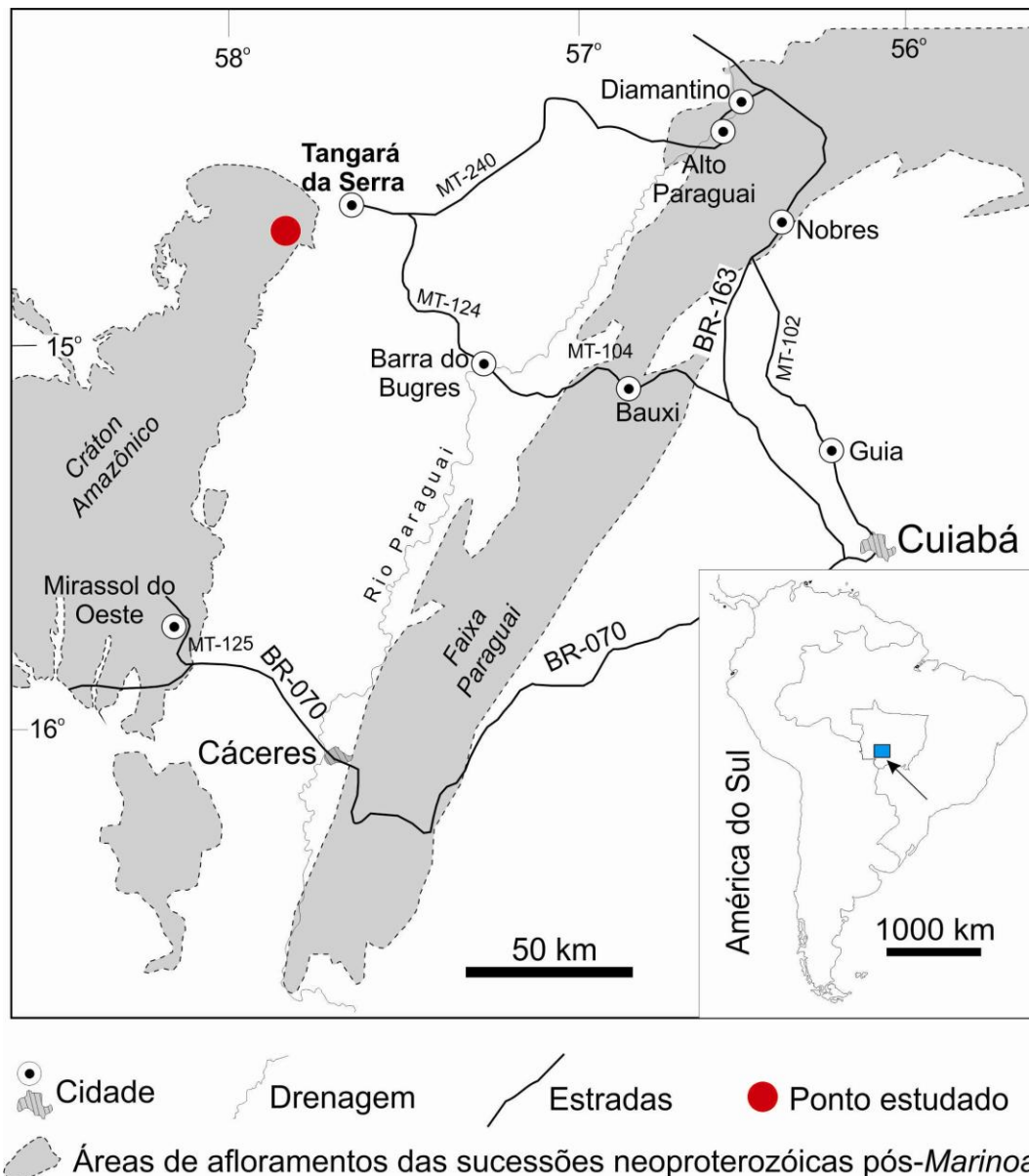


Figura 1.1 Mapa de localização da área de estudo. Modificado de Nogueira *et al.*, (2007).

CAPITULO 2

2 GENERALIDADES SOBRE AS CAPAS CARBONÁTICAS E DESCRIÇÃO DO CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1 CAPAS CARBONÁTICAS

Mudanças na paisagem ao final do Neoproterozóico foram evidenciadas pelos processos pós-glaciais, provocados pela tectônica de placas permitindo o degelo, produto do superaquecimento da atmosfera devido à abundante quantidade de dióxido de carbono, como resultado das atividades vulcânicas intracratônicas (Hoffman, 1998).

As capas carbonáticas são constituídas por dolomitos rosados e por calcários cinzas. Ambos são cristalinos finamente laminados; com estruturas do tipo tubo, laminações estromatolíticas, megamarcas onduladas (*megaripples*), crostas de calcita com fábricas peloidais e oolíticas e leques de cristais (Kaufman *et al.*, 1995; Hoffman *et al.*, 1998a; Nogueira e Riccomini, 2006), formados como resultado da alta alcalinidade nos oceanos, provocada pelo intemperismo pós-glacial (Kaufman *et al.*, 1995). As capas carbonáticas contêm características texturais raras e ainda sem explicações totalmente satisfatórias. Exibem espessuras métricas e acham-se depositadas diretamente sobre sedimentos glaciogênicos sem qualquer evidência de hiato deposicional (Hoffman, 1998; Hoffman e Schrag, 2002; Kennedy, 1996; Kennedy *et al.*, 2001). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para plataformas carbonáticas do Neoproterozóico Superior depositadas anteriormente à glaciação são superiores a +8 ‰ e +9 ‰, enquanto que aquelas depositadas após das glaciações, registram excursões de $\delta^{13}\text{C}$ negativas, em torno de -2 ‰ a -6 ‰ (Hoffman, 1998).

A origem dessas feições é assunto de controvérsia. Contudo, acredita-se que a formação destes depósitos está relacionada a uma paisagem previamente congelada (*icehouse*), onde um processo de transgressão está diretamente relacionado com uma rápida subida do nível do mar, devido ao degelo, modificando o clima durante o final do Neoproterozóico em condições de efeito estufa (*greenhouse*) (Grotzinger e James, 2000).

As capas carbonáticas neoproterozóicas foram documentadas em quase todas as regiões cratônicas do globo (Corsetti *et al.*, 2006; Halverson *et al.*, 2004; James *et al.*, 2001; Rieu, 2006). Na parte central da América do Sul na borda sul do Cráton Amazônico, a capa carbonática neoproterozóica foi identificada por Nogueira *et al.*, (2003) chamada de “capa carbonática Puga”, por estar intrinsecamente relacionada ao término da última glaciação

Criogeniana (Marinoana) (Nogueira *et al.*, 2003). Existem outras capas carbonáticas descritas recentemente no Brasil como a do Grupo Bambuí (Alvarenga *et al.*, 2007; Lima, 2011).

2.2 CONTEXTO GEOLÓGICO

2.2.1 Litoestratigrafia

A área de estudo encontra-se no limite entre duas importantes áreas geológicas na região central de América do Sul o Cráton Amazônico e a Faixa Paraguai. O Cráton Amazônico é a maior região cratônica da plataforma Sul-americana, sendo composto por rochas cristalinas formadas durante o Arqueano e o Proterozóico (Cordani e Sato, 1999) e fez parte do supercontinente Gondwana junto com os blocos continentais Oeste Africano, São Francisco-Congo e Rio de La Plata (Alkmin *et al.*, 2001). A Faixa Paraguai foi interpretada como uma sutura de colisão de tipo himalaiana (Hasui *et al.* 1992) e representa um extenso orógeno Neoproterozóico formado pela tectônica Brasiliana/Pan-Africana (500 - 480 Ma) (Almeida, 1984; Trompette, 2000), durante a convergência e colisão de três blocos continentais: a oeste o Amazônas, a leste São Francisco-Congo e ao sul Paraná ou Rio de la Plata, (Almeida, 1984; Trompette, 2000; Alkmin *et a.*, 2001; Trindade e Macouin, 2007). No final do Neoproterozóico, os eventos deposicionais na borda sul do Cráton Amazônico, foram marcados por eventos pós-glaciais fornecendo as condições ambientais e climáticas para a precipitação de carbonatos, sendo normalmente denominadas de capa carbonática do Grupo Araras. (Nogueira *et al.*, 2007).

O Grupo Araras é constituído por uma sucessão de dolomitos e calcários com uma espessura total em torno de 600 m na região de Mirassol d'Oeste (Nogueira e Riccomini, 2006; Nogueira *et al.*, 2007). O Grupo Araras aflora na borda sul do Cráton Amazônico e sobrepõe os diamictitos glaciais da Formação Puga composta por paraconglomerados com matriz argilo-arenosa e clastos distribuídos caoticamente, depositadas a partir de grandes geleiras que sobrepõem diretamente o Cráton Amazônico (Maciel, 1959; Alvarenga e Trompette, 1992), considerado o embasamento da sucessão sedimentar onde está inserido o Grupo Araras. O Grupo Araras está sobreposto e discordantemente pelos depósitos siliciclásticos do Grupo Alto Paraguai que incluem as formações Raizama, Sepotuba e Diamantino. (Nogueira e Riccomini, 2006; Bandeira Jr. *et al.*, 2007) (Figura 2.1). Este trabalho abrange a Formação Mirassol d'Oeste e a base da Formação Guia que representam a Capa Carbonática do Grupo Araras. O Grupo Araras esta dividido em quatro formações

segundo a proposta de Nogueira e Riccomini, (2006), denominadas da base para o topo de Formação Mirassol d'Oeste, Formação Guia, Formação Serra do Quilombo e Formação Nobres, e desenvolvidas em ambientes de plataforma moderadamente profunda, plataforma profunda saturada de CaCO_3 , plataforma profunda anóxica e planície de maré/*sabkha* respectivamente (Nogueira e Riccomini 2006).

A *Formação Mirassol d'Oeste* apresenta uma espessura de 15 m na região de Tangará da Serra, constituída por dolomitos finos e dolomitos peloidais de coloração rosa. Contêm estruturas do tipo tubo, megamarcas onduladas e estromatólitos estratiformes na região de Mirassol d'Oeste, enquanto que na região de Tangará da Serra, os estromatólitos estratiformes não foram encontrados. O contato entre as formações Mirassol d'Oeste e Puga é brusco, lateralmente irregular e ondulado, com deformações plásticas atribuídas a sismicidades induzidas por “*rebound*” pós-glacial, que representam o registro de uma rápida mudança de condições glaciais para efeito estufa (Hoffman, 1998). Com base nessas características, esta formação foi interpretada como capa dolomítica na região de Mirassol d'Oeste (Nogueira *et al.*, 2003).

A *Formação Guia*, apresenta uma espessura de 200 m na região de Tangará da Serra, representada por calcários finos cinzas, pretos e betuminosos, folhelhos betuminosos, pelitos vermelhos e *cementstones* com leques de cristais de calcita (pseudomorfos de aragonita) e laminação plana. É interrompida localmente por brechas com cimento dolomítico e/ou matriz intercalada e estruturas de deformação (Nogueira e Riccomini, 2006).

A *Formação Serra do Quilombo* está composta por brechas intercaladas com dolomitos finos e dolomitos arenosos com estratificação cruzada *hummocky*, possuindo 100 m de espessura (Nogueira e Riccomini 2006).

A *Formação Nobres*, que possui uma espessura de 70 m é composta por dolomitos finos, estromatólitos, dolomitos arenosos e brechas (Nogueira e Riccomini, 2006).

As Formações Serra do Quilombo e Nobres não foram encontradas na região de Tangará da Serra.

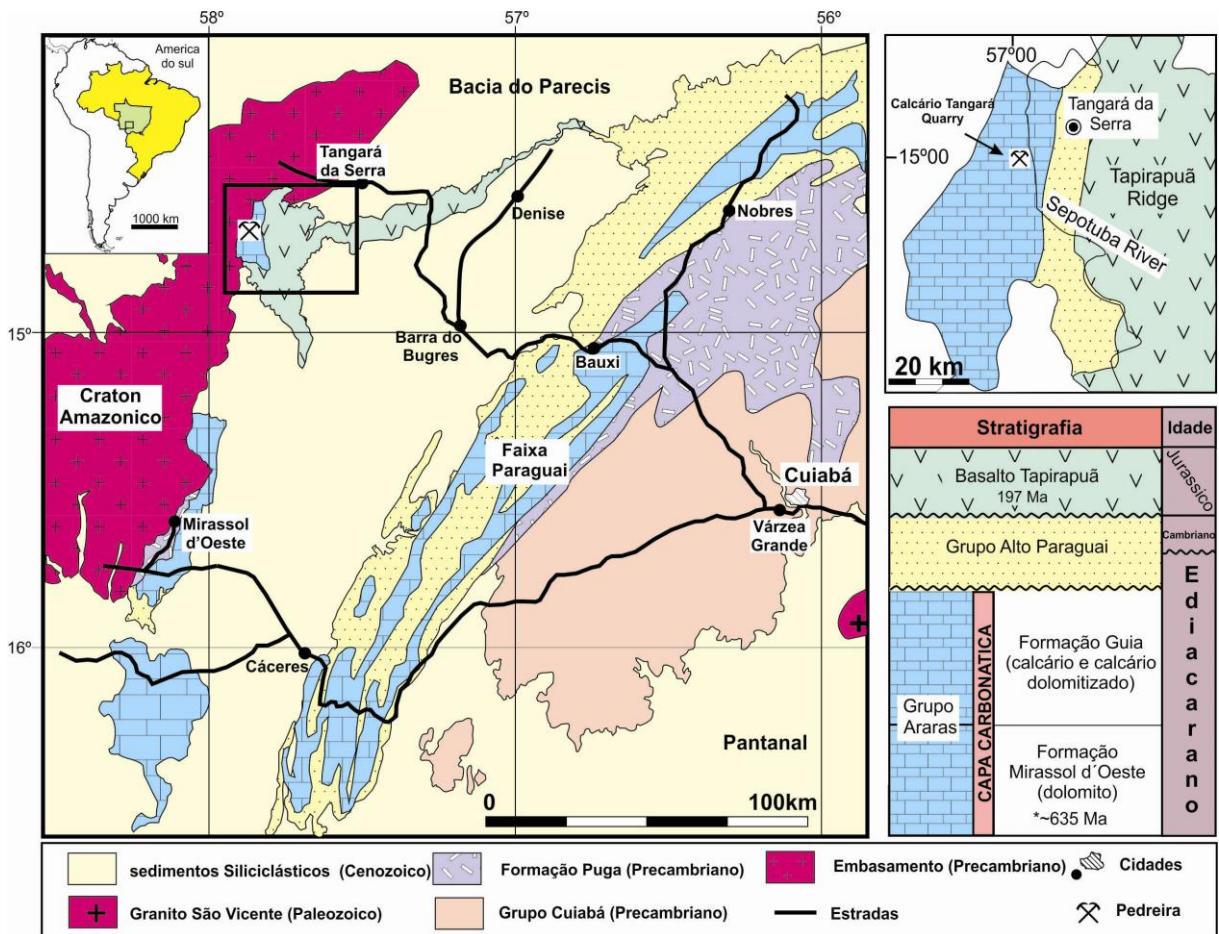


Figura 2.1 Ocorrências da capa carbonática no sul do Craton Amazônico e mapa geológico, no setor de Tangará da Serra (quadro destacado).

2.2.2 Dados Geocronológicos e Isotópicos Anteriores

Um conjunto volumoso de dados isotópicos de carbono e oxigênio foi publicado para as capas carbonáticas do Grupo Araras, assim como um número significativo de dados $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. A maioria desses dados foi compilada por Alvarenga *et al.*, (2009).

Na região de Mirassol d'Oeste, dados isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos para as rochas da base do Grupo Araras (Formações Mirassol d'Oeste e Guia) apresentam valores fortemente negativos, em torno de -9% , aumentando até valores positivos no topo do Grupo Araras. As capas dolomíticas e os calcários apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -5% enquanto que para a sucessão carbonática sobreposta, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ estão entre -2.5% e -1% . Alvarenga *et al.*, (2008) obtiveram valores entre -10.5% e -4.1% e entre -5.4% e -2.7% para as formações Mirassol d'Oeste e Guia, respectivamente. Resultados similares foram também

obtidos para a base da Formação Guia na porção norte da Faixa Paraguai, no setor de Nobres, com valores de $\delta^{13}\text{C}$ no intervalo de -4.53 a -3.55 ‰ (Paula-Santos *et al.*, 2010). Na região de Mirassol d'Oeste, resultados isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ apresentam valores de -10 ‰ a -2 ‰ e de -6.0 ‰ a -1.3 ‰ para as formações Mirassol d'Oeste e Guia, respectivamente (Nogueira *et al.*, 2007; Alvarenga *et al.*, 2008). Os dados negativos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ são características de capas carbonáticas da última glaciação do Criogeniano (Hoffman, 1998), datada em torno de 635 Ma.

No setor de Tangará da Serra, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variam de -4 ‰ a -7 ‰ para a capa carbonática (Soares e Nogueira, 2008), enquanto que resultados $\delta^{18}\text{O}$ entre -8.05 ‰ e -1.45 ‰ foram encontrados (dados não publicados). A similaridade das excursões dos dados isotópicos consolidam as correlações estabelecidas entre as capas carbonáticas das regiões de Mirassol d'Oeste e Tangará da Serra (Figure 2.2)

Na região de Mirassol d'Oeste, as razões isotópicas de Sr das formações Mirassol d'Oeste e Guia, foram documentadas na faixa de 0.7074-0.7078 para as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Nogueira *et al.*, (2007). Para a capa dolomítica, valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no intervalo de 0.70848 a 0.71435 foram também determinados por Alvarenga *et al.*, (2008), assim como valores no intervalo de 0.70763 a 0.70780 para os calcários sobrepostos. Os valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ abaixo de 0.7080 foram interpretadas como assinaturas isotópicas primárias, sendo representativas da composição da água do mar a partir da qual os carbonatos precipitaram, enquanto que os valores acima foram consideradas como tendo sido modificadas por processos diagenéticos (Alvarenga *et al.*, 2009). Na região de Nobres, no setor norte da Faixa Paraguai, os calcários da Formação Guia apresentam valores similares ($0.7076 < ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0.7080$) aos obtidos para a mesma Formação na região de Mirassol d'Oeste, sendo também interpretados como assinatura isotópica primária do Sr (Paula-Santos *et al.*, 2010).

Há poucos dados geocronológicos para auxiliar na determinação do período de formação das capas carbonáticas do Grupo Araras.

Existem idades mínimas para depósitos de rochas sedimentares neoproterozóicas aflorantes no sudoeste do Cráton Amazônico e Faixa Paraguai, fornecendo valores de 483 ± 8 Ma, pelo método Rb/Sr; (Almeida e Mantovani, 1975) e de 504 ± 12 Ma pelo método K/Ar; (Amaral *et al.*, 1966), obtidas para o Granito São Vicente, intrusivo nas rochas metassedimentares do Grupo Cuiabá, que servem de embasamento para o diamictito Puga, na Faixa Paraguai. Uma idade mínima de 541 ± 7 Ma, foi recentemente apresentada para o depósito da Formação Diamantino, pertencente ao Grupo Alto Paraguai que recobre o Grupo

Ararás na Faixa Paraguai, a partir da datação U-Pb de zircões detríticos (Bandeira *et al.*, 2012). Até o momento, a única datação direta da capa carbonática do Grupo Ararás foi realizada nas rochas carbonáticas da Formação Mirassol d'Oeste, no afloramento da Mina Terconi, na região de Mirassol do d'Oeste, fornecendo uma idade de 627 ± 32 Ma, considerada como sendo da deposição dos carbonatos (Babinski *et al.*, 2006).

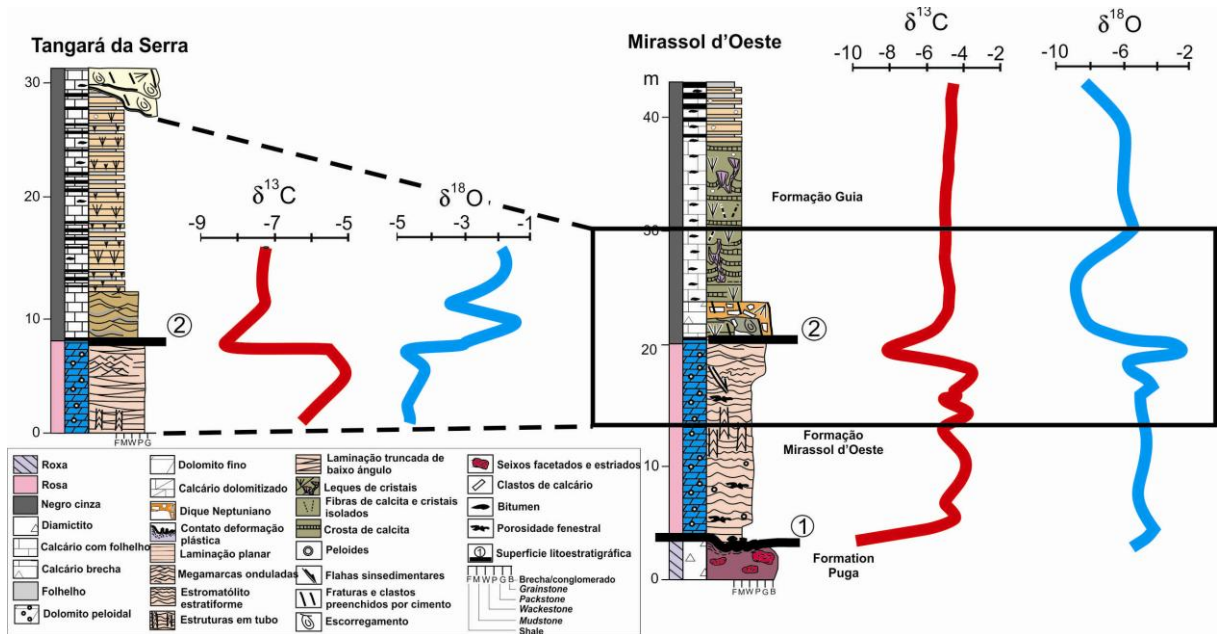


Figura 2.2 Seções da capa carbonática tipo em Tangará da Serra e Mirassol d'Oeste, com a correlação dos dados faciológicos e de isótopos de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$. Modificado de Nogueira *et al.*, (2003) e Soares e Nogueira, (2008).

2.3 GEOQUÍMICA Sr e GEOCRONOLOGIA Pb-Pb EM ROCHAS CARBONÁTICAS

Os métodos aplicados neste trabalho foram motivados pelo fato de que os isótopos de Pb representam uma ferramenta importante e única que pode fornecer idades radiométricas em rochas carbonáticas pré-cambrianas na ausência de tufos vulcânicos (Babinski *et al.*, 1999). Os isótopos de Sr refletem a composição da água do mar no momento da deposição das lamelas carbonáticas, e suas mudanças no tempo indicam variações da intensidade do intemperismo continental e da atividade vulcânica naquela época (Banner, 2004).

2.3.1 Geoquímica Isotópica do Sr

O ^{87}Sr é um isótopo radiogênico do Sr produzido pelo decaimento do ^{87}Rb e sua abundância nas rochas e minerais pode ser identificada através da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$. Durante os

processos de intemperismo químico na superfície dos continentes, o Sr contido nas rochas é liberado, transportado e finalmente depositado nos oceanos (Faure, 1986).

As variações das composição isotópica do Sr da água do mar dependem das taxas de fluidos mantélicos, produto de vulcanismo submarino contendo Sr pouco radiogênico e da contribuição dos rios contendo Sr mais radiogênicos de rochas previamente intemperizadas (Banner, 2004). As razões isotópicas do Sr tendem a se homogeneizar na água do mar em apenas alguns milhares de anos enquanto que o tempo de residência de Sr nas águas marinhas está na ordem de 3 a 5 Ma (Halverson *et al.*, 2007), fazendo com que sua composição isotópica seja a mesma em carbonatos depositados ao mesmo tempo em todos os mares do mundo (Banner, 2004). Esse comportamento permite que as razão isotópica do Sr possa ser utilizadas como indicadores de eventos intempéricos expressivos, devido ao contraste entre as assinaturas isotópicas dos continentes e do vulcanismo submarino (Halverson *et al.*, 2007). Atualmente, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ contida na água do mar é de $0,70910 \pm 0,00004$ (Burke *et al.*, 1982), enquanto que a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ média do Sr de origem continental e vulcânicas submarinas estão em torno de 0,7120 e 0,7035, respectivamente.

O vínculo da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ com teor de Rb, faz com que a taxa de intemperismo/erosão assumam uma grande importância na influência de fatores externos que possam interferir nessa razão como a atividade hidrotermal nas cadeias meso-oceânicas (Jones *et al.*, 1994) e a diagênese (Baker *et al.*, 1982). Assim, todos os fatores naturais que, direta ou indiretamente, controlam o ciclo sedimentar podem influenciar de maneira significativa a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, como mudanças climáticas extremas, processos orogênicos e grandes variações no nível do mar (Banner, 2004).

Durante a cristalização do carbonato, o Sr é incorporado no retículo cristalino por sua afinidade com o cálcio, a composição isotópica do Sr fica registrada nos carbonatos em um sistema fechado (Banner, 2004), porém os minerais depositados são metaestáveis, transformando-se em carbonatos estáveis fora do contato com a água do mar durante a diagênese (Fairchild e Kennedy, 2007). No entanto a interação dos minerais formados com fluidos não marinhos tendem a alterar as composições isotópicas originais, sem necessariamente alterar a textura das rochas (Banner, 2004).

Curvas de variações da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de rochas carbonáticas marinhas, durante a evolução do tempo geológico, têm sido construídas por diversos autores compiladas por Melezhik *et al.*, (2001) (Figura 2.3). A construção dessas curvas e sua comparação com as razões obtidas, os valores das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das rochas carbonáticas marinhas representam o valor da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar, no momento da precipitação das lamelas carbonáticas.

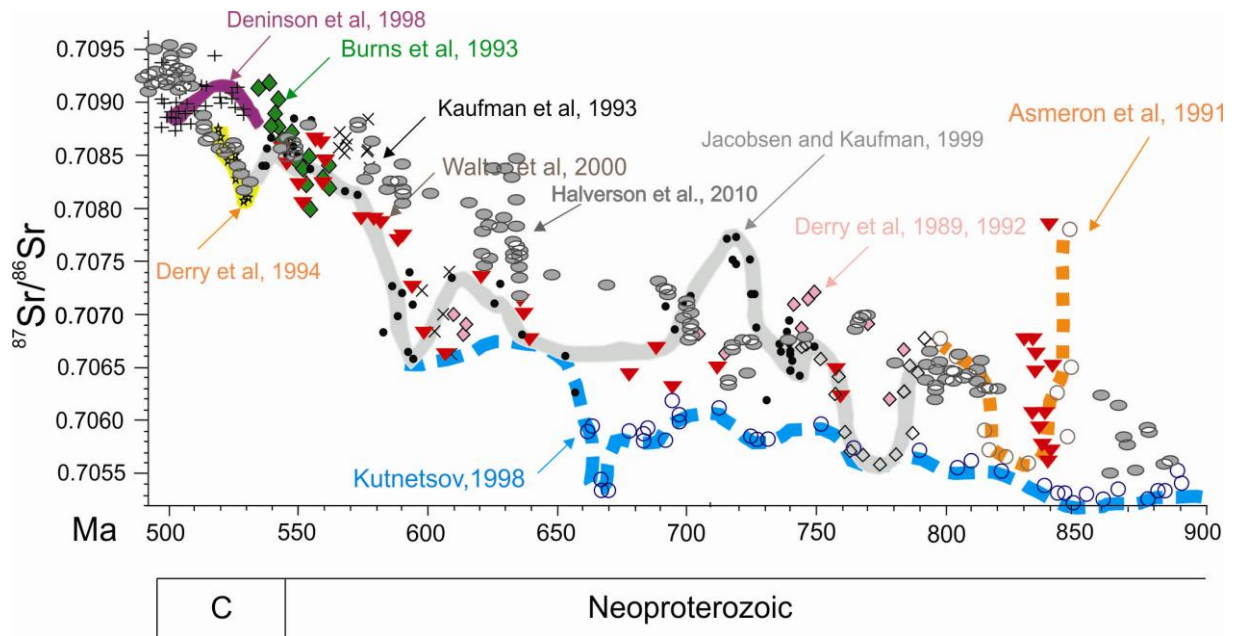


Figura 2.3 Compilação das diversas propostas de curvas de Evolução das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de carbonatos marinhos durante o Neoproterozóico e início do Cambriano. (Melezhik *et al.*, 2001; Halverson *et al.*, 2010).

Ao longo do Neoproterozóico, o valor da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos oceanos passou de 0,7055 a 0,7080 ou mais (Banner 2004, Halverson *et al.*, 2007; Shields 2007, Kuznetsov *et al.*, 2011). Ao longo do Criogeniano, essa razão cresceu gradativamente de 0,7055 até em torno de 0,7072. Durante a Glaciação Sturtiana, os valores estavam entre 0,7067 e 0,7069 (Halverson *et al.*, 2007, Halverson e Shields-Zhou, 2011), o que a diferencia da Glaciação Marinoana, no final do Criogeniano com valores, em torno de 0,7072 (Halverson *et al.*, 2007; 2010; Halverson e Shields-Zhou, 2011; Calixto *et al.*, 2012). No intervalo entre 600 Ma e 540 Ma, o aumento da razão está relacionado com as altas taxas de erosão e influxo de águas continentais para os oceanos, como consequência das orogênicas responsáveis pela colagem do supercontinente Gondwana (Derry *et al.*, 1992; Kaufman *et al.*, 1993; Jacobsen e Kaufman, 1999; Halverson *et al.*, 2007, 2010).

A transição do Criogeniano para o Ediacarano é considerado um período crítico na evolução da curva da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do Sr marinho, já que ocorre um aumento de 0,7072 para 0,70785 num intervalo de tempo muito curto (3 – 4 Ma) (Halverson *et al.*, 2007, 2010). Essa variação abrupta é retratada pelas grandes variações de composições isotópicas encontradas em carbonatos em escala global (0,7072-0,708) para esse período.

2.3.2 Geocronologia Pb-Pb em Carbonatos

Os isótopos de Pb começaram a ser estudados para datar a idade da Terra por meio dos meteoritos (Patterson, 1956), em rochas ígneas e metamórficas (Rosholt *et al.*, 1973) e para estudos petrogenéticos (Zartman, 1974).

O Pb na Terra ocorre como uma mistura homogeneizada de Pb primordial e radiogênico (Patterson, 1956). O Pb primordial foi incorporado durante a formação da Terra, enquanto que o Pb radiogênico foi produzido ao longo do tempo pelo decaimento de ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th . As razões isotópicas do Pb primordial são: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 9.307$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 10.294$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 29.476$ (Patterson, 1956, Tatsumoto *et al.*, 1973).

O Pb é um elemento comum nas rochas e pode ocorrer como elemento traço e possui quatro isótopos naturais, ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb e ^{204}Pb . O ^{208}Pb é gerado pelo decaimento radioativo do ^{232}Th ; assim como o ^{207}Pb pelo decaimento de ^{235}U e o ^{206}Pb pelo decaimento radioativo de ^{238}U . O ^{204}Pb não é radiogênico e é considerado como o isótopo estável de referência. Os minerais e/ou as rochas retêm certa quantidade de Pb como Pb inicial cuja composição isotópica depende do quimismo do ambiente prévio à cristalização, como o manto ou a crosta terrestre. Cada ambiente tem razões U/Pb e Th/Pb próprias, que condicionam a composição isotópica do Pb e podem fornecer importantes informações petrogenéticas. Essas composições isotópicas de Pb são também utilizadas para a determinar idades de rochas auxiliando a compreensão da evolução geológica de terrenos. Para que uma datação seja possível, é necessário que o mineral ou a rocha tenha funcionado num sistema fechado em relação ao U e/ou Th e Pb, após a sua formação.

A utilização simultânea dos cronômetros $^{238}\text{U}-^{206}\text{Pb}$ e $^{235}\text{U}-^{207}\text{Pb}$, para um conjunto de rochas cogenéticas, permite a elaboração de retas isocrônicas em diagramas $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ que dispensam a determinação das concentrações de U. A determinação com maior precisão da idade dependerá da amplitude das variações de composição isotópica de Pb nas amostras. Essas condições são mais bem alinhadas em rochas precambrianas para as quais as variações da razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ são geralmente maiores (Faure, 1986).

A aplicação do método Pb-Pb em rochas carbonáticas pré-cambrianas para a determinação de idades absolutas é possibilitada devido às altas razões isotópicas de U/Pb da água do mar, do ambiente de deposição destas rochas, além do fracionamento químico entre U e Pb, e das conseqüentes variações nas razões isotópicas, (Kaurova *et al.*, 2010).

A metodologia de Pb-Pb para rochas carbonáticas pré-cambrianas começou com o estudo de Moorbath *et al.* (1987), que dataram rochas estromatolíticas não metamorfisadas de

Greenstone Belt do Cráton de Zimbábue, fornecendo idades arqueanas e demonstrando que a metodologia pode constituir uma boa ferramenta para determinar a idade de deposição de rochas carbonáticas pré-cambrianas. Em seguida, outros autores também utilizaram esta metodologia como geocronômetro da sedimentação para formação de rochas carbonáticas (Jahn, 1988; Taylor e Kalsbeek, 1990; Babinski, 1993; Jahn e Cuvellier, 1994; Babinski *et al.*, 1999, 2006, 2007; Folling *et al.*, 2000; Ovchinnikova *et al.*, 2001; Bolhar *et al.*, 2002; Kutnetzov *et al.*, 2008; Kaurova *et al.*, 2010).

O urânio tem um tempo de residência de ≈ 1 Ma nas águas do mar e sua concentração é homogênea nos oceanos do mundo (Chen *et al.*, 1986) sua introdução nos oceanos pode ser pelas águas continentais ou pela atividade hidrotermal marinha (Jahn e Cuvellier, 1994). A água do mar contém ≈ 3 ng/g de U, e ≈ 2 pg/g de Pb (Taylor e McLennan, 1985), isso corresponde a uma razão U/Pb de ≈ 1.500 , ou a um valor de μ ($= {}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$) de até 100.000. Os mecanismos de incorporação de U e Pb em carbonatos a partir da água do mar não são claramente entendidos porém as concentrações médias nesses elementos fica em torno de 3 ng/g para o U e de 1 pg/g para o Pb, podendo produzir razões U/Pb muito elevadas o que faz dos carbonatos materiais adequados para serem datados. (Jahn e Cuvellier, 1994; Kaurova *et al.*, 2010). A incorporação de U envolve processos como, a redução do íon solúvel uranilo (UO_2^{+2}) para o íon insolúvel tetravalente (U^{+4}), a adsorção de U pela matéria orgânica, e a co-precipitação de matéria orgânica e calcita para formar os sedimentos (Jahn, 1988).

Após a formação dos carbonatos, é pouco provável que o sistema U-Pb permaneça fechado durante os processos diagenéticos ou a interação com fluidos. Perda de U e enriquecimento de Pb, geralmente de composição isotópica distinta, são comuns na calcita durante a diagênese de tal forma que o sistema U-Pb do carbonato se comporte praticamente como um novo cronômetro (Kaurova *et al.*, 2010). Conseqüentemente, a idade obtida pelo método do Pb-Pb em carbonatos corresponde mais provavelmente a idade da diagênese do que da precipitação dos carbonatos. Porém estudos em sedimentos marinhos recentes mostraram que os processos diagenéticos alcancem sua maior intensidade pouco tempo depois da sedimentação, i.e, até os primeiros 5 Ma, para depois diminuir muito rapidamente (Richter e DePaolo, 1987). Considerando um intervalo de tempo similar para os equivalentes pré-cambrianos e considerando o erro de algumas dezenas de Ma com que as idades isocrônicas Pb-Pb são geralmente determinadas, é possível assumir que essas idades correspondem também à idade da sedimentação (Kaurova *et al.*, 2010).

CAPITULO 3

3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados comentários sobre as etapas de campo e detalhes sobre a coleta de amostras, seguido por uma descrição sucinta dos procedimentos experimentais utilizados.

Para o estudo petrográfico foi utilizado um Microscópio Petrográfico *Axiolab* Polarizador e Acessórios da *Zeiss*, acoplado a uma câmera digital *Sony CYBERSHOT* acoplada, modelo DSC – S75, com 3.3 *Mega Pixels* e *zoom* de 6.0X em modo de cena do laboratório do Grupo de Análise de Bacias Sedimentares - GSED da UFPA.

As análises mineralógicas por difração de Raios-X foram realizadas com o difractor X^{PERT} Pro *PANalytical*, equipado com tubo de cobre e monocromador de grafite no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) “*Walter Klaus Schuckman*” do Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada – GMGA da UFPA. Para as análises químicas por fluorescência de Raios-X, foi utilizado um espectrômetro WDS seqüencial, modelo *Axios Minerals* da marca *PANalytical*, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potencia 2,4 Kw do mesmo laboratório anteriormente mencionado. As análises isotópicas de Sr e Pb foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica -Pará-Iso da UFPA, com espectrometria de massa por termoionização TIMS e de fonte plasma ICP-MS.

3.1 TRABALHO DE CAMPO E COLETA DE AMOSTRAS

Uma campanha de campo foi realizada na região de Tangará da Serra, para o reconhecimento das principais litofácies (litotipos e estruturas sedimentares) e das unidades aflorantes, assim como para uma coleta sistemática de amostras de carbonatos. A amostragem foi feita nos afloramentos da mina Calcário Tangará, determinada pela acessibilidade aos afloramentos e pelas condições de menor grau de deformação e intemperismo.

Na região de Tangará da Serra, foram coletadas 36 amostras em três diferentes bancadas, chamadas de CT1, CT2 e CT3 respectivamente, A amostragem é representativa do topo da Formação Mirassol d’Oeste (CT-1) e da base da Formação Guia (CT-2 e CT-3), localizada estratigraficamente em um perfil levantado por Soares e Nogueira (2008) (Figura

1.3). Cabe esclarecer que as bancadas foram amostradas em diferentes pontos topográficos, sendo que a seção inferior estudada que faz parte da Formação Guia e a Formação Mirassol d'Oeste, estão topograficamente na mesma posição (166 metros acima do nível do mar), o que sugere a presença de estruturas de deformação que ocasionam uma descontinuidade no empilhamento estratigráfico da capa carbonática, embora é possível posicionar ambas bancadas em uma coluna estratigráfica composta (Figura 3.1). A seção calcária da Formação Guia encontra-se a 176 metros acima do nível do mar.

No topo da Formação Mirassol d'Oeste, foram selecionadas 13 amostras, numeradas da base para o topo como CT1-01 até CT1-13. Para a base da seção estudada da Formação Guia foram escolhidas 23 amostras divididas em duas seções: na seção inferior, foram coletadas 12 amostras, numeradas da base para o topo de CT2-01 até CT2-12. Na sessão superior, foram coletadas 11 amostras, nomeadas de CT3-01 até CT3-11. O espaçamento vertical entre as amostras foi em média de 20 cm. Um conjunto adicional de amostras da Formação Guia foi utilizada para as análises isotópicas de Pb nomeadas de TS 55, 65, 72, 74, 89 e 102, e localizadas acima do conjunto de amostras CT3.

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Petrografia

Para a descrição petrográfica foram selecionadas 29 amostras (10 para os calcários e 19 para os dolomitos). Para sua classificação foi utilizada a proposta de Wright, (1992) que é a versão modificada das terminologias propostas por Dunham, (1962) e Embry e Klovan, (1971). Esta classificação fundamenta-se na premissa de que as texturas dos calcários resultam da ação conjunta de três fatores: regime deposicional, atividade biológica e diagênese. De modo semelhante à proposta de Dunham, (1962), a textura deposicional é definida pelo conteúdo de matriz e/ou grãos que formam o arcabouço da rocha, com o incremento de termos que descrevem as texturas diagenéticas, ou seja, os aspectos físicos que refletem os processos sin-sedimentares e pós-deposicionais. Para a determinação das dimensões dos cristais foi utilizada a escala de tamanho dos constituintes de Folk, (1962). A classificação adotada para os aspectos texturais de dolomitas seguiu aquela proposta por Sibley e Gregg (1987), a qual se baseia na natureza e forma dos limites dos cristais, no tamanho da população dos cristais e no grau de preservação das estruturas. Para a descrição da porosidade foi adotada a metodologia de Choquette e Pray, (1970). A partir da

quantificação dos constituintes (com média de contagem de 400 pontos por lâmina), foi possível estabelecer uma estimativa percentual da variação mineralógica e de porosidade ao longo do perfil estratigráfico. As lâminas foram tingidas com Alizarina Vermelha-S a uma concentração de 0,2g/100 ml de 1,5% de ácido hidrocloreídrico para a determinação da presença de calcita e dolomita (Adams *et al.*, 1987).

3.2.2 Difração de raios-X (DRX)

Foram escolhidas 19 amostras de calcários e dolomitos para a identificação da assembléia mineralógica presente nas amostras. O método do pó para a identificação por difração de raios-X foi adotado para a determinação precisa da assembléia mineralógica destes carbonatos. Foram utilizados de 5 a 10 g de amostras, previamente desagregadas em graal de ágata e pulverizadas. Os difratogramas são apresentados como a Figura 4.11 do anexo no capítulo quatro.

3.2.3 Fluorescência de raios-X (FRX)

A determinação da composição química das mesmas 19 amostras previamente analisadas por Difração de Raios X foi realizada no espectrômetro de fluorescência de raios X. As amostras foram analisadas com dois modos distintos de preparação:

Para a determinação das concentrações dos elementos maiores (Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , SiO_2), a amostra foi preparada em um disco composto de uma mistura de 1g de amostra com 6g de fundente (tetraborato de Lítio $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), e fundido a uma temperatura de 1000 °C. Para a análise dos teores de elementos traços (Rb, Sr e Mn), a amostra foi preparada como uma pastilha prensada constituída de uma mistura de 3 g de amostra com 0,9 g de aglomerante (cera de parafina). A carga de pressão da pastilha foi de 20 toneladas.

3.2.4 Geoquímica isotópica de Sr por lixiviação

Para a determinação da composição isotópica de Sr dos carbonatos, optou-se por utilizar o procedimento por lixiviação seqüencial desenvolvido por (Bailey *et al.*, 2000). O método visa a eliminação do Sr de proveniência distinta daquele precipitado junto com o carbonato, ou seja, o Sr trazido por agentes externos ou provenientes do decaimento radioativo do Rb.

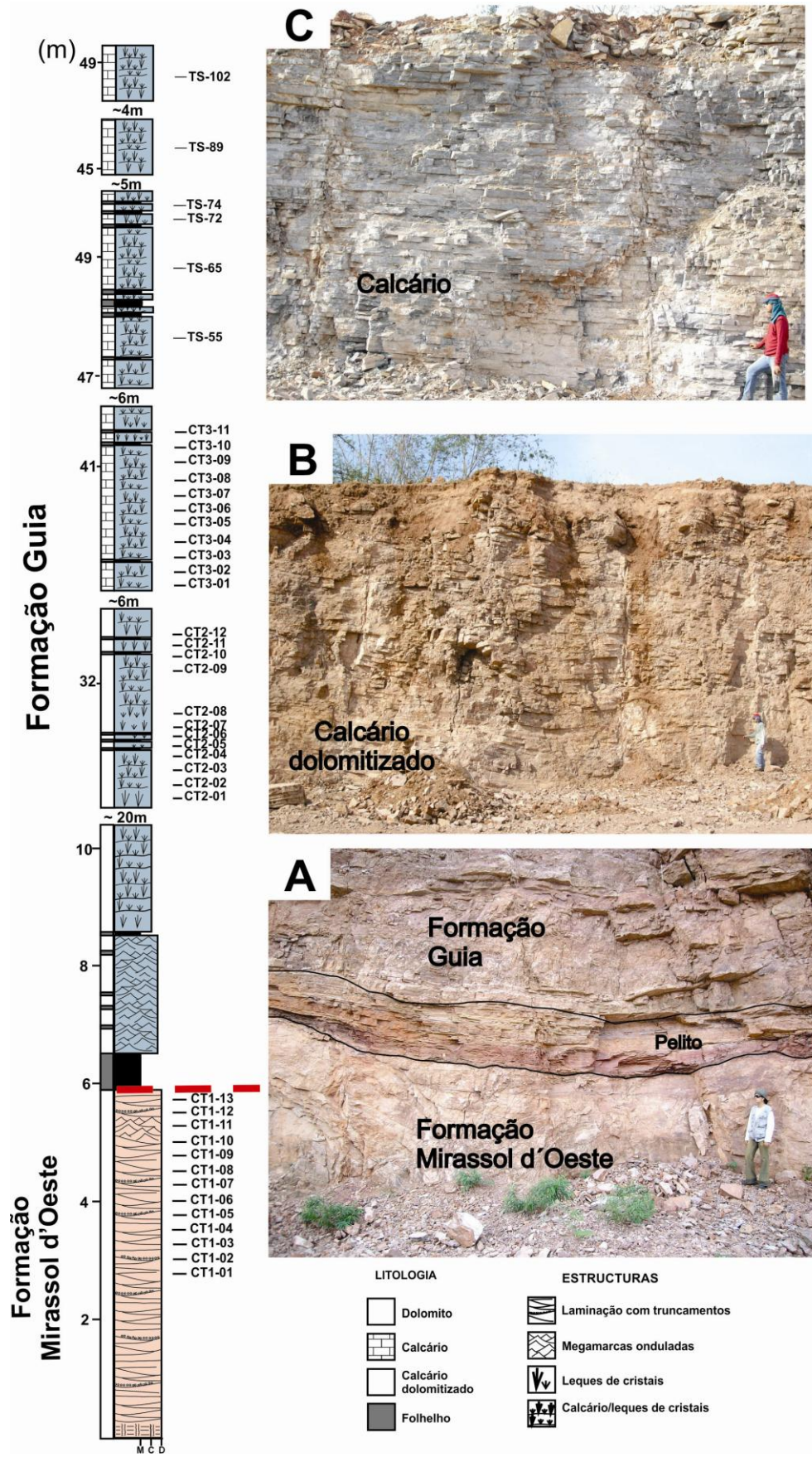


Figura 3.1 Posicionamento estratigráfico das amostras coletadas na região de Tangará da Serra. A metragem (m), esta baseada no posicionamento estratigráfico.

- **Dissolução por lixiviação**

As amostras de dolomitos e de calcários, foram dissolvidas com ácido acético a 20% em varias etapas de lixiviação:

Foram lavados 200 mg de amostra por 24h com água ultra pura em um tubo de centrífuga. A solução foi centrifugada por 5 minutos e o sobrenadante foi descartado. Após secagem deste primeiro resíduo, começa-se o processo de lixiviação do mesmo, adicionando-se 2 ml de água ultra pura e de 30 a 100 µl de ácido acético 20% por aproximadamente 20 minutos até que a reação cesse. Separa-se o sobrenadante por micropipetagem depois de dupla centrifugação, de modo que nenhum resíduo seja coletado. Repete-se esse ciclo várias vezes (7 alíquotas) até que todo o carbonato seja dissolvido, deixando apenas um resíduo de material não carbonático. Cada alíquota coletada passa por uma secagem, antes da etapa seguinte.

- **Separação química e purificação do Sr**

Para a separação química do Sr, foi adotado o procedimento descrito em Bordalo *et al.*, (2007). As alíquotas correspondentes a cada etapa de lixiviação são solubilizadas com 1 ml de ácido nítrico (HNO_3 ** 3.5 N). Na coluna de separação, após lavagem com água ultrapura, são adicionados 750 µl de resina trocadora de íons *Spec Eichrom Sr 50-100µm*, a qual é condicionada pela adição de 500 µl de HNO_3 . Em seguida, são adicionados 500 µl da solução com amostra, previamente condicionada com HNO_3 ** 3,5 N, cuja eluição e retenção do Sr são feitas pelo acréscimo de 500 µl de HNO_3 , por quatro vezes. A extração do Sr é então feita com duas medidas de 500 µl de água ultra pura. A resina *Spec Eichrom* foi preferida à resina *DOWEX AG50W-50X8* para evitar quaisquer possíveis interferências isobáricas de íons de elementos Terras raras pesadas duplamente carregadas sobre as massas do Sr (Yang et al., 2012).

- **Análise isotópica do Sr pelo espectrômetro de massa MC-ICPMS**

Os concentrados de Sr são condicionados com uma gota de HNO_3 13N, para logo depois serem analisados no espectrômetro de massa com fonte plasma MC-ICP-MS Neptune multicoletor de marca Finnigan. As razões isotópicas de Sr foram corrigidas internamente dos efeitos da discriminação de massa com a lei exponencial de fracionamento, utilizando o valor de referência da razão $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ de 0.1194. As interferências isobáricas de Kr sobre as massas 84 e 86 do Sr foram corrigidas com monitoramento do sinal de ^{82}Kr e ^{83}Kr e assumindo as abundâncias isotópicas naturais do criptônio. Durante o período de análises das amostras,

foram realizadas análises isotópicas do padrão NBS-987, que forneceram um valor médio da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.710265 ± 0.000025 (1σ , $n = 10$).

3.2.5 Análise geocronológica Pb-Pb

As datações radiométricas foram realizadas pelo método Pb-Pb em rocha total por dissolução ácida em HCl 2N. O procedimento experimental para a separação química e purificação de Pb das amostras seguiu aquele descrito por Krymsky *et al.*, (2007), com algumas modificações. Uma vez determinadas as composições isotópicas por espectrometria de massa ICP-MS no caso dos calcários e TIMS no caso dos dolomitos, os dados foram tratados em diagrama isocrônico Pb-Pb, utilizando o programa ISOPLOT, (Ludwig, 2004).

- **Dissolução por lixiviação:**

As amostras de carbonato foram previamente trituradas e pulverizadas. Em seguida em torno de 1gr de amostra foi pesado em um Becker de teflon Savillex® previamente descontaminado e pesado. Uma primeira etapa de lixiviação é realizada introduzindo 2 ml de HBr^{****} 0.5N (tetradestilado). Após o término da reação (de 1 até 3 horas), o sobrenadante (L1) é retirado e descartado. O resíduo é lavado três vezes com água ultrapura e secado em uma chapa quente a 100°C. Em seguida o resíduo é transferido para um tubo de ensaio de teflon previamente descontaminado no qual são adicionados 5 ml de HCl^{***} 2N (tridestilado) após um tempo de espera de 12 horas, a amostra é centrifugada por 5 minutos. O sobrenadante (L2) é retirado e secado na chapa a 100°C.

- **Separação cromatográfica do Pb:**

Antes da separação por cromatografia de troca iônica as colunas são lavadas duas vezes com 3 ml de HCl^{***} 6N. Após a lavagem, introduz-se 750 µl de resina *Spec Eichrom Sr 50-100*. A resina é condicionada introduzindo 2 vezes na coluna 3 ml de HCl^{***} 6N e 2 ml de HCl^{***} 2N. Em seguida adiciona-se 0,5 ml de amostra que foi previamente condicionada com 1 ml HCl^{***} 2N. O procedimento prossegue adicionando 2 vezes 0,5 ml de HCl^{**} 2N (bidestilado) e 2 ml de HCl^{**} 2N, Após a eluição, o Pb é coletado adicionando 2 vezes 0,5 ml de HCl^{***} 6N e 2 vezes de 1 ml de HCl^{***} 6 N.

- **Análise isotópica pelo espectrômetro de massa TIMS**

Para a determinação das composições isotópicas do Pb dos dolomitos, utilizando o espectrômetro de massa *Finnigan MAT262* do laboratório Para-Íso, as amostras de Pb foram depositadas em filamentos de rênio, de arranjo simples, previamente degasificados, com adição de sílica-gel e H_3PO_4 0,125N e introduzidas no aparelho. As composições isotópicas foram obtidas em modo estático com detectores do tipo "Faraday". As razões isotópicas de Pb foram corrigidas para um fator de fracionamento isotópico de $0,12\% \pm 0.03$ por unidade de massa atômica, determinado a partir de análises repetidas de padrão NBS-982 "equal atoms".

- **Análise isotópica pelo espectrômetro MC-ICPMS**

Os concentrados de Pb das amostras de calcários foram condicionadas com 2 ml de HNO_3 13N, para serem analisadas no espectrômetro de massa com fonte plasma MC-ICP-MS Neptune de marca Finnigan, do Laboratório Pará-Iso. A discriminação de massa entre os isótopos de Pb foi corrigida com a lei exponencial, utilizando a razão isotópica $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ da solução de tálio introduzida na amostra. O branco de química foi estimado abaixo de 300 pg.

CAPITULO 4

4 Sr ISOTOPE GEOCHEMISTRY AND Pb-Pb GEOCHRONOLOGY OF THE NEOPROTEROZOIC CAP CARBONATES, TANGARÁ DA SERRA, BRAZIL

John Alexander Sandoval Romero¹, Jean Michel Lafon¹, Afonso Cesar Rodrigues Nogueira¹, Joelson Lima Soares¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), Instituto de Geociências. Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 01, Guamá, Caixa Postal 1611, CEP 66075-110, Belém-PA, Brazil

Abstract:

The Mirassol d'Oeste Formation (cap dolomites) and the base of Guia Formation (cap limestones) represent the cap carbonate of the Neoproterozoic Araras Group, located at the southern border of Amazonian craton, central Brazil. Petrographical and microfacies descriptions together with geochemical and mineralogical data of the top of the Mirassol d'Oeste and the base of the Guia formations in the Tangará da Serra area allowed to identify the main diagenetic features (neomorphism, chemical compactation and fractures) and to evaluate the terrigenous contribution. Dolomitization has been evidenced in a level of limestones of the lower part of Guia Formation by petrography, X-ray diffractometry and geochemistry. Despite the evidences of diagenesis, the sedimentary structures of the Tangará da Serra cap carbonate are well preserved (laminar bedding and crystal fans). Pb-Pb dating of the Guia limestones yielded an age of 622 ± 33 Ma. This Early Ediacaran age is considered as the deposition age and constitutes further evidence that the cap carbonates of the Araras group are related to the Marinoan glaciation, which took place at the end of the Cryogenian. The assessment of the primary $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature of the limestones of Guia Formation has been improved by sequential leaching diluted acetic acid, which allowed eliminating highly radiogenic Sr contributions due to terrigenous grains. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of 0.70709-0.70729 are regarded as the primary Sr isotopic signature when the carbonates precipitated. The terrigenous contribution can explain the discrepancy with the more radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios previously obtained on the cap carbonate. At a global scale, the Sr isotopic signature around 0.7071-0.7073 of the cap carbonates of the Araras group is compatible with Sr marine

evolution curves at the end of the Marinoan glaciation. However, such low Sr values suggest that the abrupt increase of Sr isotopic composition, which occurred immediately after the Marinoan glaciation, could have happened asynchronously and heterogeneously in the Early Ediacaran oceans.

Keywords: Neoproterozoic, Cap Carbonate, Pb-Pb dating, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ geochemistry.

4.1 INTRODUCTION

The most pronounced glaciations of the planet were recorded in the Neoproterozoic Era, linked to the snowball/slushball Earth hypothesis based on partial frozen of the planet, leaving the equatorial area free of ice, allowing the developing of the life (Kirschvink, 1992; Hoffman *et al.*, 1998; Hyde *et al.*, 2000). The final stage of snowball/slushball Earth conditions was suddenly replaced by greenhouse conditions with low paleo-atmospheric CO₂ level (Sansjofre *et al.*, 2010). Sturtian (\approx 725 Ma), Marinoan (\approx 635 Ma) and Gaskier (\approx 580 Ma) are the formal denominations for the three glacial events admitted for the Cryogenian and Ediacaran periods (Dunn *et al.*, 1971; Knoll, 2004; Hoffman and Schrag, 2002; Xiao *et al.*, 2004; Halverson *et al.*, 2006). Post-glacial deposits, described in several cratons worldwide, are the cap carbonates, a succession composed by pinkish dolostones and grey limestones containing tube-like structures, stromatolites, megariipples, and crystal fans and other anomalous sedimentary structures and strong negative carbon isotopic excursions (Kaufman and Knoll, 1995; Hoffman 1998; James *et al.*, 2001; Hoffman and Schrag, 2002; Nogueira *et al.*, 2003; Halverson *et al.*, 2004; Allen and Hoffman, 2005; Corsetti *et al.*, 2006; Rieu, 2006). In the South America, these events are recorded in the Neoproterozoic platform carbonate deposits of Bambuí and Araras groups, in the São Francisco and Amazonian Cratons, respectively (Nogueira *et al.*, 2003; Babinski *et al.*, 2007; Alvarenga *et al.*, 2009).

While isotope chemostratigraphy of post-glacial cap carbonate, mainly concentrated in the carbon and oxygen isotopes, is well defined, direct dating of these deposits by radiometric methods are lacking. Any chronological assessment of the Neoproterozoic sedimentary succession must consider the number of glaciations found in the studied area, and the lack of one of them would difficult the global correlation. Thus, when possible, the radiometric methods has been performed in the Neoproterozoic glacial formations, using zircon U-Pb ages of interbedded tuffs and other volcanic rocks and minimum ages obtained by detrital zircon

dating (Hoffman *et al.*, 1996, 2004; Condon *et al.*, 2005.). Due to the limited set of radiometric data, the terminology and age of Neoproterozoic glaciations remain yet debatable at a global scale (Trindade and Macouin, 2007; Williams *et al.*, 2008; Babinski *et al.*, 2008), however the Marinoan epoch has been considered as terminal Cryogenian in age, i.e. around 635 Ma (Hoffman *et al.*, 2004; Condon *et al.*, 2005; Halverson *et al.*, 2010).

The geochronological methodology commonly applied in Precambrian limestones and dolostones is the Pb-Pb dating associated with determination of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios (Babinski, 1993; Melezhik *et al.*, 2001; Cingolani *et al.*, 2004; Kuznetsov *et al.*, 2008, 2011; Kaurova *et al.*, 2010). Pb-Pb dating has been successfully used even if the method is limited when isotopic compositions are in a short interval, which led to large error. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios had being applied to obtain model ages for carbonate formation during Neoproterozoic on the base of the Sr marine reference curve (Melezhik *et al.*, 2001; Halverson *et al.*, 2007, 2010). However, the age indication by $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios is sometimes controversial due to the uncertainty of Sr isotopic values on the global marine curve, as well as, the determination of unequivocally primary $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic composition of the carbonate, because of diagenetic processes or non carbonates (i.e. terrigenous) contributions. This issue is particularly critical for the Cryogenian - Ediacaran transition, when Sr isotopic composition of the sea water abruptly and heterogeneously increased, resulting in a wide range of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.7072 - 0.7080) (Halverson *et al.*, 2007).

Both Pb-Pb whole rock and U-Pb zircon geochronology are scarce for Precambrian cap carbonates in Brazil. The few citations of Pb-Pb age in Brazilian cap carbonate were made by Babinski *et al.*, (2006) and (2007), respectively, for the Marinoan Mirassol d'Oeste cap carbonate at the southwestern limit of the Amazonian craton (Pb-Pb age: 627 ± 35 Ma) and for the Sturtian Sete Lagoas cap carbonate in the São Francisco craton (Pb-Pb age: 740 ± 22 Ma).

The main purpose of this work is to better constrain the depositional age of the cap carbonate of the Araras group, in the Tangará da Serra area (Figure 4.1), at the southern border of Amazon craton, through new Pb-Pb radiometric dating. In addition the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of the cap carbonate are used to discuss the issue of Sr marine curve at the Cryogenian-Ediacaran transition.

4.2 GEOLOGICAL CONTEXT

The study area is located at the southern border of the Amazon Craton with the Paraguai belt, two major geological units of in the central South America platform. This region was formed by the collision of three continental blocks: the Amazon at West, São Francisco-Congo at East and Paraná or Rio de la Plata at South, during the Brazilian/Pan-African tectonic at the end of Neoproterozoic (Almeida, 1984; Trompette, 2000; Alkmin *et al.*, 2001; Trindade and Macouin, 2007).

The Precambrian cap carbonates are composed by dolostones and limestones (Hoffman, 1998), containing tube like structures, stromatolites, megaripples and crystal fans and others anomalous features (Kaufman *et al.*, 1995). The cap carbonates are overlying glacial without depositional hiatus (Hoffman, 1998), and were identified in different cratons worldwide deposits. The cap carbonates were formed during the melting of strongest glaciations in late Neoproterozoic (Marinoan glaciations \approx 635 Ma). Those features were identified at the southeastern border of the Amazon Craton, in central Brazil in Precambrian carbonates. The cap carbonate is a sedimentary succession which constitutes the base of the Neoproterozoic Araras Group. The base of Araras Group consists of a predominantly carbonatic unit overlying glaciogenic diamictites of Puga Formation (Nogueira and Riccomini, 2006; Nogueira *et al.*, 2007). The cap carbonate succession is composed by deep platform deposits of dolostone (Mirassol d'Oeste Formation) covered by limestone rich in crystal fans and cements (Lower Guia Formation). The cap carbonate set was called “Puga cap carbonate” and is related with the last Criogenian glaciation (Nogueira *et al.*, 2003).

The crystalline rocks of Amazon craton are overlain by the metasediments of the Cuiabá group, which are considered as the basement of sedimentary succession composed by the Puga formation, Araras and Alto Paraguai groups. The Puga Formation consists of diamictites and siltstones deposited during the last Cryogenian glaciation (Maciel, 1959; Alvarenga and Trompette, 1992; Alvarenga *et al.*, 2004). The latter formation is overlain by carbonates of the Araras Group which is discordantly covered by siliciclastic deposits of the Raizama, Sepotuba and Diamantino formations (Bandeira Jr. *et al.*, 2007), all included into the Alto Paraguai Group (Nogueira and Riccomini, 2006).

The Araras Group is divided into four formations according to Nogueira *et al.*, (2003), named from base to the top as Mirassol d'Oeste (pink dolostones), Guia (limestones and shales), Serra do Quilombo (dolostones and breccias) and Nobres (dolostones, sandstones and cherts) formations. These units represent the deposition of extensive shallow to deep

carbonates platform (Nogueira *et al.*, 2003). The Mirassol d'Oeste Formation (cap dolomites) and the base of Guia Formation (cap limestones) represent the cap carbonate of Araras Group (Figure 2.2).

In the Tangará da Serra area, the cap carbonate has been described in details by Soares and Nogueira (2008). The Mirassol d'Oeste Formation is 15m thick and it is composed by fine-grained pinkish peloidal dolostones with porosity of 10-30% interpreted as the "cap dolomite". Tube like structures, megaripples and stromatolites have been described in Mirassol d'Oeste area, while stromatolites are missing in the Tangará da Serra area (Soares and Nogueira, 2008). Wave-truncated laminations indicated oscillatory flow and some *chevron* sedimentary deformations is product of liquefaction process. These sedimentary facies suggest a shallow to moderately deep platform environment periodically influenced by currents and waves.

The Guia Formation is 45m thick composed by crystalline and fine grains, black and bituminous limestones and shales, with up to 30% of terrigenous. Cementstones with crystal fans (pseudomorphs of aragonite) form tabular layers. Megaripples bedding with wavelength up to 1.3 m were interpreted as bedforms migration induced by currents and waves (Allen and Hoffman, 2005). The sedimentary facies suggest a CaCO₃-saturated deep anoxic platform dominated by currents and waves with sporadic continental terrigenous inflow (Nogueira and Riccomini, 2006).

Chemostratigraphic studies have furnished a large numbers of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic values and some $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values for the cap carbonates of the Araras Group, which have been compiled by Alvarenga *et al.*, (2009).

Isotopic signatures of $\delta^{13}\text{C}$ for the base of the Araras Group in Mirassol d'Oeste region (Mirassol d'Oeste and Guia formations) shows strongly negatives values, from around -9 ‰ at the base of the cap carbonate increasing to positive values at the top of the Araras group (Nogueira *et al.*, 2007). Cap dolomites and limestone display $\delta^{13}\text{C}$ values around -5 ‰ while for the carbonate succession which overlies the cap carbonates the $\delta^{13}\text{C}$ values are between -2.5 ‰ and -1 ‰. Alvarenga *et al.*, (2008) also obtained values between -10.5 ‰ and -4.1‰ and between -5.4 ‰ and -2.7 ‰ for the Mirassol d'Oeste and Guia formations, respectively. Those results are coherent with isotopic data obtained for the base of the Guia Formation in Northern Paraguai belt, ranging from -4.53 to -3.55 ‰ ($\delta^{13}\text{C} \approx -6$ ‰) (Paula-Santos *et al.*, 2010). In Mirassol d'Oeste area, $\delta^{18}\text{O}$ isotopic data were also reported for Mirassol d'Oeste and Guia Formations by Nogueira *et al.*, (2007) and by Alvarenga *et al.*, (2008), ranging,

respectively, from -10‰ to -2‰ and from -6.0‰ to -1.3‰ . In Tangará da Serra area, the $\delta^{13}\text{C}$ vary from -4‰ to -7‰ for the cap carbonates (Soares and Nogueira, 2008), while $\delta^{18}\text{O}$ are between -8.05‰ and -1.45‰ (unpublished data). The similarity of the isotopic excursions of the cap carbonates between the Mirassol d'Oeste and Tangará da Serra areas reinforces their stratigraphic correlation (Figure 4.1)

In the Mirassol d'Oeste area, the Sr isotopic signatures of the Mirassol d'Oeste and Guia formations were documented in the range of 0.7074 -0.7078 for the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (Nogueira *et al.*, (2007). For the cap dolomite $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values ranging from 0.70848 to 0.71435 were reported by Alvarenga *et al.*, (2008) as well as isotopic ratios between 0.70763 and 0.70780 for the limestone above the cap dolomite. The isotopic values lower than 0.70780 have been considered as original Sr compositions of the seawater, while the higher ones are interpreted as being modified by diagenetic processes (Alvarenga *et al.*, 2009). In the North Paraguai belt $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between 0.7076 and 0.7080 of the Guia Formation, are also considered as corresponding to a primary Sr signature (Paula-Santos *et al.*, 2010).

Accurate geochronological constraints for the deposition of the cap carbonate from the Araras group are lacking. Minimum deposition ages were obtained for Neoproterozoic sedimentary rock at Southwest of the Amazon Craton and Paraguai belt, providing Rb-Sr age of 483 ± 8 Ma (Almeida and Mantovani, 1975) and K-Ar age of 504 ± 12 Ma for the São Vicente granite, which is crosscutting the metasedimentary rocks of the Cuiabá Group, which is the basement of Puga Formation, outcropping in the Paraguay the belt (Amaral *et al.*, 1966). Another geochronological constraint is given by the minimum age of deposition of 541 ± 7 Ma for the Diamantino Formation of the Alto Paraguai group, which overlain the Araras Group, furnished by the youngest detrital in a zircon from deltaic sandstones (Bandeira *et al.*, 2012). By now, the only direct dating for the cap carbonate of the Araras group Mirassol d'Oeste region provided a Pb-Pb whole rock age of 627 ± 32 Ma, considered as the deposition time of those carbonates (Babinski *et al.*, 2006).

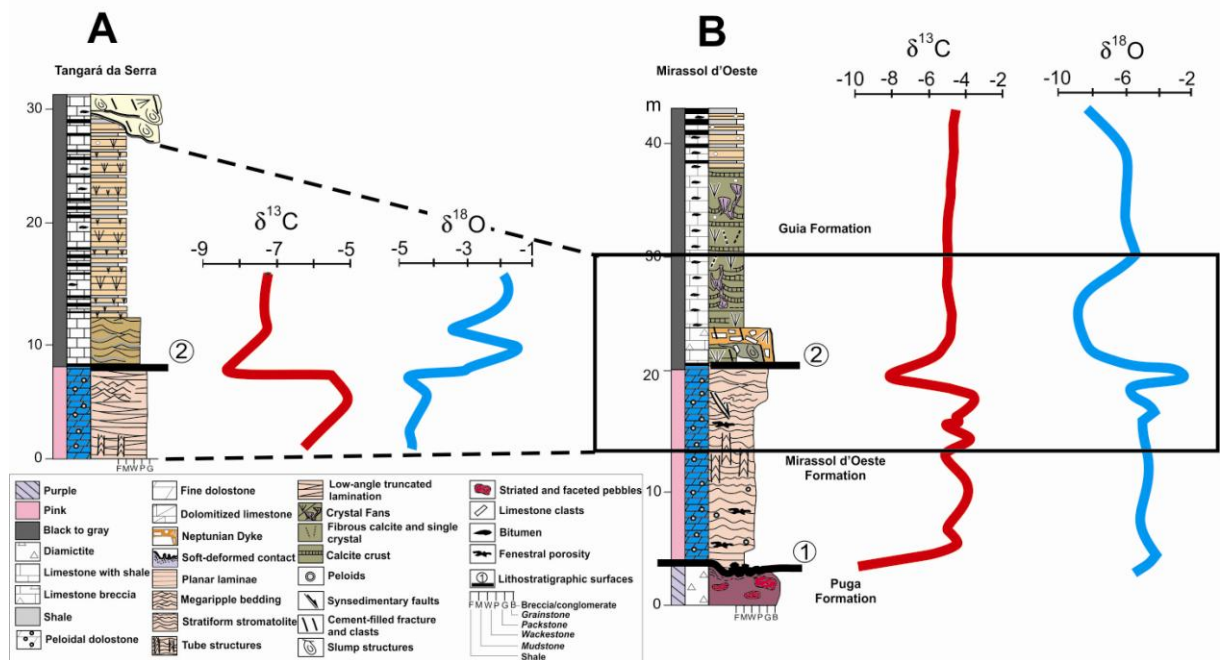
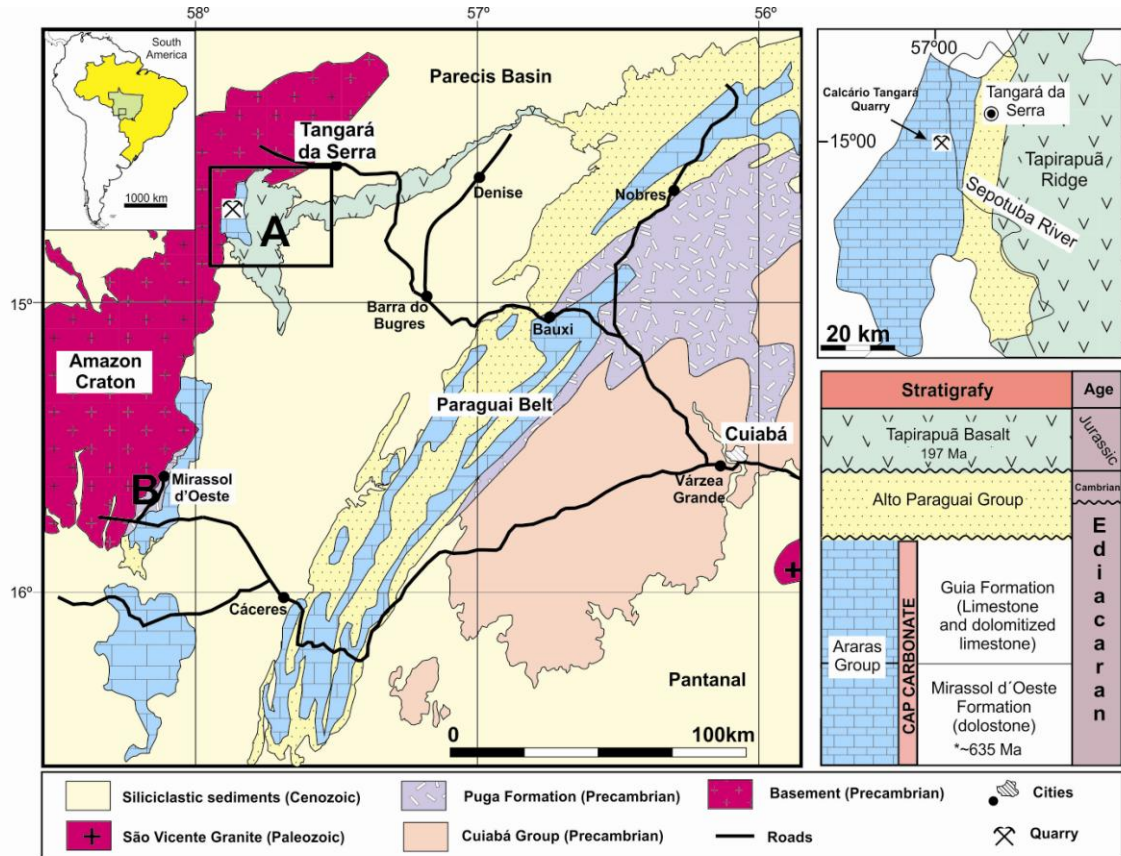


Figure 4.1 Geological, location map and general stratigraphic of the studied area in southwestern Mato Grosso. Stratigraphy sections of Tangará da Serra (A) and Mirassol d'Oeste (B) regions with $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ integrated. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values in Mirassol and Tangará regions are similar and possibility correlation (Soares and Nogueira, 2008)

4.3 MICROFACIES

Twenty two samples were described for rock classification and to identify the diagenetic features, including both, the top of Mirassol d'Oeste and the base of Guia formations, recognizing 2 microfacies for each one of them.

4.3.1 Microfacies from the upper part of the Mirassol d'Oeste Formation

Two microfacies have been identified within the Mirassol d'Oeste Formation: peloidal dolograins and peloidal dolomudstone/packstone. The peloidal dolograins is featured by thick laminations composed by micro and macropeloids of microcrystalline dolomite, with brown color and pore-lining and pore-filling dolomite cement. The peloidal dolomudstone/packstone is characterized by thin laminations with lumpy appearance with locally spatic dolomite and euhedral crystals. Irregular interpeloidal pores were shown forming *vug* shape. Both microfacies are interbedded in planar laminations, indicating environments of shallow and deep moderately waters (Soares and Nogueira, 2008) (figure 4.2A).

Micropeloids have no more than ~1mm diameter and occurs into the both peloidal dolograins and dolomudstone/packstone microfacies and interpeloidal spaces have low porosity and cement. Macropeloids range from 2-5 mm in diameter and generally form discontinuous lenses between the low-angle truncated lamination. The porosity is abundant and composed exclusively of interpeloidal and vug pores locally filled by subhedral dolomite.

The preservation of depositional structures and peloids of dolomicrite suggests that the formation of Mirassol d'Oeste dolomite is primary. Peloids are interpreted as the record of intense biological activity (Soares and Nogueira, 2008). The preservation and irregular distribution of macropeloids in laminations indicate deposition in situ with little or no transport and probably associated with a rapid cementation (James *et al.*, 2001; Halverson *et al.*, 2004; Soares and Nogueira 2008). The Mg source was very probably the seawater and the precipitation mechanism of dolomite would be the action of sulfate-reducing bacteria

4.3.2 Microfacies from the base of the Guia Formation

The limestone of Guia Formation is composed by two microfacies: cementstone and mudstone. Cementstone is characterized by calcite crystal fans exclusively. Mudstone microfacies were described by microcrystalline calcite with lumpy appearance, locally interbedded with thin laminations of well selected fine sand terrigenous grains (figure 4.2B).

Both microfacies are linked forming different bodies but associated as well. Crystal fans are abundant in all carbonate succession, have radial forms, sometimes are isolated or connected by thin calcite crust in planar parallel laminations overlying the microcrystalline calcite. The hexagonal form acicular crystals with straight ends suggest that its original mineralogy was aragonite; precipitated in shallows and deep waters, the abundance suggest an environment oversaturated in CaCO_3 (Corsetti *et al.*, 2004; Lorentz *et al.*, 2004). The laminated microcrystalline calcite is interbedded with terrigenous laminae (mainly quartz and some feldspars), filling the spaces between and inside the crystal fans.

4.3.3 Diagenetic features

Evidences of diagenetic processes were identified in the studied succession. The Mirassol d'Oeste dolomites are less altered by diagenesis than the Guia limestones. These diagenetic features include: pore-filling euhedral dolomites, neomorphism in primary dolomite (figure 2.4A); chemical compaction and vugs pores (figure 2.4B), pseudomorphism of aragonite from calcite crystals and their partial dolomitization (figure 2.4C). Stylolites filled with iron oxides, bitumen and terrigenous grains occur in all the succession (figure 2.4D). They are due to calcite pressure dissolution in the deep burial (figure 4.4D). Iron oxide filling fractures also. Evidence of anoxic environment, was found in the limestones section of Guia Formation as pyrite and matter organic preserved (figure 4.4E).

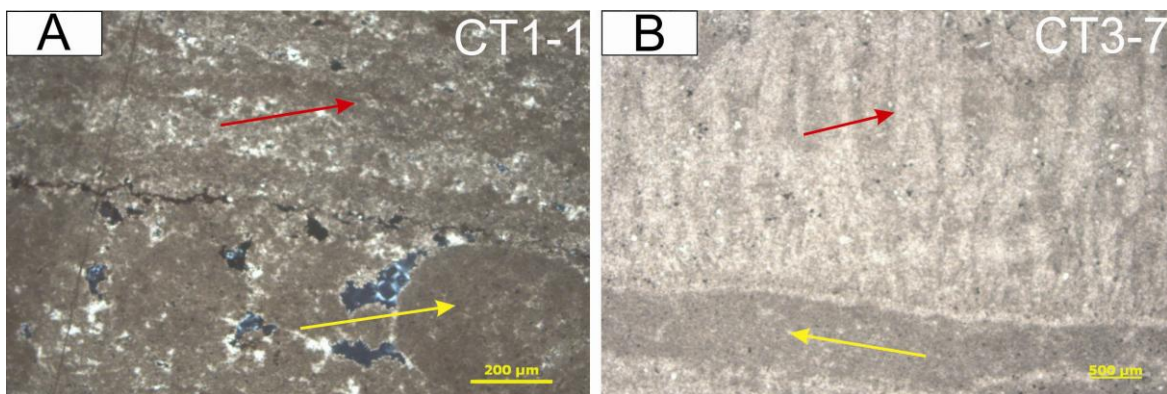


Figure 4.2 Microfacies of the cap carbonate. (A) Microfacies from Mirassol d'Oeste Formation: peloidal dolomudstone/packstone (yellow Arrow), peloidal dolograinstone (red arrow). (B) Microfacies from Guia Formation: cemenstone (red arrow), mudstone (yellow arrow).

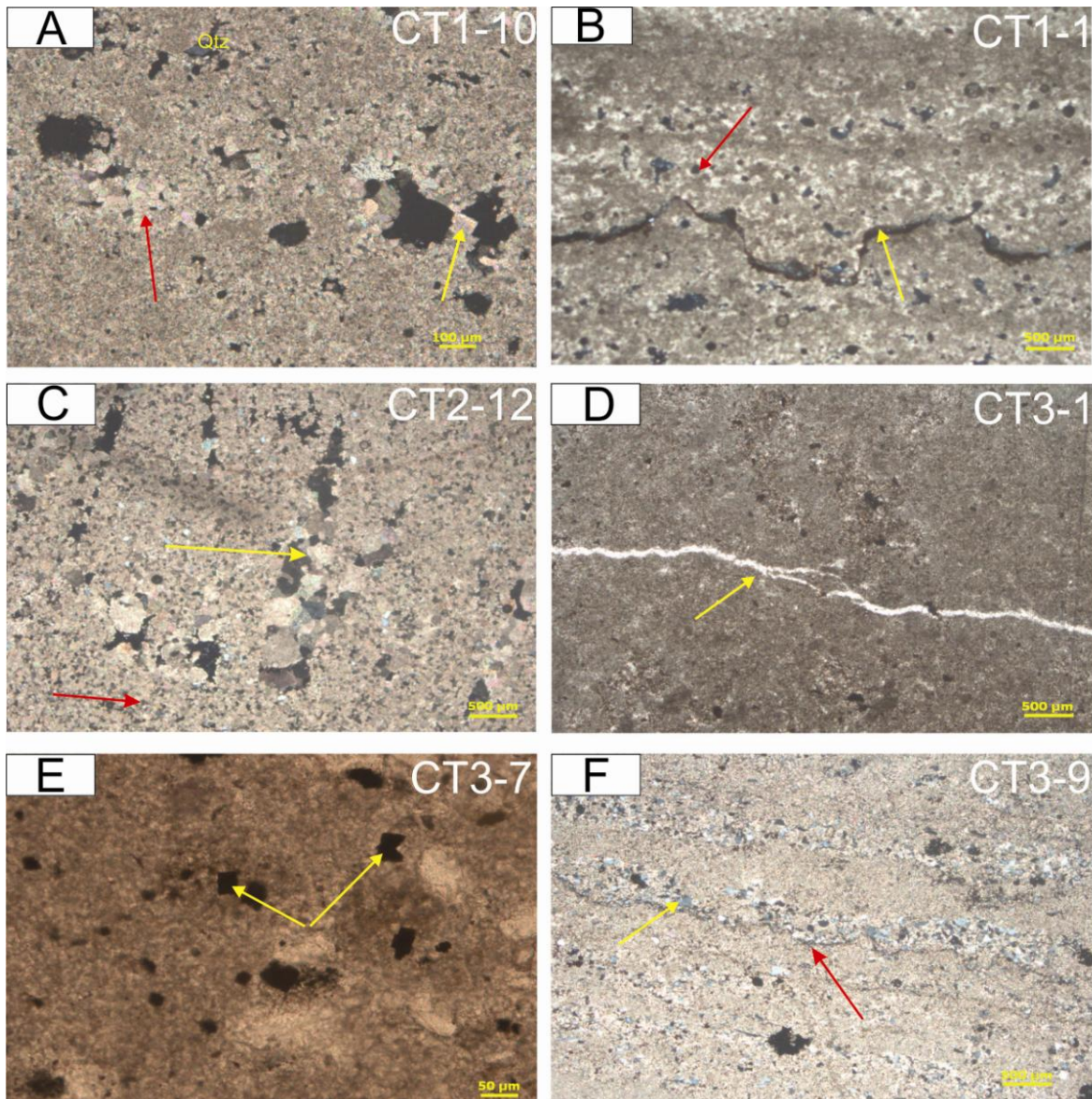


Figure 4.3 Diagenetic features: Spatic dolomitic (A) (red arrow) and eudral dolomite (yellow arrow). (B) Vug pore (red arrow) and stylolite (yellow arrow). (C) Crystal fans dolomitized. (D) Cracks. (E) Pyrite. (F) Fine terrigenous grains laminated (yellow arrow) and stylolites (red arrow).

4.4 EXPERIMENTAL PROCEDURES

Thirty six samples of dolostones and limestones were collected from three different sections of the cap carbonate stratigraphically located, one at the top of Mirassol d'Oeste Formation and two along the Guia Formation (figure 4.4). Nineteen samples were selected for X-ray diffraction, X-ray fluorescence and isotopic analyses of Sr as well as twenty three for Pb isotopic analyses.

X-ray diffraction and fluorescence analyses were performed at the Laboratory of the Mineralogical and Applied Geochemistry Group – GMGA (UFPA). X-ray diffractometry allowed identify the mineralogical assembly and the X-rays fluorescence helped to

determinate the Rb, Sr and major oxides concentrations (Table 4.1). X-ray diffractometry was performed with an *X'Pert Pro PANalytical* device equipped with copper tube and graphite monochromator. X-ray Fluorescence data were obtained with a WDS sequential spectrometer model *Axios Minerals PANalytical*, trademark, with ceramic X-ray tube, rhodium anode.

Pb and Sr analyses were carried out at the Isotope Geology Laboratory (Pará-Iso) of the UFPA. For the chemostratigraphy of Sr, 200 mg of powdered sample were first washed with ultrapure water and centrifuged for 5 minutes, twice. The residue was dissolved with 2 ml of ultrapure water and 100 μ l of CH₃COOH 20% for 20 minutes, until reaction is over. The supernatant has been centrifuged for 10 minutes twice and dried on hot plate (100°C). This supernatant is called as "aliquot". This dissolution procedure has been repeated several times as a sequential leaching until dissolution of carbonate was completed, leaving only undissolved non-carbonate residue (Bailey, 2000). Then each aliquot is conditioned with 1 ml of HNO₃ ** 3.5 N. Extraction and purification of Sr was carried out by ion-exchange chromatography using a Spec Eichrom Sr 50-100 μ m resin, conditioned in HNO₃ medium followed by ultrapure water as eluant (Bordalo *et al.*, 2007).

The Spec Eichrom Sr resin was preferred to the AG50W-50X8 resins to preclude any possible interference of doubly charged HREE ions on the Sr masses (Yang *et al.*, 2012). The Sr concentrate was conditioned with a drop of HNO₃ 13N for the isotopic analyses on a Thermo-Finnigan Neptune ICP-MS mass spectrometer. Sr isotope ratios were internally corrected for mass fractionation using a constant value of 0.1194 for ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr by exponential law. Kr interference on masses 84 and 86 were corrected by monitoring the intensity of ⁸²Kr and ⁸³Kr and using the natural isotopic abundances of Kr isotopes. During the period of Sr isotopic determinations, repeated analyses of NBS 987 Sr standard yielded an ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr mean value of 0.710265 ± 0.000025 (1SD, n = 10).

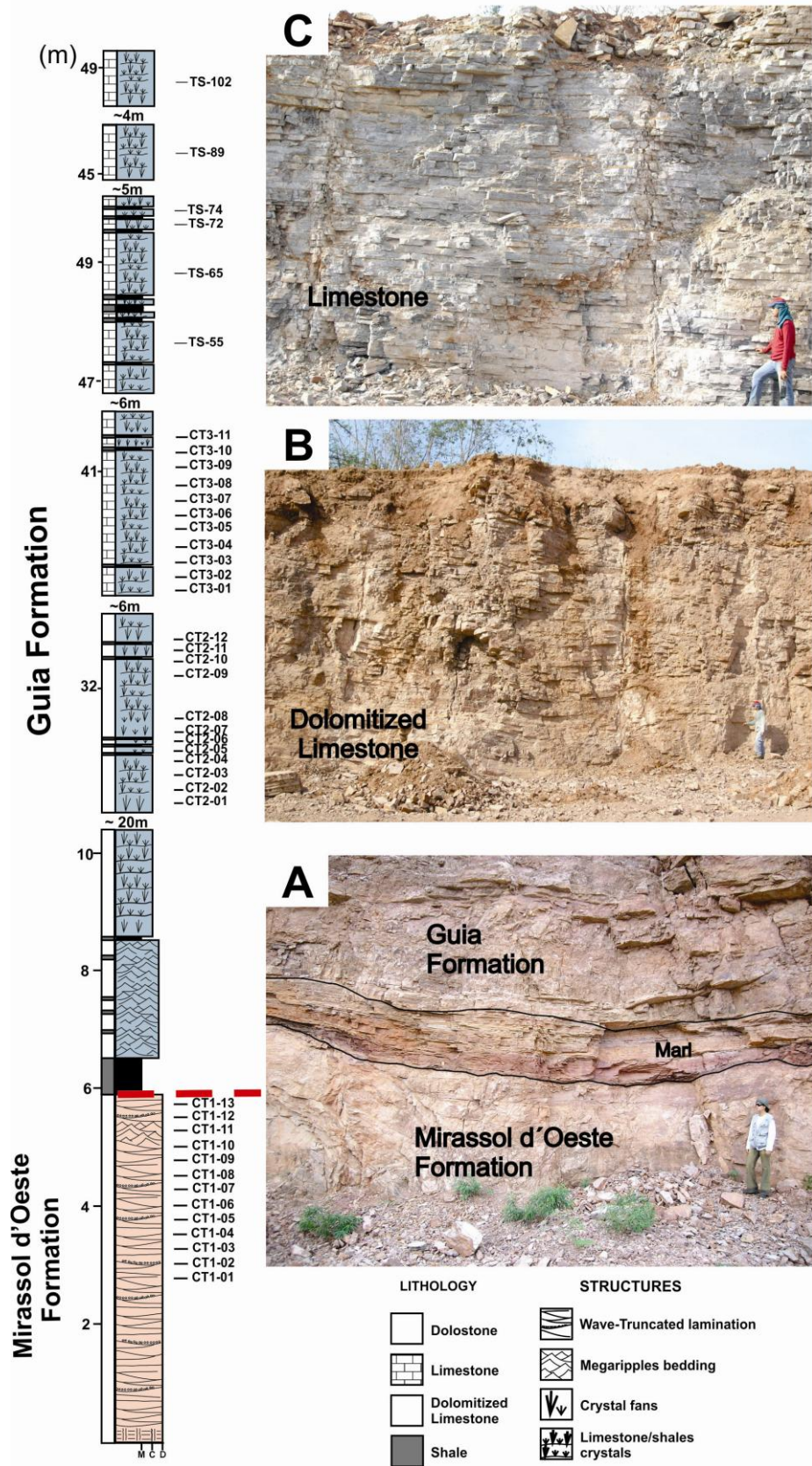


Figure 4.4 Stratigraphic composite section of Mirassol d'Oeste and Guia Formation in Calcário Tangará Quarry with the position of analyzed samples. A) Mirassol d'Oeste and Guia Formation contact surface; B) Dolomitized limestone in intermediary section of Guia Formation; C) Tabular layers of Guia limestone.

For the Pb-Pb geochronology, nearly 1gr of powdered sample was weighted and preleached with 2 ml of HBr^{***} 0.5 N (\approx 3 hours). This first preleaching was discarded. Then, the remainder of the sample was conditioned with 5 ml of HCl^{***} 2N, during 12 hours and the leachate is centrifuged 5 minutes twice and dried on hot plate (100 °C). The sample is dissolved with 1 ml of HCl^{***} 2N and 500 μ l is loaded on the ion exchange resin. The Pb extraction and purification were performed using a Spec Eichrom Sr 50-100 μ m resin, in HCl^{***} 6N and HCl^{***} 2N media (Krymsky *et al.*, 2007, modified). For the dolostone samples, the final solution was dried with a drop of H₃PO₄ 0.125N and the determinations of the Pb isotopic composition were performed on a thermo-ionization mass spectrometer Finnigan MAT262, in dynamic mode. The isotopic Pb ratios were corrected for an isotopic fractionation factor of $0.12 \pm 0.03\%$ per atomic mass unit, determined by repeated analyses of NBS 982. Pb concentrates of limestone samples were conditioned with HNO₃ 13N for analyses on a Thermo-Finnigan Neptune ICP-MS mass spectrometer. The mass discrimination of the Pb isotope ratios was corrected by exponential law, using the ²⁰⁵Tl/²⁰³Tl ratio. The total blank of Pb procedure was lower than 300 pg. Pb-Pb isochron age calculations was done using the ISOPLOT program of Ludwig, (2004). The errors on ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb and ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb ratios are quoted at a 95% confidence level.

	Sample	Rb	Sr	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Mn/Sr	Fe/Sr	Sr/Ca
		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)			
Guia Formation	CT3-11	7	408	183	0.89	52.47	0.40	0.48	0.34	4.19	0.35	6.86	0.00109
	CT3-9	12	337	210	2.09	47.71	0.74	1.44	0.44	9.52	0.48	15.36	0.00099
	CT3-7	13	330	355	2.22	47.79	1.04	1.18	0.51	9.72	0.83	22.04	0.00097
	CT3-6	10	309	291	1.81	49.35	1.08	0.91	0.33	8.04	0.73	24.45	0.00088
	CT3-3	8	510	322	1.56	50.42	1.10	0.85	0.32	7.82	0.49	15.09	0.00142
	CT3-1	4	730	226	0.95	51.82	0.44	0.55	0.31	4.56	0.24	4.22	0.00197
	CT2-10	17	19	1225	2.31	26.27	2.17	1.20	18.54	8.38	49.93	798.82	0.00010
	CT2-7	9	38	2667	1.47	29.61	0.72	0.69	19.93	3.96	54.35	132.52	0.00018
	CT2-4	11	39	1157	1.35	29.42	0.65	0.70	19.79	4.92	22.98	116.57	0.00019
	CT2-2	14	41	1277	1.91	28.42	0.71	0.95	19.48	5.66	24.12	121.12	0.00020
Mirassol d'Oeste Formation	CT1-12	11	51	1747	1.23	29.76	0.99	0.65	19.67	3.51	34.25	135.77	0.00024
	CT1-11	9	45	1695	1.06	29.61	1.05	0.63	19.87	3.45	29.17	166.20	0.00021
	CT1-10	10	46	1357	1.19	30.35	1.04	0.73	19.15	3.61	22.85	158.13	0.00021
	CT1-9	10	47	1350	1.17	29.95	0.76	0.67	16.97	3.41	22.24	113.10	0.00022
	CT1-8	12	52	1428	1.21	29.69	0.91	0.67	19.61	3.77	21.27	122.40	0.00025
	CT1-6	17	49	1537	1.24	29.68	1.10	0.68	19.27	4.03	24.29	157.01	0.00023
	CT1-5	11	44	1425	1.06	30.13	0.96	0.54	19.55	3.15	25.08	152.60	0.00020
	CT1-3	9	42	1484	0.86	30.2	1.00	0.49	19.97	2.39	27.36	166.53	0.00019
	CT1-1	15	38	1674	0.86	30.43	0.94	0.41	19.97	2.28	34.12	173.02	0.00017

TABLE 4.1 Chemical analyses of carbonates.

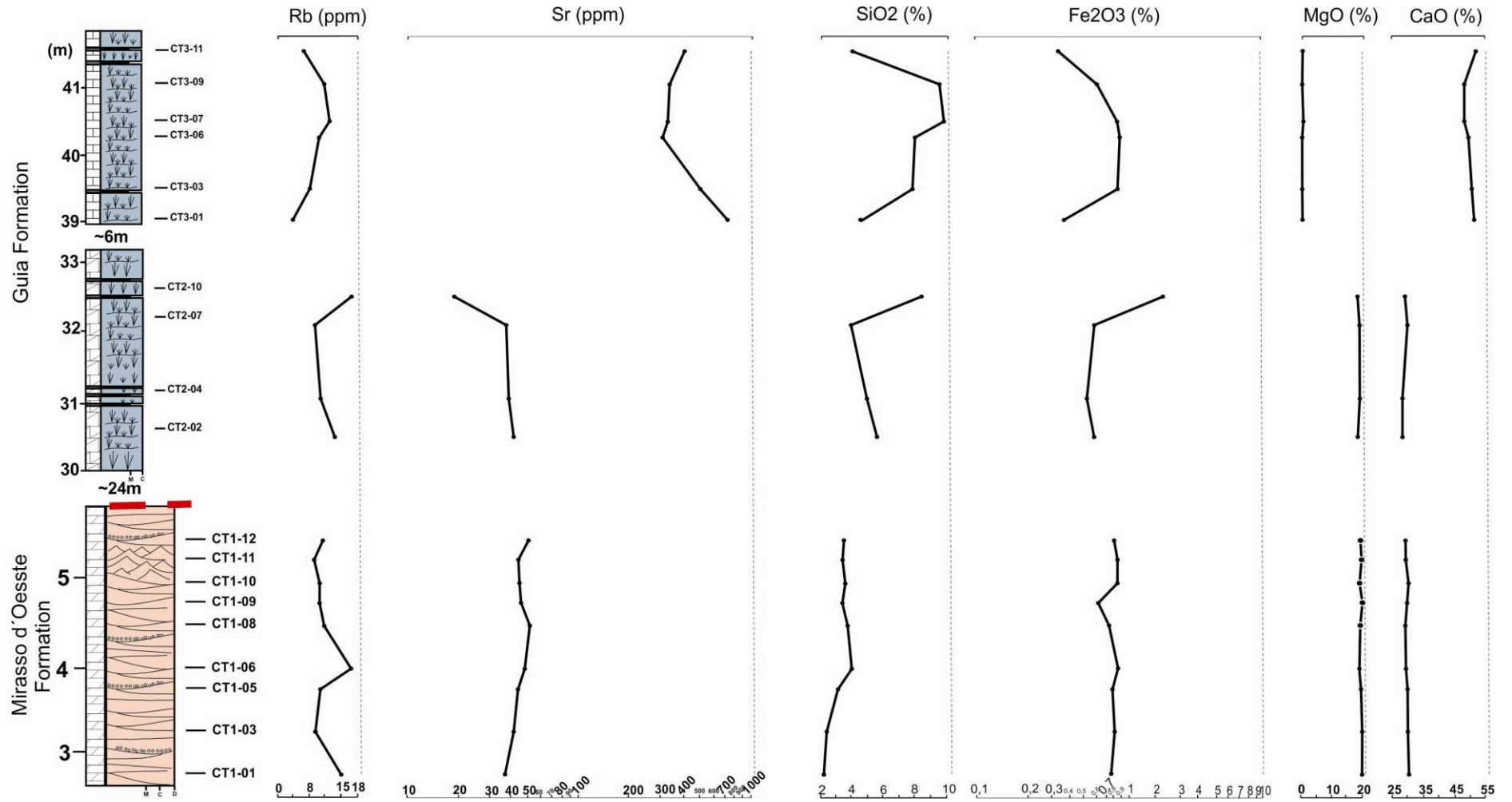


Figure 4.5 Chemical variations with lithostratigraphy. The profile legend is the same than Figure 4.2

4.5 RESULTS

As the main focus of this study are the limestones from the Guia formation, the analytical results from this unit will be firstly presented, followed by the results on the dolomites, instead of following the lithostratigraphy from the bottom to the top.

4.5.1 X-Ray diffractometry

The X-ray diffractometry has been performed on nine samples of dolostones from the Mirassol d'Oeste Formation and ten samples of the limestones from the Guia Formation. Corresponding spectrograms are available on request to the main author.

In the six samples of the upper part of the studied section of Guia Formation, calcite is the dominant peak but a significant amount of quartz and micas (CT3-3, CT3-7 and CT3-9 samples) is also evidenced. Four samples of the base of Guia Formation, displayed a dominant peak of dolomite. Peaks corresponding to calcite and quartz were also identified in all the samples with high intensity indicating a larger amount of these minerals than in the dolostones. As expected, samples from Mirassol d'Oeste Formation indicated a dominant peak of dolomite. In some samples from the middle of the section (CT1-8 and CT1-9), peaks corresponding to quartz and calcite were also identified.

4.5.2 Geochemistry

Chemical analyses by X-ray fluorescence display significant variations in major elements for the samples from the Guia Formation, in the upper part of the section. SiO₂ values are higher than 4.19 %, raising up to more than 9.50 % in some of the samples. The Al₂O₃ contents range between 0.89 % and 2.31 %, K₂O contents ranges from 0.48 % to 1.44 % and Fe₂O₃ from 0.40 % to 1.1 %. Rb displayed some variations along the section from 4 to 13 ppm. Variations do not follow any trend along the section, however the highest contents of K₂O, SiO₂, Al₂O₃ and of Rb occur in the same samples (i.e. CT3-6, CT3-7 and CT3-9 samples), while the lower values are encountered in the samples CT3-1 CT3-3 and CT3-11, which also displayed the highest Sr contents (408 to 730 ppm).

The MgO and CaO are respectively higher and lower in the samples from the base of the section of Guia Formation (18.5 % < MgO < 19.9 %; 26.3 % < CaO < 29.6 %) than in the samples from the upper part of the studied section (0.31 % < MgO < 0.51 %; 26.3 % < CaO < 29.6 %), in agreement with the petrographical and mineralogical evidences of dolomitization

(figure 4.5). Others oxides like K_2O , SiO_2 , Al_2O_3 do not differ significantly in concentration with the samples from the top of the section while Rb contents are slightly higher ($9 \text{ ppm} < Rb < 17 \text{ ppm}$). Mn/Sr, Fe/Sr Sr/Ca ratios and Sr contents will be discussed in the next section.

For the dolostones of Mirassol d'Oeste Formation, the major elements, excluding Ca, Mg and Mn, display values in the same range than the limestones from the Guia Formation ($0.41 \% < K_2O < 0.73 \%$; $Fe_2O_3 \approx 1\%$), or slightly lower ($0.89 \% < Al_2O_3 < 1.24 \%$; $2.28\% < SiO_2 < 4.03 \%$). Rubidium is nearly constant all along the succession, also being in the same range than in the limestones ($\approx 9\text{-}17 \text{ ppm}$).

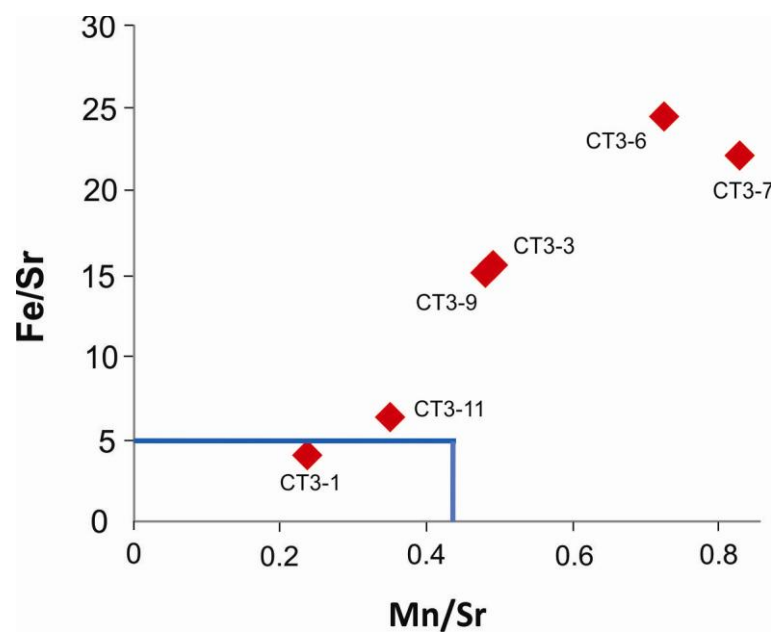


Figure 4.6 Fe/Sr vs. Mn/Sr diagram for the limestone samples. The limit between fields for samples unaffected and affected by diagenesis is indicated by Jacobsen and Kaufman, (1999).

4.5.3 Sr isotope analyses

The selection of the best carbonate samples for Sr isotope analyses is a critical issue to determine the primary isotope signature of the environment of formation. Several authors have proposed geochemical criteria to estimate the degree of preservation as well as modification processes and contribution of terrigenous material. In order to select the less modified/affected samples, which preserved their isotopic composition since the deposition time until nowadays, Mn/Sr and Fe/Sr ratios are currently used to detect secondary phases in Precambrian carbonates.

Contents of Sr, Mn and Fe are helpful to reveal epigenetic changes and to evaluate the intensity of the isotopic system reorganization caused by diagenetic and epigenetic fluids (Kaurova *et al.*, 2010). These parameters may vary according to the authors. Deninson *et al.*,

(1994) suggested a Mn/Sr ratio lower than 0.5 for Precambrian carbonates and Kuznetsov *et al.*, (2010) proposed a Mn/Sr ratio lower than 0.2 for limestones. For dolomites, Gorokhov *et al.*, (1995) suggested a range from 0.6 to 3.0 for the Mn/Sr ratio. A Fe/Sr ratio lower than 5.0 is considered for limestones by Kuznetsov *et al.*, (2008).

According to Halverson *et al.*, (2007) the Mn/Sr and Sr/Ca ratios can be the result of specific conditions of sedimentation and not of alteration processes. These authors proposed the Sr content as the best parameter to evaluate the potential preservation of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures and proposed that samples with Sr lower than 750 ppm must be considered altered.

In the Tangará da Serra area, six limestone samples of the Guia formation were analyzed and furnished Sr contents from 309 to 730 ppm, Mn/Sr ratios from 0.24 to 0.83 and Fe/Sr ranging from 4.22 to 24.45 (table 4.1). In the Fe/Sr vs. Mn/Sr diagram (Jacobsen and Kaufman, 1999), only one sample (CT3-1) plot inside the domain considered for preserved limestones, with Mn/Sr and Fe/Sr ratios lower than 5 and 0.45, respectively (figure 4.6). Sr/Ca ratios of samples CT3-1, CT3-3 and CT3-11 are higher than the minimum value of 0.0010 proposed by Deninson *et al.*, (1994) for unaltered limestones. Despite their unfavorable chemical composition, these limestones were used for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ chemostratigraphy. Four samples of dolomites from the Mirassol d'Oeste Formation and one sample of dolomitized limestones of the base of the Guia Formation portion were also analyzed, showing high Fe/Sr ($113.10 < \text{Fe/Sr} < 798.82$) and Mn/Sr ratios ($21.27 < \text{Mn/Sr} < 54.35$), as expected for this kind of rocks (table 2.1).

All the analyzed samples of limestone furnished Sr ratios in seven aliquots during the leaching procedure. The corresponding $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios displayed large variations for one aliquot to another one in the same sample (table 4.2). In most of the samples the last aliquots (i.e. L6 and L7 in table 2) show $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios significantly more radiogenic than the first steps of leaching. Such behavior is in good agreement with the conclusion of Bailey *et al.*, (2000), which suggest that radiogenic Sr from non-carbonatic impurities may be released during the last steps of acid leaching, at low concentration of carbonate, increasing the ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. In the studied samples, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of aliquots L6 and L7 vary from 0.7072 (sample CT3-11) to 0.7106 (sample CT3-6). The CT3-7 sample also display radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature for the L4 aliquot ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7075$) as well as the CT3-6 sample at the L2 aliquot ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7077$) (figure 4.7). These isotopic compositions are significantly more radiogenic than the others leaching steps in all the samples, which range between

0.707025 (CT3-11 L3) and 0.707405 (CT3-9 L3). The lower values and lower variations of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio were obtained for samples CT3-1 and CT3-11. Only the weighted mean of the lowest values $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for each sample, which range between 0.707088 ± 0.000038 and 0.707289 ± 0.000038 , will be considered for the discussion of the primary Sr signature of the limestones (figure 4.7).

For the dolomite samples of Mirassol d'Oeste Formation and for the dolomitized limestones from the lower part of the section of the Guia Formation, only 2 aliquots were obtained as the Sr contents are low. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios are highly radiogenic, compared to the limestones of the upper part of the section, with values ranging between 0.70836 and 0.70975 for the former and reaching 0.71714 for the latter (table 4.2).

	Aliquot	L1		L2		L3		L4		L5		L6		L7	
		Sample	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Guia Formation	CT3-11	0.707098	0.000026	0.707060	0.000045	0.707025	0.000041	0.707097	0.000025	0.707116	0.000033	0.707056	0.000090	0.707163	0.000034
	CT3-9	0.707260	0.000015	0.707315	0.000024	0.707405	0.000052	0.707396	0.000108	0.707277	0.000024	0.707529	0.000057	0.708182	0.000173
	CT3-7	0.707250	0.000036	0.707224	0.000013	0.707046	0.000177	0.707465	0.000097	0.707177	0.000026	0.707225	0.000069	0.707280	0.000105
	CT3-6	0.707274	0.000028	0.707666	0.000172	0.707303	0.000025	0.707285	0.000032	0.707361	0.000047	0.707745	0.000205	0.710570	0.001018
	CT3-3	0.707232	0.000013	0.707249	0.000064	0.707165	0.000021	0.707229	0.000069	0.707312	0.000090	0.707353	0.000079	0.707550	0.000140
	CT3-1	0.707101	0.000012	0.707096	0.000016	0.707078	0.000018	0.707088	0.000018	0.707085	0.000028	0.707153	0.000042	0.707671	0.000200
	CT2-2	0.717139	0.001597	0.716224	0.001105	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mirassol d'Oeste Formation	CT1-10	0.70891	0.000222	0.70947	0.000450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CT1-9	0.70973	0.000141	0.70867	0.000425	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CT1-8	0.70894	0.000386	0.70836	0.000400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CT1-6	0.70975	0.000337	0.70779	0.000813	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

TABLE 4.2 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic results obtained by sequential leaching on carbonates.

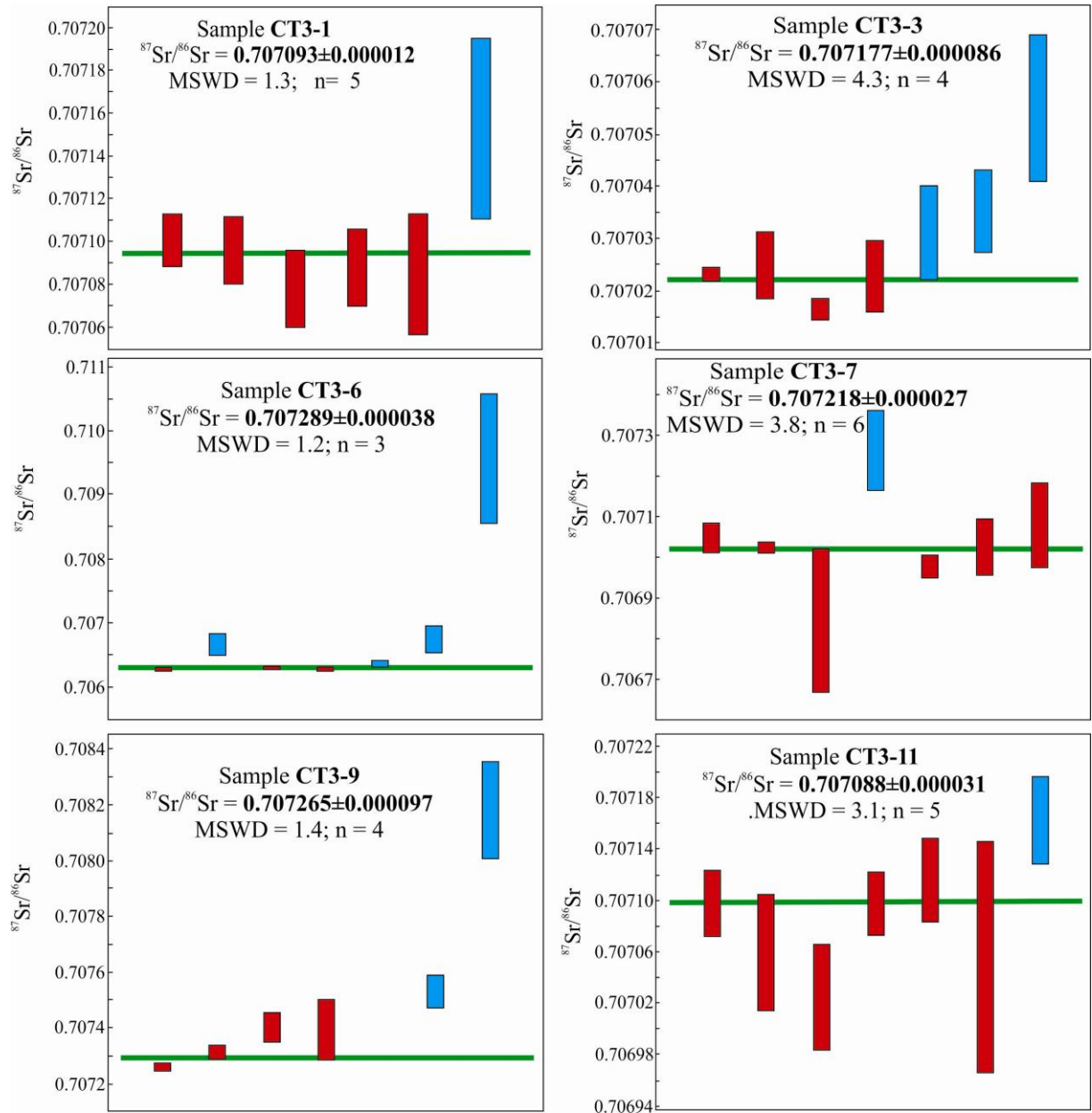


Figure 4.7 The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ patterns for leached aliquot from 6 limestones samples. For calculation of the mean value for each sample (green line), only the aliquots with lowest $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ were considered (red bars).

4.5.4 Pb/Pb Geochronology

Seventeen samples from Guia Formation were analyzed including one sample from the dolomitized limestone (CT2-2) and six additional limestone samples stratigraphically located in the upper part of the section. Five samples of dolostones from the Mirassol d'Oeste Formation were also analyzed. Isotopic compositions are presented in table 4.3.

The limestone samples yielded variable Pb isotopic compositions with $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios ranging between 18.77 and 31.18; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios ranging from 15.69 to 16.25 and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios ranging from 38.28 to 39.58. In the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram, the

seventeen analytical points fit along a linear array which define an age of 615 ± 41 Ma with MSWD of 34 (Ludwig, 2004, model 2). The high MSWD value is provoked by two analytical points, which plot clearly outside the isochron. One of those two points (CT3-11) was excluded because of its largest analytical error $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ($2\sigma = 0.024$) and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ($2\sigma = 0.014$). The other analytical point, corresponding to sample CT3-9, was excluded although no mineralogical or geochemical criteria may be argued. The calculation of the isochron, excluding these two points, furnished an age of 622 ± 33 Ma, (Ludwig, 2004, model 1) with a drastic reduction of the MSWD to 21 (figure 4.8). The relatively narrow range of isotopic composition account for the large error ± 33 Ma.

Dolomites samples furnished a very homogeneous isotopic composition as shown by $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios ranging between 19.05 and 19.50, and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios ranging between 15.69 and 15.90. The analytical points, when plotted in the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ suggest that the U-Pb system of the dolostones behave differently than for the limestones of the Guia formation (figure 4.9). Due to the homogeneity of the isotopic composition, it has not been possible to calculate an isochron using the dolostones samples alone. The inclusion of the dolostone samples in the isochron calculation of the limestones furnished an age of 614 ± 48 Ma (MSWD = 48, Ludwig, 2004 model 1). The higher MSWD value account for the scattering of the dolostone samples.

	Sample	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ
Guia Formation	TS-102	18.771	0.0016	15.711	0.0011	38.283	0.002
	TS-89	23.884	0.0359	16.017	0.0081	38.727	0.018
	TS-74	31.179	0.0186	16.463	0.0100	39.413	0.024
	TS-72	23.933	0.0040	16.023	0.0051	39.066	0.012
	TS-65	27.368	0.0272	16.244	0.0088	39.297	0.022
	TS-55	26.473	0.0183	16.164	0.0090	39.584	0.022
	CT3-11	26.597	0.0480	16.144	0.0280	38.967	0.070
	CT3-10	20.389	0.0040	15.816	0.0020	38.92	0.010
	CT3-9	23.182	0.0080	15.953	0.0040	39.22	0.008
	CT3-8	27.996	0.0180	16.254	0.0100	39.184	0.026
	CT3-7	23.472	0.0040	16.007	0.0020	39.291	0.006
	CT3-6	25.005	0.0080	16.089	0.0060	39.29	0.014
	CT3-5	22.599	0.0080	15.953	0.0060	38.965	0.014
	CT3-4	24.73	0.0140	16.064	0.0080	38.99	0.240
	CT3-3	24.781	0.0160	16.06	0.0100	39.319	0.028
	CT3-2	26.966	0.0040	16.204	0.0020	39.45	0.012
	CT2-10	18.777	0.0009	15.713	0.0009	38.29	0.006
Mirassol d'Oeste Formation	CT1-9	19.291	0.004	15.739	0.004	38.568	0.018
	CT1-8	19.294	0.041	15.898	0.033	38.943	0.162
	CT1-6	19.261	0.043	15.797	0.035	38.749	0.180
	CT1-3	19.050	0.015	15.688	0.014	38.348	0.064
	CT1-1	19.503	0.011	15.822	0.008	38.717	0.044

TABLE 4.3 Pb-Pb isotopic results for dolomites and limestones of the cap carbonate in Tangará da Serra area.

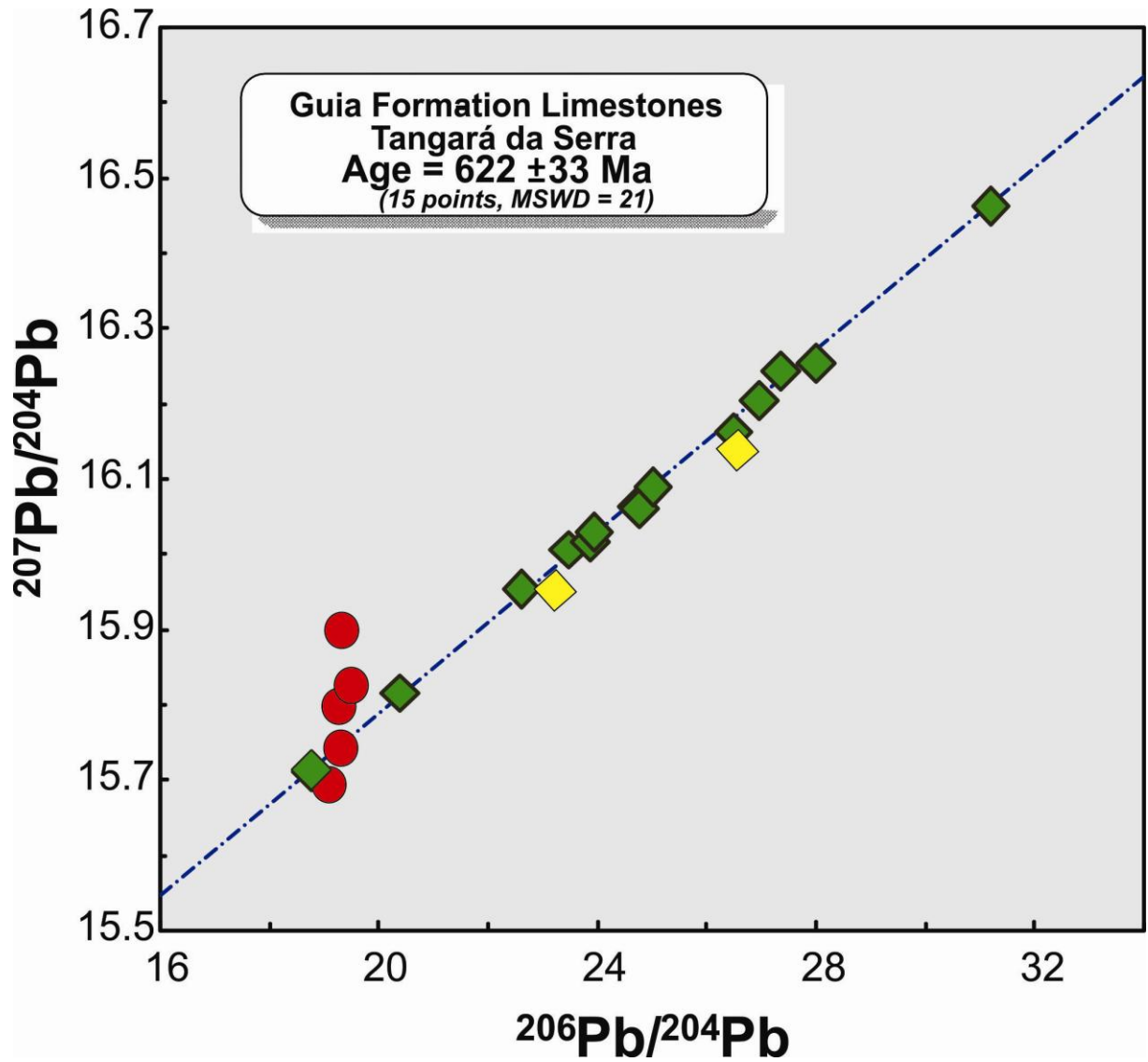


Figure 4.8 Pb-Pb isochron for Guia Formation limestones of cap carbonate in Tangará da Serra area. Red circles represent the isotope composition from dolostones samples of Mirassol d'Oeste Formation (not used for the regression). Yellow diamonds correspond to two limestones analytical points of limestones, not used for the isochron calculation.

4.6 DISCUSSION

Sr isotopes interpretation and discussion of Pb-Pb ages for carbonatic rocks depend on the abundance of terrigenous material and alteration processes provoked by diagenetic or epigenetic fluids, which involve water-rocks interaction. Therefore, the evaluation of these factors is of critical importance for the identification of the primary Sr signature and age determination (Kaurova *et al.*, 2010). Petrography, X-ray diffractometry and X-ray fluorescence brought mineralogical and geochemical evidences of these processes along the studied section of the Tangará da Serra carbonates.

In the limestones, petrography allowed identifying diagenetic features as neomorphism, chemical compactation and fracturing along the section, as well as the presence of a significant amount of terrigenous material disseminated in the rocks, as previously described by Soares and Nogueira (2008). Despite the diagenesis, the structures like lamination and crystal fans are preserved as typical features from late Neoproterozoic cap carbonates. In the lower part of the studied section of the Guia Formation; an intense dolomitization is clearly identified by petrography, geochemistry and mineralogical study.

Petrography indicates that quartz occurs laminated in shape of fine sand grains into the framework of Guia Formation and it is more abundant than in the Mirassol d'Oeste Formation where the quartz is autigenic. Difference of peaks intensity by X-ray diffractometry also suggested that quartz is more abundant in Guia Formation than Mirassol d'Oeste Formation. X-ray diffractograms also revealed micas in some samples from the limestones of the Guia Formation (CT3-3, CT3-6 and CT3-9). These mineralogical features are in good agreement with the main chemical composition of the limestones and can be related to the continental input of terrigenous grains (quartz, feldspars and micas) by suspension to the platform environment of the Guia Formation. Variations in this continental input may account for the geochemical difference between the samples CT3-1 and CT3-11, which displayed the lower SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O and Rb contents, and the others ones. In the CT3-3, CT3-6 and CT3-9 samples, terrigenous grains are disseminated and only quartz has been identified while, in the others ones, terrigenous grains formed thin layers and feldspars and micas were also recognized (figure 4.9).

4.6.1 Sr isotope chemostratigraphy and assessment of terrigenous influence

The use of sequential leaching procedure allowed identifying important $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in each limestone sample. Such isotopic variations can be attributed to external contributions from a continental input of terrigenous grains during the carbonate deposition or, alternatively, can be due also to exotic Sr introduced during diagenetic processes by interaction rocks/fluids. However, taking into account that these isotopic variations were observed mainly in the last aliquots (L6-L7), and the petrographical, mineralogical and chemical evidences of the presence of significant amount of non carbonate minerals in the samples, the highest $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures are interpreted as revealing the contribution of terrigenous material. These radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ components modified the Sr isotopic composition and not removing them will preclude any confident interpretation as primary $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature (Bailey, 2000).

After removing the effect of this siliciclastic contribution on the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio, the Sr isotopic signature decreased to $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios ranging between 0.707088 to 0.707289, as the lowest isotopic values were considered for each limestone sample. Even varying within a narrow range, these tiny differences may be geologically significant. Once again, the variations may be explained by two ways: A) as a result of diagenetic processes and B) By input of terrigenous grains. In order to identify which will be the dominant way to explain the isotopic variations, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of the limestone samples have been plotted together with Sr, Al_2O_3 , SiO_2 and K_2O contents (figure 4.9). In the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. Sr concentration diagram (figure 4.8a) the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ increases with decrease of Sr contents. It is notable that the only sample (sample CT3-1), which satisfy the Sr criteria proposed by Halverson *et al.*, (2007) displayed the lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values, together with sample CT3-11. Moreover, this sample is also the only one which displays Fe/Sr and Mn/Sr ratios (figure 4.6) considered as characteristically of limestone unaffected by diagenetic processes according to Jacobsen and Kaufman, (1999). This suggests that the more radiogenic Sr isotopic values of the other samples may be the result of some alteration during diagenesis. However, the correlation between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures and the major oxides as Al_2O_3 , SiO_2 and K_2O (Figure 4.9 B, C and D) indicate that the siliciclastic contribution may also control the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature. Despite the assumption of some tiny modifications of the Sr primary signatures in all the samples but CT3-1, we consider that the interval of 0.70709 to 0.70729 may represent a good estimate of the marine Sr composition at the time of formation of the limestones.

The sample from the dolomitized section of Guia Formation displays a highly radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature (0.70836 to 0.70975). These values are much more radiogenic than the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of aliquots L6 and L7 of limestone samples of the upper part of the section. The contribution of terrigenous component cannot explain alone such an isotopic signature considering that the dolomitized limestones do not display higher siliciclastic contents than the limestones. Then the participation of epigenetic fluids during the dolomitization processes must also be involved as a source of the radiogenic Sr.

Dolostones from the upper part of Mirassol d'Oeste formation also display very radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures (0.70836 to 0.70975). These values are slightly more radiogenic than those of L6-L7 aliquots of the limestones but lower than the dolomitized limestones. No evidence of terrigenous contribution can be point out by petrography, and mineralogical studies. X-ray diffractometry identified only autogenetic quartz (Soares and Nogueira, 2008).

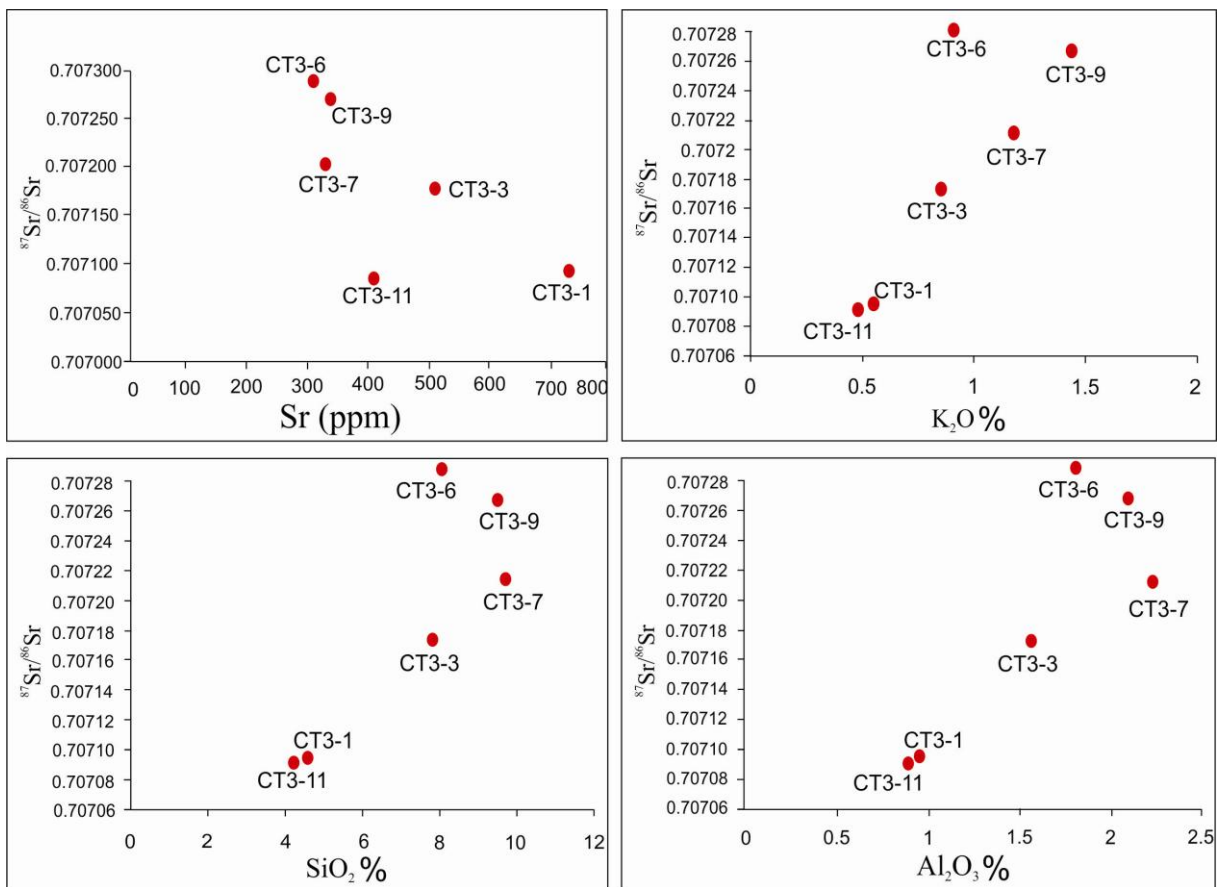


Figure 4.9. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic versus chemical contents diagrams for Sr (ppm), K_2O (%), SiO_2 (%) and Al_2O_3 (%).

The SiO₂ contents of the dolostone samples are slightly lower than the limestones and can be explained by the contents of quartz. K₂O and Al₂O₃ contents as well as the radiogenic ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr signatures may be attributed to the contribution of continental water during the precipitation of the dolostones, which is compatible with the context of formation of these primary dolostones. As the Mirassol d'Oeste formation was deposited immediately after the glacial deposits of the Puga formation, when temperatures were increasing rapidly, provoking high rates of icemelting. An important input of fresh water from continent into the oceans was occurring during the deposition of the dolostones (Nogueira *et al.*, 2003). A significant effect of this input of radiogenic Sr on the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio of the dolostone would be expected as Sr concentrations are low in these rocks ($38 < [\text{Sr}]_{\text{ppm}} < 52$).

Previous works reported ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr signatures for the cap carbonate of the Araras group with ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr values range from 0.7074 to 0.7080 for the limestones (Nogueira *et al.*, 2007; Alvarenga *et al.*, 2008, 2009; Paula-Santos *et al.*, 2010). Those authors proposed that these ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr signatures correspond to the primary ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopic signature. The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr values between 0.7071 and 0.7073 are significantly lower than the previous ones. We proposed to attribute this discrepancy to the different analytical procedures used for the dissolution of the limestone samples. In the previous works, samples were dissolved using strong acid (HCl 1-2N) which is susceptible to remove efficiently some radiogenic Sr from the siliciclastic component of the carbonate (Bailey *et al.*, 2000) which can influence the Sr isotope composition. This effect of non carbonate contribution has been observed in the present work even using a weak procedure for sequential dissolution. As the terrigenous component is important in the limestones from the Guia Formation in Tangará da Serra area (Soares and Nogueira, 2008, this work) as well as in Mirrasol d'Oeste area (Nogueira *et al.*, 2007), it is probable that the values of 0.7074 - 0.7080 do not represent the primary marine Sr composition where limestones formed. For the dolostones of the Mirrasol d'Oeste formation, the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr of 0.70836 to 0.70975 are within the interval previously obtained (0.70848-0.71435) by Alvarenga *et al.*, (2008, 2009).

4.6.2 Pb-Pb Age constraints

The Pb-Pb age of 622 ± 33 Ma (Figure 4.9) obtained for the limestones of the studied section of the Guia Formation could be considered as a good estimate of the time of their crystallization. The significance of Pb-Pb age for carbonatic rocks depends on the time when the U-Pb systems remain closed. It is noteworthy that carbonates do not behave as a closed

system for U and Pb between formation and diagenesis. The mechanisms of U and Pb migration as a response of diagenesis have been discussed in details by Kaurova *et al.*, (2010) which involved redistribution of Pb between carbonate and diagenetic fluids. Therefore the Pb-Pb age actually represent the time of diagenesis instead of the time of carbonate formation. However taking into account that diagenesis takes place soon after the formation, no more than 5 Ma after the deposition of the carbonates and they rapidly slowed down (Richter and DePaolo, 1987, 1988), and that dating error is generally of some tens of my., the Pb-Pb ages may be assumed to represent the age of deposition as well. Comparison with recent depositional analogue, the deposition of Marinoan cap carbonates has been inferred to be around 10^4 - 10^5 years (Font *et al.*, 2010), that is significantly lower than the current error on Pb-Pb ages in carbonates. Therefore the age of 622 ± 33 Ma obtained for the limestone samples may be considered as the age of deposition of the cap carbonate as a whole in Tangará da Serra area. This age constitutes a further evidence that the cap carbonates of the Araras group are related to the Marinoan glaciation, in good agreement with the Pb-Pb age of 627 ± 32 Ma, previously obtained for the cap carbonate in the Mirrasol d'Oeste area (Babinski *et al.*, 2006) and with the specific sedimentary features of Marinoan cap carbonates that have been identified (Nogueira *et al.*, 2003). The age obtained for the cap carbonate of the Araras group is in good agreement with the very precise U-Pb zircon ages of 635.5 ± 1.2 Ma and 635.2 ± 0.6 Ma determined for the Marinoan glaciation, respectively in central Namibia and south China (Hoffman *et al.*, 2004; Condon *et al.*, 2005).

4.6.3 Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of early Ediacaran seawater

The beginning of the Ediacaran has been well established at 635 Ma, corresponding to the limit between the glacial deposits of the Marinoan glaciation and the base of the cap carbonates (Halverson and Shields Zhou, 2011). The Pb-Pb dating of the limestones from the Guia Formation indicates that the cap carbonate in Tangará da Serra deposited during early Ediacaran. Then the Sr isotopic data of the limestones may be used to contribute for the definition of the Sr marine evolution at that time.

The evolution of Sr marine curve in late Neoproterozoic is not yet clearly understood, particularly at the transition Cryogenian-Ediacarian. In early Neoproterozoic (Tonian/Cryogenian), the marine Sr isotopic compositions have been well established and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios range between 0.7051 and 0.7063 (Halverson *et al.*, 2007). During the Marinoan glaciations, at the end of Cryogenian, the Sr isotopic composition was established

around 0.7072-0.7073 identified as the Trezona anomaly (Halverson and Shields Zhou, 2011). The Trezona anomaly allows to distinguish with reliability the Marinoan glaciation from the Sturtian glaciation which display an isotopic anomaly of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7066$ (Islay Anomaly) (Halverson and Shields Zhou, 2011; Caxito *et al.*, 2012). During Ediacaran the Sr isotopic composition increased abruptly from 0.7072 to 0.70785, in a few my. (i.e. 3-4 my.), then being constant in late Ediacaran (Halverson *et al.*, 2007). Therefore, the critical period for the evolution of the late Neoproterozoic marine Sr curve is at the very beginning of Ediacaran, as strong variations of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ occur in a short period of time. The significant difference of the Sr evolution curve during this period proposed in the literature (Kutnetsov *et al.*, 2008; Jacobsen and Kaufman, 1999; Halverson *et al.* 2010) is probably a reflect of this indetermination (figure 4.10). Two reasons have been tentatively invoked for such an abruptly rise soon after the Marinoan glaciation and summarized by Halverson *et al.*, (2007): A) ocean stratification between deep and surface ocean with Sr composition strongly influenced in the latter by large input of radiogenic Sr from continental fresh waters (Shields, 2005; Hurtgen *et al.*, 2006). B) High rates of silicate weathering resulting in a large flux of radiogenic Sr to the surface ocean (Hoffman *et al.*, 1998; Kasemann *et al.*, 2005).

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (0.707088 to 0.707289) obtained for the limestones of the Guia formation match with the Sr isotopic values of the Trezona anomaly and are in agreement with the Sr marine curve of Jacobsen and Kaufman, (1999) around 620-630 Ma, which is the age furnished by Pb-Pb geochronology. Actually, if the error on the Pb-Pb age of ± 33 Ma is taken into account, the Sr isotopic composition would also fit on the Jacobsen and Kaufman, (1999) curve around 605 Ma and 590 Ma. However, in Early Ediacaran (605 and 590 my), the Sr composition has already suffered the significant increase and higher values would be expected (Melezhik *et al.*, 2001, Halverson *et al.*, 2007, 2010; Kutnetzov *et al.*, 2011). Then the isotopic Sr composition of the limestones of the Guia Formation strongly suggest that the deposition occurred around 630 Ma., despite the large error on the Pb-Pb age and represent the Sr marine composition at that time with not significant change from the Marinoan sea water. Considering this age for the deposition would reconcile the evolution curves of Jacobsen and Kaufman, (1999) and Halverson *et al.*, (2010) display similar values at the end of the Marinoan glaciation and then diverge along the Ediacaran. The Sr isotopic values are similar to that obtained on the 635 My old Hayhook Formation (0.70714-0.70716), from the Mckenzie Mountains, Canada (Halverson *et al.*, 2007), reinforced our proposal for the age and primary Sr signature of the limestones in Tangará da Serra. The previous results from Nogueira *et al.*, (2007), Alvarenga *et al.*, (2008) and Figueiredo *et al.*, (2010), have been

plotting on Sr marine curve from Jacobsen and Kaufman, (1999) (Figure 4.10, pink oval), displaying radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature.

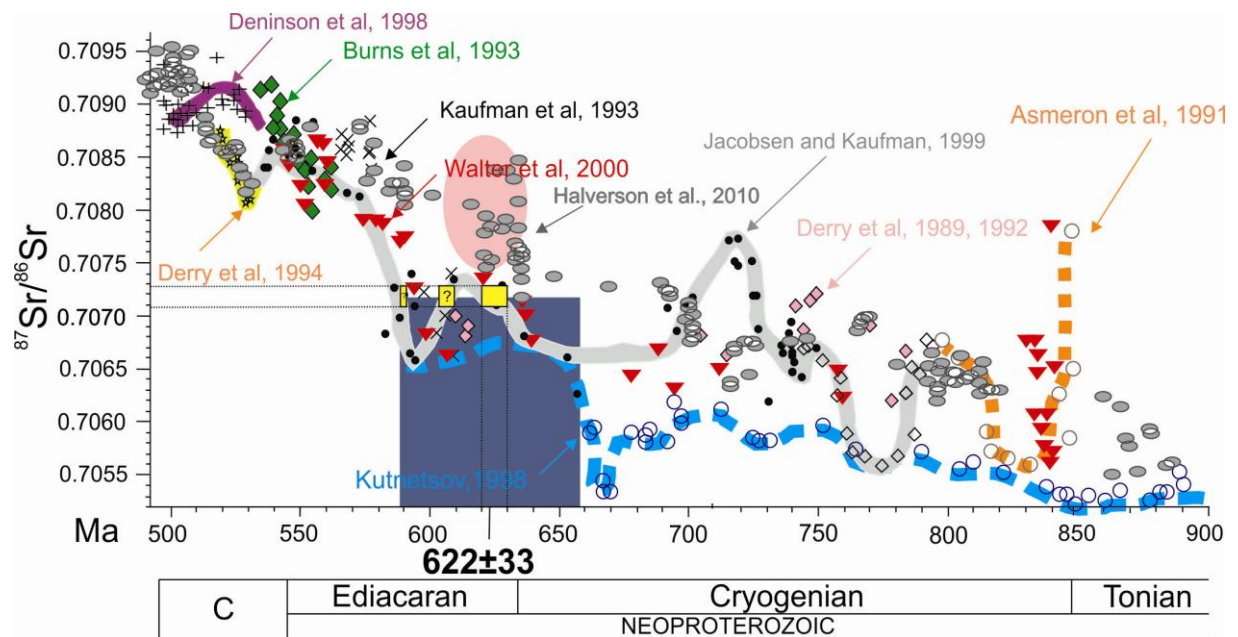


Figure 4.10 Compilation of Sr marine curves for Neoproterozoic times, from Melezhik *et al.*, (2001) and Halverson *et al.*, (2010), with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios and Pb-Pb age (622 ± 33 Ma) of the Tangará da Serra cap carbonate. Purple frame display the error of Pb-Pb age (± 33 Ma) and the three possibilities of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plotting (yellow frames) on Jacobsen and Kaufman's (1999) curve. Pink oval represents the radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios from others authors for cap carbonate of the Araras Group Nogueira *et al.*, 2007; Alvarenga *et al.*, 2008, 2009; Paula-Santos *et al.*, 2010.

4.7 CONCLUSIONS

The detailed petrographical and microfacies descriptions together with geochemical and mineralogical data of the top of the Mirrasol d'Oeste formation and the base of the Guia formation in the Tangará da Serra area allowed to identify the main diagenetic features and to evaluate the contents of terrigenous contribution. Dolomitization has been evidenced in a level of limestones of the lower part of Guia Formation by petrography, X-ray diffractometry and geochemistry. Despite the diagenesis, the sedimentary structures of the Tangará da Serra cap carbonate are well preserved (laminar bedded and crystal fans).

The Pb-Pb isochron dating of the Guia limestones in Tangará da Serra area yield a age of 622 ± 33 Ma, which is considered as the deposition age of the cap carbonate of the Araras Group is agreement with the Pb-Pb age of 627 ± 32 Ma, previously obtained for the cap carbonate in the Mirassol d'Oeste area (Babinski *et al.*, 2006). This age constitutes further evidence that the cap carbonates of the Araras group are related to the Marinoan glaciation, which took place at the end of the Cryogenian.

The assessment of the primary $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature of the limestones of Guia Formation has been improved by sequential leaching using diluted acetic acid, as the technique allowed to eliminate radiogenic Sr external contributions with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios as high as 0.7106, due to terrigenous grains. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of 0.70709 to 0.70729 are regarded as the primary Sr isotopic signature of sea water during precipitation of the carbonates in the deep platform environment. The terrigenous contribution can explain the discrepancy with the previous $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ results obtained on the cap carbonate of the Araras Group, which displayed more radiogenic values (Nogueira *et al.*, 2007; Alvarenga *et al.*, 2008; Paula-Santos *et al.*, 2010).

Dolostones from the top of the Mirassol d'Oeste formation display radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature ranging 0.70804 to 0.7097 which is interpreted as reflecting the large inflow of continental waters in the early Ediacarian Ocean.

At a global scale, the Sr isotopic signature around 0.7071-0.7072 of the cap carbonates of the Araras group is compatible with both Sr marine evolution curves of Jacobsen and Kaufman (1999) and Halverson *et al.* (2010) which display similar values at the end of the Marinoan glaciation. Such low Sr values have been obtained elsewhere in Marinoan cap carbonates (Hayhook Formation, Mckenzie's Mountains, Canada; Halverson *et al.*, 2007) suggesting that the abrupt increase of Sr isotopic composition soon after the Marinoan glaciation could have happened asynchronously and heterogeneously in the Early Ediacarian oceans.

REFERENCES

- Allen P.A., Hoffman P.F. 2005. Extreme Winds and Waves in the Aftermath of a Neoproterozoic Glaciation. *Nature*, 433:123-127.
- Alkmin, F.F., Marshak, S. Fonseca, M.A. 2001. Assembling West Gondwana in the Neoproterozoic: Clues from the São Francisco Craton region, Brazil: *Geology*, 29:319-322.
- Almeida F.F.M., Mantovani M.S.M. 1975. Geologia e Geocronologia do Granito de São Vicente, Mato Grosso. *Anais da Academia Brasileira de Ciência*, 47: 451-458.
- Almeida, F.F.M. 1984. Província Tocantins, setor sudoeste. *Inédito*: Almeida, F.F.M., Hasui, Y. O Pré-Cambriano do Brasil. São Paulo, *Ed. Blücher Ltda*, p.265-281.
- Alvarenga, C.J.S., Trompette, R. 1992. Evolução Tectônica Brasileira da Faixa Paraguai: a Estruturação da Região de Cuiabá. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 23, n. 1, p. 18 – 30.
- Alvarenga, C.J.S., Santos, R.V., Dantas, E.L., 2004. C–O–Sr Isotopic Stratigraphy of Cap Carbonates Overlying Marinoan-age Glacial Diamictites in the Paraguay Belt, Brazil. *Precambrian Research*. 131, 1–21.
- Alvarenga, C.J.S., Dardenne, M.A., Santos, R.V., Brod, E.R., Gioia, S.C.L., Sial, A.N., Dantas, E.L., Ferreira, V.P. 2008. Isotope Stratigraphy of Neoproterozoic Cap Carbonates in the Araras Group, Brazil. *Gondwana Research*, 13: 469 – 479.
- Alvarenga, C.J.S.de, Boggiani, P.C., Babinski, M., Dardenne, M.A., Figueiredo, M.F., Santos, R.V., Dantas, E.L. 2009. The Amazonian Palaeocontinent. In: Gaucher, C., Sial, A.N., Halverson, G.P., Frimmel, H.E. (Eds.), Neoproterozoic–Cambrian Tectonics, Global Change and Evolution: A Focus on Southwestern Gondwana. *Precambrian Geology*, 16: 15–28.
- Amaral G., Cordani U.G., Kawashita K., Reynolds J.H. 1966. Potassium-Argon Dates of Basaltic from Southern Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 30:159- 189.
- Bailey, T.R. 2000. Dissolution Methods for Strontium Isotope Stratigraphy: Whole Rock Analysis. *Chemical Geology*, 167: 313-319.
- Babinski M. 1993. Idades Isocrônicas Pb/Pb e Geoquímica Isotópica de Pb das Rochas Carbonáticas do Grupo Bambuí, na Porção Sul da Bacia do São Francisco. *Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo*, São Paulo. 133p.

- Babinski, M., Trindade, R., Alvarenga, J., Boggiani, P., Liu D., Santos, R. 2006. Geochronological Constrains on the Neoproterozoic Glaciations in Brazil. *Resumo*, p19
- Babinski, M., Vieira, L.C., Trindade, R.I.F. 2007. Direct Dating of the Sete Lagoas Cap Carbonate (Bambui Group, Brazil) and Implications for the Neoproterozoic Glacial Events. *Terra Nova*, 19: 401-406.
- Babinski, M., Fanning, C.M., Trindade, R.I.F., Boggiani, P.C. 2008. U-Pb SHRIMP Ages from the Neoproterozoic Southern Paraguay Belt: Constraining the Depositional Age and Sediment Provenance of Glaciogenic Deposits. In: 4th SHRIMP Workshop, *Abstract Volume, Saint Petersburg*, pp. 19–21.
- Bandeira Jr, J., Nogueira, A.C.R., Petri, S.; Riccomini, C., Trindade, R.I.F., Sial, A.N., Hidalgo, R.L. 2007. Depósitos Litorâneos Neoproterozóicos do Grupo Alto Paraguai no Sudoeste do Cráton Amazônico, Região de Mirassol d'Oeste, Mato Grosso. *Revista Brasileira de Geociências*, 37(2): 596 – 606.
- Bandeira, J., McGee, B., Nogueira, A.F.C., Collins, A.S., Trindade, R. 2012. Sedimentological and Provenance Response to Cambrian Closure of the Clymene Ocean: The Upper Alto Paraguai Group, Paraguai Belt. Brazil. *Gondwana Research*, 21: 323-340.
- Bordalo, A.O., Moura, C.A.V., Scheller, T. 2007. Determinação da Composição Isotópica de Estrôncio em Águas Naturais: Exemplos de sua Aplicação em Águas Subsuperficiais da Zona Costeira na Região Bragantina-PA. *Química Nova*, Vol. 30, No. 4: 821-827.
- Caxito, F. de A., Halverson G.P., Uhlein A., Stevenson R., Dias T. G., Uhlein G. J. 2012. Marinoan Glaciation in East Central Brazil. *Precambrian Research*, 200– 203; 38– 58.
- Cingolani, C.A., Kawashita, K., Naipauer, M., Varela,R., Chemale Jr, F. 2004. Sr Isotopic Composition and Pb-Pb Age of Neoproterozoic Lower Paleozoic Carbonate Sequences at Salinas Hill and Pie de Palo Range, Western Argentina. *IV South American Symposium on Isotope Geology*, p4.
- Condon, D., Zhu, M., Bowring, S.A., Wang, W., Yang, A., Jin, Y. 2005. U-Pb Ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. *Science*, 308: 95–98.
- Corsetti, F.A., Lorentz N.J., Pruss, S.B. 2004. Formerly-Aragonite Seafloor Fans from Neoproterozoic Strata, Death Valley and Southeastern Idaho, United States: Implications for “Cap Carbonate” Formation and Snowball Earth. In: Jenkins G., McMenamin M., Sohl L. (eds.) *The Extreme Proterozoic: Geology, Geochemistry, and Climate. American Geophysical Union Geophysical Monograph Series*, 146: 33 44.

- Corsetti, F.A., Kidder, D.L., Marenko, P.J. 2006. Trends in Oolite Dolomitization Across the Neoproterozoic – Cambrian Boundary: A case study from Death Valley, California. *Sedimentary Geology*, 191: 135 – 150.
- Denison, R.E. Koepnick, R.B. Fletcher, A. Howell, M.W. Calaway, W.S. 1994. Criteria for the Retention of the Original Seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Ancient Shelf Limestones. *Chemical Geology*, 112: 131-143.
- Dunn, P.R., Thomson, B.P., Rankama, K., 1971, Late Pre-Cambrian glaciation in Australia as a Stratigraphic Boundary. *Nature*, 231: 498–50.
- Font, E., Nédélec, A., Trindade, R.I.F., Moreau, C. 2010. Fast or Slow Melting of Marinoan Snowball Earth? The Cap Dolostone Record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 295: 215-225.
- Gorokhov, I. M., Semikhatov, M. A., Baskakov, A. V. 1995. “Sr Isotopic Composition in Riphean, Vendian and Lower Cambrian Carbonates from Siberia,” *Stratigrafiya Geologicheskaya Korrelyatsiya*, 1: 3–33. *Stratigraphic Geology Correlation*, 1: 1–31.
- Halverson, G.P. Maloof, A.C. Hoffman, P.F. 2004. The Marinoan Glaciations (Neoproterozoic) in Northeast Svalbard. *Basin Research*, 16: 297 – 324.
- Halverson, G.P., 2006. A Neoproterozoic Chronology. In: Xiao, S., Kaufman, A.J. (Eds.), Neoproterozoic Geobiology and Paleobiology. *Springer*, 27: 231–271.
- Halverson G.P., Dudás F.O., Maloof A.C., Bowring S.A. 2007. Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Composition of Neoproterozoic Seawater, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 256: 103–129
- Halverson, G.P., Wade, B.P., Hurtgen, M.T., Barovich, K.M., 2010. Neoproterozoic Chemostratigraphy. *Precambrian Research*, 182: 337–350.
- Halverson, G.P., Shields-Zhou, G., 2011. Chemostratigraphy and the Neoproterozoic glaciations. In: Arnaud, E., Halverson, G.P., Shields-Zhou, G. (Eds.), The Geological Record of Neoproterozoic Glaciations. Memoir 36. *Geological Society of London*, 541-546.
- Hoffman, P.F., Hawkins, D.P., Isachsen, C.E., Bowring, S.A. 1996. Precise U-Pb Zircon Ages for Early Damaran Magmatism in the Summas Mountains and Welwitschia Inlier, Northern Damara Belt, Namibia: *Communications of the Geological Survey of Namibia*, 11: 47–52.
- Hofman, P.F. 1998. Neoproterozoic Snowball Earth. *Science*, 281: 1342 – 1346.

- Hoffman, P.F., Kaufman, A.J., Halverson, G.P., Schrag, D.P. 1998. Comings and Goings of Global Glaciations on a Neoproterozoic Tropical Platform in Namibia. *GSA Today*, 8: 1-9.
- Hofman, P.F., Schrag, D.P. 2002. The Snowball Earth Hypothesis; Testing the limits of Global Changes. *Terra Nova*, 14 (3): 129-155.
- Hoffmann, K.H., Condon, D.J., Bowring, S.A., Crowley, J.L. 2004. A U-Pb Zircon Date from the Neoproterozoic Ghaub Formation, Namibia: Constraints on Marinoan glaciation. *Geology*, 32: 817–820.
- Hurtgen, M., Halverson, G., Arthur, M., Hoffman, P. 2006. Sulfur Cycling in the Aftermath of a Neoproterozoic (Marinoan) Snowball Glaciation: Evidence for a Syn-Glacial Sulfidic Deep Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 245: 551–570.
- Hyde W.T., Crowley T.J., Baum S.K., Peltier W.R. 2000. Neoproterozoic “Snowball Earth” Simulations with a Coupled Climate/Ice-Sheet Model. *Nature*, 405: 425-429.
- Jacobsen, S.B., Kaufman, A.J. 1999. The Sr, C and O isotopic Evolution of Neoproterozoic Seawater. *Chemical Geology*, 161: 37–57.
- James, N.P., Narbonne, G.M., Kyser, T.K. 2001. Late Neoproterozoic Cap Carbonates: Mackenzie Mountains, Northwestern Canada: Precipitation and Global Glacial Meltdown: *Canadian Journal of Earth Sciences*, 38: 1229 – 1262.
- Kasemann, S., Hawkesworth, C., Prave, A., Fallick, A., Pearson, P. 2005. Boron and Calcium Isotope Composition in Neoproterozoic Carbonate Rocks from Namibia: Evidence for Extreme Environmental Change. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 231: 73–86.
- Kaufman, A.J., Knoll, A.H. 1995. Neoproterozoic Variations in the C – Isotope Composition of Seawater: Stratigraphic and Biogeochemical Implications. *Precambrian Research*, 49: 301 - 327.
- Kaurova, O.K., Ovchinnikova, G.V., Gorokhov, I.M. 2010. U-Th-Pb Systematics of Precambrian Carbonate Rocks: Dating of the Formation and Transformation of Carbonate Sediments. *Stratigrafiya Geologicheskaya Korrelyatsiya*, 18: 3:27-44.
- Kirschvink, J.L. 1992. Late Proterozoic Low Latitude Glaciation: The Snowball Earth. In: Schopf J.W., Klein C. *The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study*. Cambridge, Cambridge University Press, p51-52.
- Knoll, A. H. 2004. A New Period for the Geologic Time Scale. *Science*, 305: 621- 622.
- Krymsky, R.S, Macambira, M. J.B., Lafon, J.M., Estumano G. S. 2007. Uranium-lead Dating

- Method at the Pará-Iso Isotope Geology laboratory, UFPA, Belém – Brazil. *Academia Brasileira de Ciências*, 79(1): 115-128.
- Kuznetsov, A.B., Ovchinnikova, G.V., Semikhatov, M.A., Gorokhov, I.M., Kaurova, O.K., Trupenin, M.T., Vasil'eva, I.M., Gorokhovskii, B.M., Maslov, A.V. 2008. The Sr Isotope Characterization and Pb-Pb Ages of Carbonates Rocks from The Satka Formation, The Lower Riphean Burzyan Group of The Southern Urals. *Stratigrafiya Geologicheskaya Korrelyatsiya*, Vol 16, No. 2; 16–34.
- Kuznetsov, A.B., Melezhik, V.A., Gorokhov, I.M., Melnikov, N.N., Konstantinova, G.V., Kutuyavin, E.P., Turchenko, T.L. 2010. Sr Isotopic Composition of Paleoproterozoic ¹³C-rich Carbonates, SE Fennoscandian Shield. *Precambrian Research*, 182(4): 300-312.
- Kuznetsov, A.B., Ovchinnikova, G.V., Gorokhov, I.M., Letnikova, E.F., Kaurova, O.K., Konstantinova, G.V. 2011. Age Constraints on the Neoproterozoic Baikal Group from Combined Sr Isotopes and Pb-Pb dating of Carbonates from the Baikal type section, Southeastern Siberia. *Journal of Asian Earth Sciences*, p16.
- Lorentz N.J., Corsetti F.A. & Link P.K. 2004. Seafloor Precipitates and C-Isotope Stratigraphy from the Neoproterozoic Scout Mountain Member of the Pocatello Formation, Southeast Idaho: Implications for Neoproterozoic Earth System Behavior. *Precambrian Research*, 130: 57-70.
- Ludwig, K.R. 2004. User's manual for ISOPLOT/EX: a Geochronological Toolkit for Microsoft Excel (version 3.1). Berkeley Geochronology Center. *Special Publication*, v. 4, 71 p.
- Maciel, P. 1959. Tilito Cambriano (?) no Estado de Mato Grosso. *Bol. Sociedade Brasileira de Geologia*, 8: 31 – 39.
- Melezhik, V., Gorokhov, I., Kuznetsov, A., Fallick, A. 2001. Chemostratigraphy of Neoproterozoic Carbonates: Implications for 'Blind Dating'. *Terra Nova*, 13: 1–11.
- Nogueira, A.C.R., Riccomini C., Sial A.N., Moura C.A.V., Fairchild T.R. 2003. Soft-Sediment Deformation at the Base of the Neoproterozoic Puga cap Carbonate (South-Western Amazon Craton, Brazil): Confirmation of Rapid Icehouse to Greenhouse Transition in Snowball Earth. *Geology*, 31: 613-616.
- Nogueira, A.C.R., Riccomini C. 2006. O Grupo Araras (Neoproterozóico) Na Parte Norte da Faixa Paraguai e Sul do Cráton Amazônico, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 36: 623-640.

- Nogueira, A.C.R., Riccomini C., Sial A.N., Moura C.A.V., Trindade R.I.F., Fairchild T.R. 2007. Carbon and Strontium Isotope Fluctuations and Paleoceanographic Changes in the Late Neoproterozoic Araras Carbonate Platform, Southern Amazon Craton, Brazil. *Chemical Geology*, 237: 168-190.
- Paula-Santos, G.M., Figueiredo, M. F., Babinski, M. 2010. Isotopic Anomalies (C, O and Sr) Recorded in Ediacaran Carbonates from the Guia Formation, Northern Paraguay Belt, Brazil. *VII SSAGI South American Symposium on Isotope Geology*. Brasília, p4.
- Rieu, R. A. 2006. Neoproterozoic Glacially Influenced Basin Margin Succession and ‘Atypical’ Cap Carbonate Associated with Bedrock Palaeovalleys, Mirbat Area, Southern Oman. *Basin Research*, 18: 471 – 496.
- Richter, F.M., DePaolo, D.J. 1987 “Numerical Models for Diagenesis and the Neogene Sr Isotopic Evolution of Seawater from DSDP Site 590B”, *Earth Planetary Sciences Letters*, 83; (1/4)- 27.
- Sanjofre, P., Ader, M., Trindade, R.I.F., Elie, M., Cartigny, P., Nogueira, A.C.R. 2010. A Carbon Isotope Challenge to the Snowball Earth. *Nature*, 478: 93–96.
- Shields, G. 2005. Neoproterozoic Cap Carbonates: a Critical Appraisal of Existing Models and the Plume world Hypothesis. *Terra Nova*, 17: 299–310.
- Soares J., Nogueira A.C.R. 2008. Depósitos Carbonáticos de Tangará da Serra (MT): Uma Nova Ocorrência de Capa Carbonática Neoproterozóica no Sul do Cráton Amazônico. *Revista Brasileira de Geociências*, 38: 716 – 730.
- Trindade, R.I.F., Macouin, M. 2007. Paleolatitude of Glacial Deposits and Paleogeographic Neoproterozoic Ice Ages. External Geophysics, Climate and Environment *Glaciology*, 339: 200-211.
- Trompette, R. 2000. Gondwana Evolution; Its Assembly at Around 600 Ma. *Academia de Sciences de Paris, Sciences de la Terre et des planètes/Earth and Planetary Sciences*, 330: 305-315.
- Williams, G.E., Gostin, V.A., McKirdy, D.M., Preiss, W.V. 2008. The Elatina glaciation, late Cryogenian (Marinoan Epoch), South Australia: Sedimentary facies and paleoenvironments. *Precambrian Research*. 163: 307-331.
- Xiao, S., Bao, H., Wang, H., Kaufman, A.L., Zhou, C., Li, G., Yuan, X., Ling, H. 2004. The Neoproterozoic Quruqtagh Group in Eastern Chinese Tianshan: Evidence for a Post-Marinoan Glaciation. *Precambrian Research*, 130: 1-26.

Yang, Y.H., Wu, F.Y., Liu, Z.C., Chu, Z.Y., Xie, L.W., Yang, J.H. 2012. Evaluation of Sr Chemical Purification Technique for Natural Geological Samples Using Common Cation-Exchange and Sr-Specific Extraction Chromatographic Resin Prior to MC-ICP-MS or TIMS Measurement. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 27, 516, p7.

ANEXO

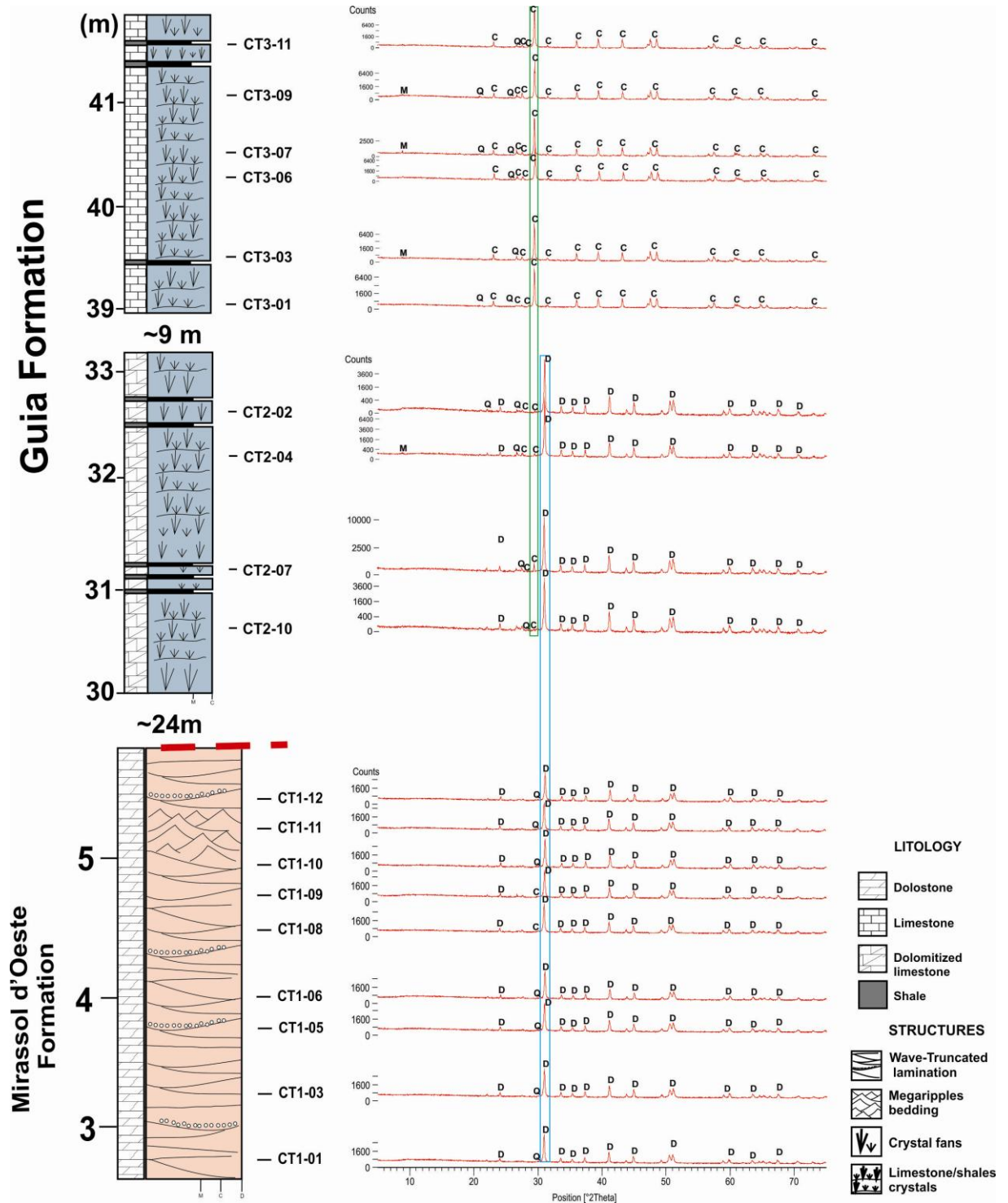


Figure 4.11 The DRX diffractometry showing the mineral composition of study cap carbonate in Tangará da Serra area with samples stratigraphy located. D = Dolostone. C= Calcite. Q= quartz. M= mica. The blue frame showing the dominant pics by dolostones. The green frame showing the dominant picks of calcite.

CAPITULO 5

5 CONCLUSÕES

Os estudos petrográficos e a descrição de microfacies junto com estudos geoquímicos da região de Tangará da Serra e mineralógicos do topo da Formação Mirassol d'Oeste e a base da Formação Guia, permitiu identificar as principais feições diagenéticas, assim como determinar a contribuição terrígena, constituída por quartzos, micas e feldspatos. A petrografia, junto com a difractometria de raios X e a geoquímica, permitiram evidenciar uma dolomitização no nível inferior da seção estudada da base da Formação Guia.

A datação Pb-Pb nos calcários da Formação Guia, forneceu uma idade Ediacarana de 622 ± 33 Ma, considerada como a idade de deposição da capa carbonática do Grupo Araras. Esta idade corrobora com a idade Pb-Pb de 627 ± 32 Ma, previamente obtida para a mesma capa carbonática na região de Mirassol d'Oeste (Babinski *et al.*, 2006) confirma a sua relação com a Glaciação Marinoana (≈ 635 Ma) no final do Criogeniano.

A técnica de lixiviação sequencial usando ácido acético diluído, otimizou a resolução da assinatura primária do $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos calcários da base da Formação Guia. Esta técnica permitiu eliminar as contribuições externas de Sr radiogénico com valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ elevados (0.7106), provenientes de grãos terrígenos cotidos nos carbonatos. As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0.70709 e 0.70729, são representativas das assinaturas isotópicas do Sr da água do mar durante a precipitação dos carbonatos em um ambiente de plataforma profunda. A contribuição de material terrígeno pode explicar os valores mais radiogénicos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidos previamente na capa carbonática do Grupo Araras.

Os dolomitos do topo da Formação Mirassol d'Oeste apresentam valores radiogénicos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0.70836 e 0.70975, interpretados como o reflexo de influxo de águas continentais no início do Ediacarano.

Em escala global, a assinatura isotópica primária do Sr (0.70709-0.70729) da capa carbonática do Grupo Araras é compatível com as curvas de Evolução do Sr marino no Neoproterozóico de Jacobsen e Kaufman, (1999) e Halverson *et al.*, (2010), apresentando valores similares no final da glaciação Marinoana. Baixos valores de Sr obtidos para capas

carbonáticas Marinoanas (Hayhook Formation, Mckenzie Mountains, Canadá; Halverson *et al.*, 2007), sugerem que o aumento abrupto da composição isotópica do Sr ocorrido imediatamente depois da glaciação Marinoana, pode ter acontecido de forma asincronica e heterogênea nos oceanos do inicio do Ediacarano.

REFERENCIAS

- Adams, A.E, Mackenzie, W.S., Guilford, C. 1987. Atlas of Sedimentary Rocks under the Microscope. London: *Longman*, p104.
- Allen P.A., Hoffman P.F. 2005. Extreme Winds and Waves in the Aftermath of a Neoproterozoic Glaciation. *Nature*, 433: 123-127.
- Alkmin, F.F., Marshak, S., Fonseca, M. A. 2001. Assembling West Gondwana in the Neoproterozoic: Clues from the São Francisco Craton Region, Brazil: *Geology*, 29: 319-322.
- Almeida F.F.M., Mantovani M.S.M. 1975. Geologia e Geocronologia do Granito de São Vicente, Mato Grosso. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 47: 451-458.
- Almeida, F.F.M. 1984. Província Tocantins, Setor Sudoeste. In: Almeida, F.F.M. Hasui, Y. coords. O Pré-Cambriano do Brasil. São Paulo, Ed. *Blücher Ltda*, p265-281.
- Alvarenga, C.J.S., Trompette, R. 1992. Evolução Tectônica Brasileira da Faixa Paraguai: a Estruturação da Região de Cuiabá. *Revista Brasileira de Geociências*, 23: 18 – 30.
- Alvarenga, C.J.S., Santos, R.V., Dantas, E.L., 2004. C–O–Sr Isotopic Stratigraphy of Cap Carbonates Overlying Marinoan-age Glacial Diamictites in the Paraguay Belt, Brazil. *Precambrian Research*. 131, 1–21.
- Alvarenga, C.J.S., Della Giustina, M.E.S., Silva, M.G.C., Santos, R.V., Gioia, S.M.C., Guimarães, E.M., Dardenne, M.A., Sial, A.N., Ferreira, V.P. 2007. Variações dos Isótopos de C e Sr em Carbonatos Pré e Pós-glaciação Jequitá (Esturtiano) na Região de Bezerra Formosa, Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, 37: 147–155.
- Alvarenga, C.J.S., Dardenne, M.A., Santos, R.V., Brod, E.R., Gioia, S.C.L., Sial, A.N., Dantas, E.L., Ferreira, V.P. 2008. Isotope Stratigraphy of Neoproterozoic Cap Carbonates in the Araras Group, Brazil. *Gondwana Research*, 13: 469 – 479.
- Alvarenga, C.J.S., Boggiani, P.C., Babinski, M., Dardenne, M.A., Figueiredo, M.F., Santos, R.V., Dantas, E.L. 2009. The Amazonian Palaeocontinent. In: Gaucher, C., Sial, A.N., Halverson, G.P., Frimmel, H.E. (Eds.), Neoproterozoic–Cambrian Tectonics, Global Change and Evolution: A Focus on Southwestern Gondwana. *Precambrian Geology*, 16: 15–28.
- Amaral G., Cordani U.G., Kawashita K., Reynolds J.H. 1966. Potassium-Argon Dates of Basaltic from Southern Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 30:159- 189.
- Babinski M. 1993. Idades Isocrônicas Pb/Pb e Geoquímica Isotópica de Pb das Rochas Carbonáticas do Grupo Bambuí, na Porção Sul da Bacia do São Francisco. *Tese de*

Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, p133.

- Babinski, M., Van Schmus, W.R., Chemale Jr. F. 1999. Pb-Pb Dating and Pb Isotope Geochemistry Neoproterozoic Carbonates Rocks from São Francisco Basin, Brazil: Implications for the Mobility Isotopes during Tectonism and Metamorphism. *Chemical Geology*, 160: 175-199.
- Babinski, M., Trindade, R., Alvarenga, J., Boggiani, P., Liu D., Santos, R. 2006. Geocronological Constrains on the Neoproterozoic Glaciations in Brazil. *Resumo*, p19.
- Babinski, M., Vieira, L.C., Trindade, R.I.F. 2007. Direct Dating of the Sete Lagoas Cap Carbonate (Bambui Group, Brazil) and Implications for the Neoproterozoic Glacial Events. *Terra Nova*, 19: 401-406.
- Babinski, M., Fanning, C.M., Trindade, R.I.F., Boggiani, P.C., 2008. U-Pb SHRIMP Ages From the Neoproterozoic Southern Paraguay Belt: Constraining the Depositional Age and Sediment Provenance of Glaciogenic Deposits. In: 4th SHRIMP Workshop, *Abstract Volume, Saint Petersburg*, pp. 19–21.
- Bailey, T.R. 2000. Dissolution Methods for Strontium Isotope Stratigraphy: Whole Rock Analysis. *Chemical Geology*, 167: 313-319.
- Baker P.A., Gieskes J.M., Elderfield H. 1982. Diagenesis of Carbonates in Deep-Sea Sediments: Evidence from Sr/Ca Ratios and Interstitial Dissolved Sr²⁺ data. *Journal of Sedimentology and Petrology*, 52: 71–82.
- Bandeira Jr, J.; Nogueira, A.C.R.; Petri, S.; Riccomini, C.; Trindade, R.I.F.; Sial, A.N.; Hidalgo, R.L. 2007. Depósitos Litorâneos Neoproterozóicos do Grupo Alto Paraguai no Sudoeste do Cráton Amazônico, Região de Mirassol d'Oeste, Mato Grosso. *Revista Brasileira de Geociências*. 37(2): 596 – 606.
- Bandeira, J., McGee, B., Nogueira, A.F.C., Collins, A.S., Trindade, R. 2012. Sedimentological and Provenance Response to Cambrian Closure of the Clymene Ocean: The Upper Alto Paraguai Group, Paraguai Belt. Brazil. *Gondwana Research*, 21: 323-340.
- Banner J.L. 2004. Radiogenic Isotopes: Systematics and Applications to Earth Surface Processes and Chemical Stratigraphy. *Earth-Science Reviews*, 65: 141-194.
- Bolhar, R. Hofmann, A. Woodhead, J. 2002. Pb- and Nd-Isotope Systematics of Stromatolitic Limestones from the 2.7 Ga Ngezi Group of the Belingwe Greenstone Belt: Constraints on Timing of Deposition and Provenance. *Precambrian Research*, 114 (3/4): 277–294.

- Bordalo, A.O., Moura, C.A.V., Scheller, T. 2007. Determinação da Composição Isotópica de Estrôncio em Águas Naturais: Exemplos de sua Aplicação em Águas Subsuperficiais da Zona Costeira na Região Bragantina-PA. *Quimica Nova*, Vol. 30, No. 4: 821-827.
- Burke, W., Denison, R., Hetherington, E., Koepnik, R., Nelson, M., Omo, J. 1982. Variations of Sea Water $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Throughout Phanerozoic Shales. *Geology*, 10: 516–519.
- Caxito, F. de A., Halverson G.P., Uhlein A., Stevenson R., Dias T. G., Uhlein G. J. 2012. Marinoan Glaciation in East Central Brazil. *Precambrian Research*, 200- 203: 38– 58.
- Chen, J. H; Edwards, R. L., Wasserburg, G. J. 1986 “ ^{238}U , ^{234}Th and ^{232}Th in Seawater”, *Earth Planetary Sciences Letters*, 80 (3/4), 241.
- Choquette, P. W., L. C. Pray. 1970. Geologic Nomenclature and Classification of Porosity in Sedimentary Carbonates. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 54: 207 – 250.
- Cingolani, C.A., Kawashita, K., Naipauer, M., Varela,R., Chemale Jr, F. 2004. Sr Isotopic Composition and Pb-Pb Age of Neoproterozoic Lower Paleozoic Carbonate Sequences at Salinas Hill and Pie de Palo Range, Western Argentina. *IV South American Symposium on Isotope Geology*, p4.
- Condon, D., Zhu, M., Bowring, S.A., Wang, W., Yang, A., Jin, Y. 2005. U-Pb ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. *Science*, 308: 95–98.
- Cordani U.G., Sato K. 1999. Crustal Evolution of the South American Platform, Based on Nd Isotopic Systematics on Granitoid Rocks. *Episodes*, 22(3):167-173.
- Corsetti, F.A., Lorentz N.J., Pruss, S.B. 2004. Formerly-Aragonite Seafloor Fans from Neoproterozoic Strata, Death Valley and Southeastern Idaho, United States: Implications for “Cap Carbonate” Formation and Snowball Earth. *In: Jenkins G., McMenamin M., Sohl L. (eds.) The Extreme Proterozoic: Geology, Geochemistry, and Climate. American Geophysical Union Geophysical Monograph Series*, 146: 33 44.
- Corsetti, F.A.; Kidder, D.L.; Marenko, P.J. 2006. Trends in Oolite Dolomitization Across the Neoproterozoic – Cambrian Boundary: A Case Study from Death Valley, California. *Sedimentary Geology*. 16 p.
- Denison, R.E. Koepnick, R.B. Fletcher, A. Howell, M.W. Calaway, W.S. 1994. Criteria for the Retention of the Original Seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Ancient Shelf Limestones. *Chemical Geology*, 112: 131-143.
- Derry, L.A.; Kaufman, A.J., Jacobson, S.B. 1992. Sedimentary Cycling and Environmental Change in the Late Proterozoic: Evidence from Stable and Radiogenic Isotopes.

- Geochimica Cosmochimica Acta*, 56: 1317-1329.
- Dunham, R.J. 1962. Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Texture. In: HAM, W.E. (Ed.). Classification of Carbonate Rocks. *Am. Association of Petrological Geology*, p108 – 121.
- Dunn, P.R., Thomson, B.P., Rankama, K. 1971. Late Pre-Cambrian Glaciation in Australia as a Stratigraphic Boundary: *Nature*, 231: 498–50.
- Embry, A.F., Klovan, J. E. 1971. A late Devonian Reef Tract on Northeastern Banks Island, N.W.T. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 19: 730 – 781.
- Fairchild, I.J, Kennedy, M.J. 2007. Neoproterozoic Glaciations in the Earth Systems. *Journal of the Geochemical Society*, 164: 895-921.
- Faure G. 1986. Principles of Isotope Geology. 2nd edition. *John Wiley*, New York, 589p.
- Folling, P. G. Zartman R. E., Frimmel H. E. 2000. A Novel Approach to Double-Spike Pb–Pb Dating of Carbonate Rocks; Examples from Neoproterozoic Sequences in Southern Africa, *Chemical Geology*, 171 (1/2): 97–122.
- Font, E., Nédélec, A., Trindade, R.I.F., Moreau, C. 2010. Fast or Slow Melting of Marinoan Snowball Earth? The Cap Dolostone Record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 295: 215-225.
- Folk, R. L. 1962. Spectral Subdivision of Limestone Types. In: W. E. Ham (Ed.). Classification of Carbonate Rocks - a symposium. Tulsa, OK: *American Association of Petroleum Geologists*, p. 62 – 84.
- Gorokhov, I. M., Semikhatov, M. A., Baskakov, A. V. 1995. “Sr Isotopic Composition in Riphean, Vendian and Lower Cambrian Carbonates from Siberia,” *Stratigrafiya Geologicheskaya Korrelyatsiya*, 1: 3–33. *Stratigraphy Geology Correlation*, 1: 1–31.
- Grotzinger, J.P., James, N.P. 2000. Precambrian Carbonates: Evolution of Understanding. *Society for Sedimentary Geology– SEPM*, v. 67, (Special publication).
- Halverson, G.P. Maloof, A.C., Hoffman, P.F. 2004. The Marinoan Glaciations (Neoproterozoic) in Northeast Svalbard. *Basin Research*, 16: 297 – 324.
- Halverson, G.P., 2006. A Neoproterozoic chronology. In: Xiao, S., Kaufman, A.J. (Eds.), Neoproterozoic Geobiology and Paleobiology. *Springer*, pp. 231–271.
- Halverson G.P., Dudás F.O., Maloof A.C., Bowring S.A. 2007. Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of Neoproterozoic seawater, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 256: 103–129.

- Halverson, G.P., Wade, B.P., Hurtgen, M.T., Barovich, K.M., 2010. Neoproterozoic chemostratigraphy. *Precambrian Research*, 182: 337–350.
- Halverson, G.P., Shields-Zhou, G. 2011. Chemostratigraphy and the Neoproterozoic Glaciations. In: Arnaud, E., Halverson, G.P., Shields-Zhou, G. (Eds.), *The Geological Record of Neoproterozoic Glaciations. Memoir 36. Geological Society of London*, pp. 541-546.
- Hasui Y, Haralyi, N.L.E., Costa, J.B.S. 1992. Megaestruturação Pré-Cambriana do território brasileiro baseada em dados geofísicos e geológicos. *Revista Brasileira de Geociências*, 12: 7-31.
- Hoffman, P.F., Hawkins, D.P., Isachsen, C.E., Bowring, S.A. 1996. Precise U-Pb Zircon Ages for Early Damaran Magmatism in the Summas Mountains and Welwitschia Inlier, Northern Damara Belt, Namibia: *Communications of the Geological Survey of Namibia*, 11: 47–52.
- Hofman, P.F. 1998. Neoproterozoic Snowball Earth. *Science*, 281: 1342 – 1346.
- Hoffman, P.F., Kaufman, A.J., Halverson, G.P., Schrag, D.P. 1998. Comings and Goings of Global Glaciations on a Neoproterozoic Tropical Platform in Namibia. *GSA Today*, 8: 1-9.
- Hofman, P.F., Schrag, D.P. 2002. The Snowball Earth Hypothesis; Testing the limits of global changes. *Terra Nova*, 14 (3): 129-155.
- Hoffmann, K.H., Condon, D.J., Bowring, S.A., Crowley, J.L. 2004. A U-Pb zircon Date from the Neoproterozoic Ghaub Formation, Namibia: Constraints on Marinoan glaciation. *Geology*, 32: 817–820.
- Hurtgen, M., Halverson, G., Arthur, M., Hoffman, P. 2006. Sulfur Cycling in the Aftermath of a Neoproterozoic (Marinoan) Snowball Glaciation: Evidence for a Syn-Glacial Sulfidic Deep Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 245: 551–570.
- Hyde W.T., Crowley T.J., Baum S.K., Peltier W.R. 2000. Neoproterozoic “Snowball Earth” Simulations with a Coupled Climate/Ice-Sheet Model. *Nature*, 405: 425-429.
- Jacobsen, S.B., Kaufman, A.J., 1999. The Sr, C and O isotopic Evolution of Neoproterozoic Seawater. *Chemical Geology*, 161: 37–57.
- Jahn, B.M., 1988. Pb-Pb dating of young marbles from Taiwan. *Nature*, 332 : 429-432.
- Jahn, B.M., Cuvelier, H. 1994. Pb-Pb and U-Pb Geochronology of Carbonate Rocks: Na Assessment,” *Chemical Geology*, 115(1/2): 125–151.

- James, N.P., Narbonne, G.M., Kyser, T.K. 2001. Late Neoproterozoic Cap Carbonates: Mackenzie Mountains, Northwestern Canada: Precipitation and Global Glacial Meltdown: *Canadian Journal of Earth Sciences*, 38: 1229 – 1262.
- Jones C.E., Jenkyns H.C., Coe A.L., Hesselbo S.P. 1994. Strontium Isotopic Variations in Jurassic and Cretaceous Seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 3061–3074.
- Kasemann, S., Hawkesworth, C., Prave, A., Fallick, A., Pearson, P. 2005. Boron and Calcium Isotope Composition in Neoproterozoic Carbonate Rocks from Namibia: Evidence for Extreme Environmental Change. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 231: 73–86.
- Kaufman, A.J.; Jacobson, S.B., Knoll, A.H. 1993. The Vendian Record of Sr and C Isotopic Variation in Seawater: Implications for Tectonic and Paleoclimate. *Earth and Planetary Sciences Letter*, 120: 409-430.
- Kaufman, A.J., Knoll, A.H. 1995. Neoproterozoic Variations in the C – Isotope Composition of Seawater: Stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research*, 49: 301 - 327.
- Kaurova, O.K, Ovchinnikova, G.V, Gorokhov, I.M. 2010. U-Th-Pb Systematics of Precambrian Carbonate Rocks: Dating of the Formation and Transformation of Carbonate Sediments. *Stratigrafiya Geologicheskaya Korrelyatsiya*, 18-3:27-44.
- Kennedy, M.J. 1996. Stratigraphy, Sedimentology and Isotopic Geochemistry of Australian Neoproterozoic Postglacial Cap Dolostones: Deglaciation, $\delta^{13}\text{C}$ Excursions, and Carbonate Precipitation. *Journal of Sedimentology Research*, 66: 1050-1064.
- Kennedy, Christie-Blick, N. Sohl, L.E. 2001. Are Proterozoic Cap Carbonates and Isotopic Excursions a Record of Gas Hydrate Destabilization Following Earth's Coldest Intervals? *Geology*, 29: 443 – 446.
- Kirschvink, J.L. 1992. Late Proterozoic Low Latitude Glaciation: The snowball earth. In: Schopf J.W., Klein C. (eds.) *The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study*. Cambridge, *Cambridge University Press*. p. 51-52.
- Knoll, A. H. 2000. Preservation of Depositional $\delta^{13}\text{C}$ Signatures in Proterozoic Dolostones: Geochemical Constraints on Seawater Chemistry and Early Diagenesis. In: Grotzinger, J.P., James, N.P (Eds.). *Carbonate Sedimentation and Diagenesis in the Evolving Precambrian world*. SEPM, p.345-360 (Special Publication, 67).
- Knoll, A. H. 2004. A New Period for the Geologic Time Scale. *Science*, 305: 621- 622,
- Krymsky, R.S, Macambira, M. J.B., Lafon, J.M., Estumano G. S. 2007. Uranium-lead Dating

- Method at the Pará-Iso Isotope Geology laboratory, UFPA, Belém – Brazil. *Academia Brasileira de Ciências, Resume*, 79(1): 115-128.
- Kuznetsov, A.B., Ovchinnikova, G.V., Semikhatov, M.A., Gorokhov, I.M., Kaurova, O.K., Trupenin, M.T., Vasil'eva, I.M., Gorokhovskii, B.M., Maslov, A.V. 2008. The Sr Isotope Characterization and Pb-Pb Ages of Carbonates Rocks from The Satka Formation, The Lower Riphean Burzyan Group of The Southern Urals. *Stratigrafiya Geologicheskaya Korrelyatsiya*, 16-2: 16–34.
- Kuznetsov, A.B., Melezhik, V.A., Gorokhov, I.M., Melnikov, N.N., Konstantinova, G.V., Kutuyavin, E.P., Turchenko, T.L. 2010. Sr Isotopic Composition of Paleoproterozoic ¹³C-rich Carbonates, SE Fennoscandian Shield. *Precambrian Research*, 182(4): 300-312.
- Kuznetsov, A.B., Ovchinnikova, G.V., Gorokhov, I.M., Letnikova, E.F., Kaurova, O.K., Konstantinova, G.V. 2011. Age Constraints on the Neoproterozoic Baikal Group from Combined Sr Isotopes and Pb-Pb dating of Carbonates from the Baikal type section, Southeastern Siberia. *Journal of Asian Earth Sciences*, 182(4): 300-312.
- Lima, O.N.B. 2011. Estratigrafia Isotópica e Evolução Sedimentar do Grupo Bambuí na borda Ocidental do Cráton do São Francisco: Implicação Tectônica e Paleoambiental. *PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília*, 114 p.
- Lorentz N.J., Corsetti F.A., Link P.K. 2004. Seafloor Precipitates and C-Isotope Stratigraphy from the Neoproterozoic Scout Mountain Member of the Pocatello Formation, Southeast Idaho: Implications for Neoproterozoic Earth System Behavior. *Precambrian Research*, 130: 57-70.
- Ludwig, K.R. 2004. User's manual for ISOPLOT/EX: a Geochronological Toolkit for Microsoft Excel (version 3.1). Berkeley Geochronology Center. *Special Publication*, v. 4, 71 p.
- Maciel, P. 1959. Tilito Cambriano (?) no Estado de Mato Grosso. *Bol. Sociedade Brasileira de Geologia*, 8: 31 – 39.
- Melezhik, V., Gorokhov, I., Kuznetsov, A., Fallick, A. 2001. Chemostratigraphy of Neoproterozoic Carbonates: Implications for 'Blind Dating'. *Terra Nova*, 13: 1–11.
- Moorbath, S., Taylor, P.N., Orpen, J.L., Treloar, P., Wilson, J.F. 1987. First Direct Radiometric Dating of Archean Stromatolite Limestone. *Nature*, 326: 865- 867.
- Nogueira, A.C.R., Riccomini C., Sial A.N., Moura C.A.V., Fairchild T.R. 2003. Soft-Sediment Deformation at the base of the Neoproterozoic Puga cap Carbonate (South-

- Western Amazon Craton, Brazil): Confirmation of Rapid Icehouse to Greenhouse Transition in Snowball Earth. *Geology*, 31: 613-616.
- Nogueira, A.C.R., Riccomini C. 2006. O Grupo Araras (Neoproterozóico) Na Parte Norte da Faixa Paraguai e Sul do Cráton Amazônico, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 36: 623-640.
- Nogueira, A.C.R., Riccomini C., Sial A.N., Moura C.A.V., Trindade R.I.F., Fairchild T.R. 2007. Carbon and Strontium Isotope Fluctuations and Paleoceanographic Changes in the Late Neoproterozoic Araras Carbonate Platform, Southern Amazon Craton, Brazil. *Chemical Geology*, 237:168-190.
- Ovchinnikova, G. V., Semikhatov, M. A., Vasileva, I. M. 2001. Pb–Pb Age of Limestones of the Middle Riphean Malga Formation, the Uchur-Maya Region of East Siberia. *Stratigrafiya Geologicheskaya Korrelyatsiya* 6–16. *Stratigraphy Geology Correlation*, 6: 527–540.
- Patterson, C.C., 1956. Age of the Meteorites and the Earth. *Geochimica e Cosmochimica Acta*, 10: 230-237.
- Paula-Santos, G.M., Figueiredo, M. F., Babinski, M. 2010. Isotopic Anomalies (C, O and Sr) Recorded in Ediacaran Carbonates from the Guia Formation, Northern Paraguay Belt, Brazil. *VII SSAGI South American Symposium on Isotope Geology*. Brasília, p4.
- Richter, F.M., DePaolo, D.J. 1987. “Numerical Models for Diagenesis and the Neogene Sr Isotopic Evolution of Seawater from DSDP Site 590B”. *Earth of Planet Sciences Letter*, 83: (1/4)-27.
- Rieu, R. A. 2006. Neoproterozoic Glacially Influenced Basin Margin Succession and ‘Atypical’ Cap Carbonate Associated with Bedrock Palaeovalleys, Mirbat area, southern Oman. *Basin Research*, 18: 471 – 496.
- Shields, G., 2005. Neoproterozoic Cap Carbonates: a Critical Appraisal of Existing Models and the Plumeworld Hypothesis. *Terra Nova*, 17: 299–310.
- Rosholt, J.N.; Zartman, RE.; Nkomo, I.T., 1973. Lead Isotope Systematic and Uranium Depletion in the Granite Mountains, Wyoming. *Geological Society American Bulletin*, 84: 989- 1002.
- Sanjofre, P., Ader, M., Trindade, R.I.F., Elie, M., Cartiguy, P., Nogueira, A.C.R. 2010. A Carbon Isotope Challenge to the Snowball Earth. *Nature*, 478: 93–96.
- Sibley, D. F.; Gregg, J. M. 1987. Classification of Dolomite Rock Textures. *Journal of*

- Sedimentary Petrology*, 57: 967 – 975.
- Soares J., Nogueira A. 2008 Depósitos Carbonáticos de Tangará da Serra (MT): uma Nova Ocorrência de Capa Carbonática Neoproterozóica no Sul do Cráton Amazônico. *Revista Brasileira de Geociências*, 38: 716 – 730.
- Tatsumoto, M., Knight, R.J., Allègre, C.J. 1973. Time Differences in the Formation of Meteorites as Determined from the Ratio of Lead-207 to lead-206. *Science*, 180: 1279-1283.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M. 1985. The Continental Crust; its Composition and Evolution. Oxford, *Blackwell*, 312 p.
- Taylor, P. N, Kalsbeek, F. 1990. Dating of Metamorphism of Precambrian Marbles: Examples from Proterozoic Mobile Belts in Greenland, *Chemical Geology*, 86: 1- 21.
- Trindade, R.I.F., Macouin, M. 2007. Paleolatitude of Glacial Deposits and Paleogeographic Neoproterozoic Ice Ages. External Geophysics, Climate and Environment *Glaciology*, 339: 200-211.
- Trompette, R. 2000. Gondwana Evolution; Its Assembly at Around 600 Ma. *Academia de Sciences de Paris, Sciences de la Terre et des planètes/Earth and Planetary Sciences*, 330: 305-315.
- Williams, G.E., Gostin, V.A., McKirdy, D.M., Preiss, W.V. 2008. The Elatina glaciation, late Cryogenian (Marinoan Epoch), South Australia: Sedimentary facies and paleoenvironments. *Precambrian Research*. 163: 307-331.
- Wright, V.P. A. 1992. Revised classification of limestones. *Sedimentary Geology*, 76: 177 – 185.
- Xiao, S., Bao, H., Wang, H., Kaufman, A.L., Zhou, C., Li, G., Yuan, X., Ling, H. 2004. The Neoproterozoic Quruqtagh Group in Eastern Chinese Tianshan: Evidence for a post-Marinoan Glaciation. *Precambrian Research*, 130: 1-26.
- Yang, Y.H., Wu, F.Y., Liu, Z.C., Chu, Z.Y., Xie, L.W., Yang, J.H. 2012. Evaluation of Sr Chemical Purification Technique for Natural Geological Samples Using Common Cation-Exchange and Sr-Specific Extraction Chromatographic Resin Prior to MC-ICP-MS or TIMS Measurement. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 27, 516, p7.
- Zartman, R.E., 1974. Lead Isotopic Provinces in the Cordillera of the Western United States and Their Geologic Significance. *Economical Geology*, 69: 792-805.