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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 644

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Sr-Nd-Pb NA CAPA CARBONÁTICA MARINOANA DE TANGARÁ DA SERRA - MT

Dissertação apresentada por:

NAYRA MICHELLY DAS CHAGAS SOUZA
Orientador: Prof. Dr. João Marinho Milhomem Neto (UFPA)

BELÉM – PARÁ
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S719g Souza, Nayra Michelly das Chagas.
Geoquímica isotópica Sr-Nd-Pb na capa carbonática marinoana de Tangará da Serra - MT / Nayra Michelly das Chagas Souza. — 2024.
xiv, 74 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. João Marinho Milhomem Neto
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2024.

1. Capa carbonática. 2. Assinatura isotópica 87Sr/86Sr. 3. Ediacarano. 4. Marinoano. 5. Isótopos Sr-Nd-Pb. I. Título.

CDD 551.701

Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Sr-Nd-Pb NA CAPA CARBONÁTICA MARINOANA DE TANGARÁ DA SERRA - MT

Dissertação apresentada por

NAYRA MICHELLY DAS CHAGAS SOUZA

Como requisito parcial à obtenção de Grau de Mestre em Ciências na Área de GEOLOGIA e Linha de Pesquisa Geocronologia e Geoquímica Isotópica

Data de Aprovação: 25 / 11 / 2023

Banca Examinadora:

Prof. Dr. João Marinho Milhomem Neto
(Orientador – UFPA)

Documento assinado digitalmente
gov.br ALCIDES NOBREGA SIAL
Data: 01/03/2024 10:28:50-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Alcides Nóbrega Sial
(Membro - UFPE)

Prof. Dr. Afonso César Rodrigues Nogueira
(Membro - UFPA)

Aos meus pais Maria de Nazaré e Raimundo Augusto, à minha irmã Nair e ao meu sobrinho João Pedro, que são o meu porto seguro.

AGRADECIMENTOS

Eu agradeço a todos que colaboraram de alguma maneira para que este trabalho fosse realizado, em especial:

- À Universidade Federal do Pará (UFPA) e ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) pela infraestrutura disponibilizada para realização desta pesquisa;

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio à pesquisa através da concessão de bolsa de mestrado;

- Ao Laboratório de Geologia Isotópica da UFPA (Pará-Iso), pela disponibilização da infraestrutura para a realização das análises isotópicas de Sr, Nd e Pb, em especial aos professores e técnicos por toda a ajuda;

- Ao Dr. Rômulo Angélica pelas análises de Difração de Raios-X no laboratório LCM (UFPA);

- Ao Grupo de Análise de Bacias Sedimentares da Amazônia (GSED) do IG/UFPA, particularmente aos professores Afonso Nogueira, pelo apoio prestado através do laboratório petrográfico do grupo de pesquisa, e Joelson Soares, pelas amostras cedidas para uso nesta dissertação, e pela orientação e ajuda para a realização da mesma;

- Ao meu primeiro orientador Prof. Dr. Jean Michel Lafon, por toda orientação acadêmica prestada desde a minha primeira Iniciação Científica até esta Dissertação, e pela infinita paciência durante esses longos anos;

- Ao meu segundo orientador Prof. Dr. João Milhomem, por ter me auxiliado através de grandes contribuições na reta final da minha dissertação e artigo, com empenho e paciência;

- Aos meus pais, Augusto e Nazaré, por toda a dedicação e incentivo que eles me proporcionaram, me ensinando que a educação é o melhor caminho a se seguir;

- À minha irmã e ao meu sobrinho, por sempre estarem presentes na minha vida.

RESUMO

O Neoproterozoico é um período marcado por grandes eventos de mudanças climáticas globais, onde ocorreu a glaciação Marinoana (645 a 635 Ma), na transição do Criogeniano para o Ediacarano. No cenário pós-glacial, capas carbonáticas são encontradas sistematicamente sobre diamictitos tendo sido depositadas imediatamente após esses sedimentos glaciais. As capas carbonáticas existentes em diversas partes do mundo são de grande interesse pois fornecem informações sobre condições paleoambientais e paleoclimáticas para a precipitação de carbonatos, podendo-se chegar à composição da água do mar na época da deposição destes, em períodos de grandes perturbações dos oceanos. Na borda sul do Cráton Amazônico, a Formação Mirassol d'Oeste e a Formação Guia constituem a capa carbonática marinoana do Grupo Araras. Na mina Calcário Tangará (Tangará da Serra – MT), essas formações são compostas de depósitos de dolomita de plataforma moderadamente profunda (Formação Mirassol d'Oeste) cobertos por calcários e folhelhos betuminosos de plataforma profunda saturada de $CaCO_3$ (Formação Guia), que se sobrepõem aos diamictitos da Formação Puga. Foram utilizadas onze amostras localizadas na parte média e superior do perfil (de 45m a 65m), com os métodos de geocronologia Pb-Pb por espectrometria de massa ICP-MS *Neptune*, geoquímica isotópica do Sr por lixiviação sequencial em espectrômetro de massa TIMS *MAT-262*, e geoquímica isotópica Sm-Nd por dissolução total da fase carbonática em espectrômetro de massa ICP-MS *Neptune*. Os dados geocronológicos Pb-Pb para a Formação Guia confirmaram a idade Marinoana para deposição da camada carbonática, com 622 ± 30 Ma, a qual se encontra em conformidade com trabalhos anteriores. Em relação às composições isotópicas de Sr na base de tal Formação, estas forneceram razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0,7071 – 0,7073 nos carbonatos, as quais estão dentre os valores mais baixos encontrados no mundo para capas marinoanas. Para a porção superior da Formação Guia, foram encontrados valores mais elevados (0,70702 ± 00014 a 0,70769 ± 000012; 2σ), os quais se encontram em concordância com a base desta Formação e com outras capas carbonáticas marinoanas ao redor do mundo. Globalmente, este aumento abrupto da composição isotópica de Sr é também observado nas diversas capas carbonáticas marinoanas, variando de 0,7070 a 0,7086. As idades-modelo Nd-T_{DM} apresentaram-se entre 1,85 e 2,54 Ga, com valores de $\varepsilon_{Nd(635Ma)}$ variando de -11,1 a -4,7, porém sem que haja uma tendência crescente ou decrescente. As metodologias auxiliares consistiram na identificação da composição mineralógica, através da petrografia no microscópio óptico para a fase carbonática, da difração de Raios-X para a fase siliciclástica, e da quantificação do material siliciclástico, os quais confirmaram a presença de material terrígeno (quartzo, feldspato e

mica) nos carbonatos da Formação Guia em diferentes proporções nas amostras (de 5,9% a 19,8%). Foram observados também na petrografia alguns aspectos diagenéticos, como dolomitização e substituição dos leques de aragonita por calcita. As variações da composição isotópica de Sr e Nd podem refletir mudança rápida da composição isotópica da água do mar, possivelmente relacionada ao influxo continental, com a incorporação de tais elementos durante a diagênese. As idades-modelo Nd-T_{DM} dos carbonatos da Formação Guia são comparáveis às da crosta continental encontrada em rochas das províncias paleoproterozoicas do Cráton Amazônico, que forma o embasamento do Grupo Araras. Os valores negativos de $\varepsilon_{Nd(635Ma)}$ provavelmente indicam a presença de Nd de material suspenso transportado do continente para a água do mar de onde precipitaram os carbonatos. Assim como para o Sr, as variações aleatórias de Nd-T_{DM} e ε_{Nd} sugerem mudanças importantes e rápidas na contribuição continental para os oceanos pós-marinoanos.

Palavras-chave: capa carbonática; assinatura isotópica $^{87}Sr/^{86}Sr$; Ediacarano; Marinoano; Isótopos Sr-Nd-Pb.

ABSTRACT

In the Neoproterozoic post-glacial scenario, cap carbonates are systematically found over diamictites having been deposited immediately after these glacial sediments. Cap carbonates are wordlwide of great interest as they provide information about paleoenvironmental and paleoclimatic conditions for carbonate precipitation, being able to arrive at the composition of sea water at the time of its deposition, in periods of the ocean great disturbance. On the southern edge of the Amazonian craton, the Mirassol d'Oeste and the Guia formations constitute the Marinoan cap carbonate of the Araras Group. At the Calcário Tangará Quarry (Tangará da Serra – MT), these formations are composed of dolomite deposits from moderately deep platform (Mirassol d'Oeste Formation) covered by limestone and bituminous shales from a $CaCO_3$-saturated deep platform (Guia Formation), which overlay the Puga Formation diamictites. Eleven samples located in the middle and upper part of the profile (from 45m to 65m) were used, with the methodologies of Pb-Pb geochronology by Neptune ICP-MS mass spectrometry, Sr isotopic geochemistry by sequential leaching in a MAT-262 TIMS mass spectrometer, and Sm-Nd isotopic geochemistry by total dissolution of the carbonate phase in a Neptune ICP-MS mass spectrometer. The Pb-Pb geochronological data for the Guia Formation confirmed the Marinoan age for cap carbonate deposition, with 622 ± 30 Ma, which is in agreement with previous works. Regarding the Sr isotopic compositions at the base of such a Formation, these provided an $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of 0.7071–0.7073, which are among the lowest values found in the world for the cap marinoan. For the upper portion of the Guia Formation, higher values were found (0.70702 ± 00014 to 0.70769 ± 000012; 2σ), which are in agreement with the base of this Formation and with other surrounding Marinoan cap carbonate around the world. Globally, this abrupt increase in Sr isotopic composition is also observed in the various Marinoan cap carbonate, ranging from 0.7070 to 0.7120. The Nd-T_{DM} model ages ranged between 1.85 and 2.54 Ga, with $\varepsilon_{Nd(635Ma)}$ values ranging from -11.1 to -4.7, but without an increasing or decreasing trend. The auxiliary methodologies consisted in the identification of the mineralogical composition, through petrography in the optical microscope for the carbonate phase, X-Ray diffraction for the siliciclastic phase, and the quantification of the siliciclastic material, which confirmed the presence of terrigenous material (quartz, feldspar and mica) in the Guia Formation carbonates in different proportions in the samples (from 5.9% to 19.8%). Some diagenetic aspects were also observed in petrography, such as dolomitization and replacement of aragonite fans by calcite. Variations in the isotopic composition of Sr and Nd may reflect a rapid change in the isotopic composition of seawater,

possibly related to continental influx, with the incorporation of such elements during diagenesis. The Nd-T_{DM} model ages of the Guia Formation carbonates are comparable to those of the continental crust found in rocks from the Paleoproterozoic provinces of the Amazonian Craton, which forms the basement of the Araras Group. The negative values of $\varepsilon_{Nd(635Ma)}$ probably indicate the presence of Nd from suspended material transported from continental to seawater from which the carbonates precipitated. As for Sr, the random variations of Nd-T_{DM} ages and ε_{Nd} values suggest important and rapid changes in the continental contribution to the post-Marinoan oceans.

Keywords: cap carbonate; isotope signature $^{87}Sr/^{86}Sr$; Ediacaran; Marinoan; Sr-Nd-Pb isotopes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Mapa de localização da área de estudo. A) Mapa da região de Tangará da Serra no contexto geotectônico. B) Mapa geológico simplificado da região de estudo, evidenciando a Mina Calcário Tangará, sendo o Grupo Araras sobreposto discordantemente pelo Grupo Alto Paraguai no Ediacarano, ocorrendo posteriormente a formação do Basalto Tapirapuã no Jurássico. Fonte: adaptado de Soares & Nogueira (2008). 5

Figura 2- Litoestratigrafia e principais eventos geológicos dos depósitos neoproterozoicos-cambrianos no sul do Cráton Amazônico e no norte da Faixa Paraguai; Fonte: adaptado de Nogueira *et al*. (2019). 9

Figura 3- Seções da capa carbonática tipo em Tangará da Serra e Mirassol d'Oeste, com a correlação dos dados faciológicos e de isótopos de δ^{13} C e δ^{18} O; Fonte: adaptado de Romero *et al*. (2013). 11

Figura 4- Isótopo de carbono e quimiostratigrafia e litostratigrafia $^{87}Sr/^{86}Sr$ do Grupo Araras no Craton Sul da Amazônia; Fonte: modificado de Nogueira *et al*. (2019). 12

Figura 5- Compilação das diversas propostas de curvas de evolução da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ de carbonatos marinhos durante o Neoproterozoico e início do Cambriano; Fonte: Melezhik *et al.* (2001). 15

Figura 6- Perfil estratigráfico com o posicionamento das amostras coletadas na região de Tangará da Serra. 21

Figura 7- Espectrômetros de massa utilizados nas análises de Sr, Nd e Pb, localizados no Laboratório Pará-Íso. A) Espectrômetro de massa por termo-ionização (TIMS); B) Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). 27

Figure 1- Studied area location. A) Geotectonic context. B) Simplified geological map of the Tangará da Serra region, with the Calcário Tangará Quarry. C) Stratigraphic chart of lithostratigraphic units that occurred in the Tangará da Serra region. Ages based on (*) Marzoli *et al.* (1999) $^{40}Ar/^{39}Ar$ method, (**) Bandeira *et al.* (2012)-detrital zircon U-Pb maximum depositional age, (***) Romero *et al.* (2013)-carbonate Pb-Pb dating e (****) Babinski *et al*. (2006)-carbonate Pb-Pb dating. Source: adapted from Soares & Nogueira (2008). ……..... 34

Figure 2- Stratigraphic section of the Guia Formation at the Calcário Tangará Quarry with the location of the samples along the section..... 37

Figure 3- Characteristics of the carbonates from the Guia Formation at the Calcário Tangará Quarry. (A) Terrigenous grains interspersed with microcrystalline calcite, indicated by yellow arrows. (B) Microfacies mudstone (red arrow) and cementstone(yellow arrow). (C) Microfacies cementstone, characterized by the crystal fans of calcite (red arrows). (D) Terrigenous grains: quartz (yellow arrow) and mica (red arrow). 40

Figure 4- Diagenetic features of the carbonates of the Guia Formation: (A) replacement of aragonite by sparry calcite in the crystal fans, indicated by different colors after dyeing; (B) stylolite and dissolution seams (yellow arrows); (C) stylolite (yellow arrows) accompanied by terrigenous grains (red arrows), and (D) Microfractures filled by microsparry calcite (red arrow). 41

Figure 5- Mineralogical composition of carbonates: (A) crust of micro-sparry calcite (red arrows) and iron oxide (blue arrow); (B) K-feldspar crystals with corroded edges; (C) mica with lamellar structure (blue arrow); and (D) quartz grains with different shapes and aggregates (yellow arrows).....42

Figure 6- X-ray diffractograms for the eleven analyzed samples grouped and individual (X-ray diffraction was not performed on the CT3-11 sample).....43

Figure 7- $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ diagram for the limestone of the cap carbonate of Tangará da Serra. The samples analyzed by Romero *et al*. (2013) are in green. In blue are the results of the total dissolution of the three samples TS-080, TS-107, and TS-121 (this work). 45

Figure 8- Variation of Sr isotopic composition and percentage of terrigenous grains in the samples along the section of the Guia Formation at Calcário Tangará Quarry. Sr isotopic data from Romero *et al.* (2013) are also reported. 52

Figure 9- Compilation of Sr isotopic data from Halverson *et al*. (2007, 2010), Shields *et al*. (2005), Nogueira *et al*. (2007), Melezhik *et al.* (2001) and unpublished data from Milhomem Neto (2012), in the Guia (red dots; this work), Serra do Quilombo (blue dots) and Nobres (green dots) formations. Modified from Halverson *et al.* (2010)..54

Figure 10- Compilation of data from the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio to the end of Cryogenian - beginning of Ediacaran around the world; Source: (1) This work, (2) Romero *et al*. (2013), (3) Caxito *et al*. (2021), (4) Halverson *et al*. (2007) and (5) Bold *et al.* (2016).....55

Figure 11- Variation of $\varepsilon_{Nd(635Ma)}$, T_{DM} age and percentage of terrigenous grains in the samples along the section of the Guia Formation at Calcário Tangará Quarry. 58

Figure 12- Compilation of Sr and Nd isotopic compositions in seawater along the Neoproterozoic and Phanerozoic. The mean value of ƐNd seawater at 622 Ma is represented in orange and was found similar to those of the samples of this work. Modified from Condie & Aster (2013). 59

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....iv

AGRADECIMENTOS.....v

RESUMO.....vi

ABSTRACT.....viii

LISTA DE ILUSTRAÇÕES......x

1 INTRODUÇÃO.....1

1.1 PROBLEMÁTICA.....2

1.2 OBJETIVOS.....4

1.3 LOCALIZAÇÃO.....5

1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....5

2 CONTEXTO GEOLÓGICO DAS CAPAS CARBONÁTICAS.....6

2.1 LITOESTRATIGRAFIA.....6

2.2 DADOS ISOTÓPICOS ANTERIORES.....9

3 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Sr-Nd E GEOCRONOLOGIA Pb-Pb EM ROCHAS CARBONÁTICAS......14

3.1 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO Sr.....14

3.2 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO Nd.....16

3.3 GEOCRONOLOGIA Pb-Pb EM CARBONATOS.....18

4 MATERIAIS E MÉTODOS.....20

4.1 IDENTIFICAÇÃO MINERALÓGICA.....21

4.1.1 Petrografia.....21

4.1.2 Difração de Raios-X (DRX) e quantificação do material siliciclástico......22

4.2 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA E GEOCRONOLOGIA.....23

4.2.1 Assinatura isotópica do Sr.....23

4.2.2 Assinatura isotópica de Nd.....24

4.2.3 Análise geocronológica Pb-Pb.....24

4.2.4 Análises isotópicas de Sr, Nd e Pb por espectrometria de massa (TIMS e ICP-MS).....25

5 CONTINENTAL CONTRIBUTION TO THE MARINOAN CAP CARBONATE OF TANGARÁ DA SERRA – MT, BRAZIL: FURTHER EVIDENCE FROM Sr-Nd-Pb ISOTOPE GEOCHEMISTRY.....29

5.1 INTRODUCTION.....30

5.2 GEOLOGICAL CONTEXT.....33

5.3 SAMPLING AND ANALYTICAL PROCEDURES 35
5.4 RESULTS 39
5.4.1 Microfacies 39
5.4.2 Diagenetic features 40
5.4.3 Siliciclastic component: Identification and quantification 41
5.4.4 Pb-Pb geochronology 44
5.4.5 Sr isotopic results 45
5.4.6 Nd isotopic results 48
5.5 DISCUSSION 48
5.5.1 Lead-Lead dating 49
5.5.2 Sr isotopic evidence of continental contribution 49
5.5.2.1 Intra-sample variations of Sr isotopic signature 49
5.5.2.2 Sr isotopic variation in the samples along the section 50
5.5.2.3 Comparison with Marinoan cap carbonates worldwide 53
5.5.3 Nd isotopic signature 56
5.6 CONCLUSIONS 60
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS 67
REFERÊNCIAS 69

1 INTRODUÇÃO

O Neoproterozoico é marcado por importantes episódios glaciais relacionados com mudanças paleoclimáticas e paleogeográficas ocorrentes no planeta. Os eventos glaciais mais severos deste período foram as glaciações Esturtiana (717 a 659 Ma) e Marinoana (645 a 635 Ma), imediatamente seguido por condições de *greenhouse* em um ambiente atmosférico de CO_2 ainda incerto (baixo ou alto) (Sansjofre *et al.* 2014, Hoffman *et al.* 2017, e referências nele contidas). Este ambiente promoveu a deposição de camadas carbonáticas pós-glaciais, denominadas capas carbonáticas, as quais foram depositadas sistematicamente sobre diamictitos após as glaciações ocorridas no Neoproterozoico, relacionadas à hipótese de *Snowball Earth* (Kirschvink 1992, Hoffman *et al*. 1998a, Hoffman & Schrag 2002). As capas carbonáticas Marinoanas são constituídas por dolomitos rosados e calcários cinza, que compartilham características típicas como estruturas *tube-like*, estromatólitos gigantes, *megaripples* e leques de cristal. Variações importantes de $^{87}Sr/^{86}Sr$ foram observadas em todo o mundo para a capa carbonática Marinoana de 0,7072 a > 0,7080 (Halverson *et al.* 2007, Bold *et al*. 2016, Verdel *et al.* 2018).

As mudanças globais que provocaram a formação da capa dolomítica Marinoana e seu ambiente deposicional ainda são amplamente discutidos. Dentre os modelos propostos, destacam-se o *plumeworld* (Shields 2005, Yang *et al.* 2017) e os de intemperismo alcalino (Hoffman *et al.* 2017, Higgins & Schrag 2003). No primeiro modelo, a capa dolomítica teria se formado em um ambiente de água doce fornecido pelo *plumeworld*, no qual o oceano estava bem estratificado entre uma parte inferior salina e fria e uma parte superior fresca e quente. Neste último modelo, os calcários Marinoanos foram formados em um oceano misto (água de degelo + água salina), que foi altamente acidificado pelo intemperismo de plataformas carbonáticas expostas, gerando uma supersaturação de CaCO3 na água de degelo.

No Brasil, as capas carbonáticas marinoanas são descritas no craton São Francisco e no cinturão Sergipano, com o grupo Bambuí e Vaza Barris/Miaba, respectivamente (Sial *et al.* 2010, Caxito *et al.* 2012, Alvarenga *et al*. 2014, Paula-Santos *et al*. 2017). A capa carbonática do Grupo Araras surge no sudoeste do Cráton Amazônico, próximo aos grabens Pimenta Bueno e Colorado em Rondônia, e ao longo da fronteira do Cráton Sul Amazônico com a bacia intracratônica Criogeniano-Cambriana (Nogueira *et al*. 2019). Este assunto tem despertado grande interesse, pois as capas carbonáticas registram grandes eventos de mudanças climáticas com grandes consequências para a

evolução da vida na Terra. Além disso, elas fornecem informações acerca das condições ambientais e climáticas para a precipitação de carbonatos, podendo-se chegar à composição da água do mar na época da deposição destes, em períodos de grandes perturbações dos oceanos.

A capa carbonática do Grupo Araras consiste nas formações Mirassol d'Oeste e Guia (Nogueira *et al*. 2007, Soares & Nogueira 2008), as quais ocorrem nos municípios de Mirassol d'Oeste e Tangará da Serra, Estado do Mato Grosso, sendo esta última a área a ser estudada neste trabalho. A estratigrafia da capa carbonática da região de Tangará da Serra foi apresentada por Soares & Nogueira (2008) e atualizada por Soares *et al*. (2020). Estudos geocronológicos da Formação Guia apresentados por Nogueira *et al*. (2007) e Alvarenga *et al.* (2008), relataram uma variação da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0,7074-0,7080 e 0,7074-0,7078, respectivamente, comparáveis aos encontrados nas capas carbonáticas em outras partes do mundo. Romero *et al.* (2013) encontrou razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ mais restritas entre 0,7071 e 0,7073 para a Formação Guia em Tangará da Serra. Porém, estes dados precisam ser consolidados, pois o trabalho de Romero *et al*. (2013) obteve dados da porção mediana e basal do perfil da mina Tangará, restando o topo do perfil. Assim, pode-se refinar a determinação da idade de formação da capa carbonática, através de novos dados isotópicos que irão complementar os dados obtidos anteriormente, para melhor entender os efeitos do influxo continental e do material terrígeno sobre a composição isotópica de Sr dos carbonatos. O projeto deste trabalho tratou de obter novos dados isotópicos de Sr, que auxiliados pelos dados isotópicos de Nd, pela petrografia em lâminas polidas, pela análise mineralógica por difração de raios-X, possam consolidar o conhecimento das unidades carbonáticas desta região. Além disso, o trabalho também buscou complementar os dados geocronológicos de Pb obtidos por Romero *et al*. (2013), chegando a uma idade mais precisa.

1.1 PROBLEMÁTICA

Os primeiros estudos isotópicos e geocronológicos realizados na capa carbonática do Grupo Araras por Alvarenga *et al*. (2008) e Nogueira *et al*. (2007) mostraram variações importantes da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ ocorridas nas formações Mirassol d'Oeste (0,7074-0,7113) e Guia (0,7076-0,7112). Variações significativas foram também identificadas na base e na porção intermediária da Formação Guia, na região de Tangará da Serra, por Romero *et al*. (2013) (0,7070-0,7073), e no trabalho de conclusão de curso de Souza (2016) (0,7070- 0,7076), respectivamente. Ao redor do mundo, variações da

razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ de carbonatos pós-marinoanos são também encontradas na Namíbia (Fm. Maieberg: 0,7072-0,7081; Halverson *et al*. 2007), na Mongólia (Fm. Taishir: 0,7070-0,7074 e Fm. Ol: 0,7076-0,7078; Bold *et al*. 2016), e no Canadá (Fm. Hayhook: 0,7071-0,7072; Halverson *et al*. 2007). Essas variações ocorrem, portanto, em escala global e podem refletir mudança rápida da composição isotópica da água do mar, possivelmente relacionada à contribuição continental, que pode influenciar na assinatura isotópica primária de Sr. Estas variações locais e globais dificultam a elaboração da curva de evolução isotópica de Sr das águas oceânicas nesse período crítico do final do Neoproterozoico.

A problemática dessas variações é a contribuição continental, que pode influenciar a assinatura isotópica primária de Sr no momento de sua precipitação a partir das águas oceânicas. Uma destas contribuições está presente nos minerais terrígenos que fazem parte da composição mineralógica das rochas carbonáticas (principalmente mica, feldspato e argilominerais) e que podem alterar a composição isotópica primária devido ao fato de possuir teor elevado de Rb e gerar ^{87}Sr radiogênico, alterando a composição isotópica de Sr dos carbonatos precipitados. Outra possível contribuição continental é o Sr radiogênico dissolvido nas águas de rio, que pode ter sido levado para os oceanos durante o degelo e incorporado pelos carbonatos no momento de sua precipitação.

A assinatura isotópica de Nd pode ser usada como ferramenta complementar para a assinatura isotópica de Sr, distinguindo uma fonte continental de uma fonte de oceano aberto. Além disso, as variações nos carbonatos podem retratar uma contribuição continental, produzindo variações na química da água do mar, como ocorre durante os períodos de degelo após as grandes glaciações (Banner 2004). Isto ocorre devido à rápida incorporação do Neodímio originário de rios nos sedimentos marinhos (DePaolo 1988).

Sabe-se que o tempo de residência do Nd na água do mar é curto (em torno de 300 anos) e por isso, o valor da razão $^{143}Nd/^{144}Nd$ na água do mar apresenta grandes variações. Assim, a composição isotópica de Nd nos oceanos não é constante, mas varia dependendo das idades e das taxas de Sm/Nd das fontes continentais, e das bacias oceânicas a partir do qual elas são derivadas (Faure & Mensing 2005). Segundo Piepgras & Wasseburg (1980), a concentração de Nd na água do mar é de 2 a 3×10^{-12} g/g, e o nível de variações esperadas na abundância de ^{143}Nd corresponde a uma diferença de apenas 106 átomos por grama de água do mar. A taxa de $^{143}Nd/^{144}Nd$ da

água do mar varia de 0,511936 a 0,512077 no Oceano Atlântico, e de 0,512442 a 0,512530 no Oceano Pacífico.

Os isótopos de Pb auxiliam na determinação direta das idades deposicionais das rochas carbonáticas antigas, pois este método isocrônico não é afetado pela perda de urânio durante os processos de intemperismo recentes (Kuznetzov *et al*. 2011). No entanto, a datação pelo método Pb-Pb representa mais a idade da diagênese do que da precipitação dos carbonatos. Porém, como a diagênese ocorre logo depois da precipitação, os dois eventos acabam se confundindo devido ao erro elevado observado geralmente no cálculo de uma idade isocrônica (várias dezenas de milhões de anos). Para a datação de carbonatos, o método Pb-Pb esbarra em algumas dificuldades, por possuir um curto tempo de residência nos oceanos (menos que 50 anos) e não apresentar composição isotópica constante em todo os oceanos. Sendo assim, as relações isotópicas de Pb em bacias marítimas individuais geralmente refletem a heterogeneidade das fontes de Pb na proveniência (Kaurova *et al*. 2010). Além disso, a concentração de Pb na água do mar é muito baixa (em torno de 3×10^{-3} ppb), em parte porque é absorvida por minerais de argila e outras partículas de sedimentos e em parte porque o Pb coprecipita com carbonatos e fosfatos de Ca (Faure & Mensing 2005).

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal investigar as variações geoquímicas do Sr e resgatar as assinaturas isotópicas primárias das rochas carbonáticas após a glaciação Marinoana, além de avaliar os efeitos da contribuição continental para a água do mar em tais eventos.

Como objetivos específicos, o trabalho visa (1) consolidar a identificação das variações da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ ao longo do perfil da mina Calcário Tangará, verificando se há um padrão para tais variações; (2) verificar se a assinatura isotópica do Nd pode evidenciar possíveis contribuições continentais durante a precipitação dos carbonatos; (3) contribuir para elaboração da curva de evolução do Sr dos oceanos para o início do Ediacarano; (4) verificar a variação de material terrígeno ao longo do perfil estudado, com o auxílio da mineralogia, e (5) contribuir com dados geocronológicos de Pb para refinar a idade da Formação Guia.

1.3 LOCALIZAÇÃO

A área de estudo localiza-se na região de Tangará da Serra, no Estado do Mato Grosso, no Centro-Oeste do Brasil. As amostras foram coletadas na mina Calcário Tangará, situada a 20 km da cidade de Tangará da Serra, a 140 km da cidade de Mirassol d'Oeste e distante de 240 km a noroeste da capital Cuiabá (Figura 1). Os depósitos de carbonato da plataforma do Grupo Araras expostos no sul do Cráton Amazônico possuem mais de 700 m de espessura, sendo cerca de 15 m da Formação Mirassol d'Oeste e 200 m da Formação Guia. Na mina Calcário Tangará afloram apenas as formações Mirassol d'Oeste e Guia, com cerca 6 m e 55 m de espessura, respectivamente. Para este trabalho foram utilizadas amostras pertencentes à Formação Guia, que constitui a base do Grupo Araras.

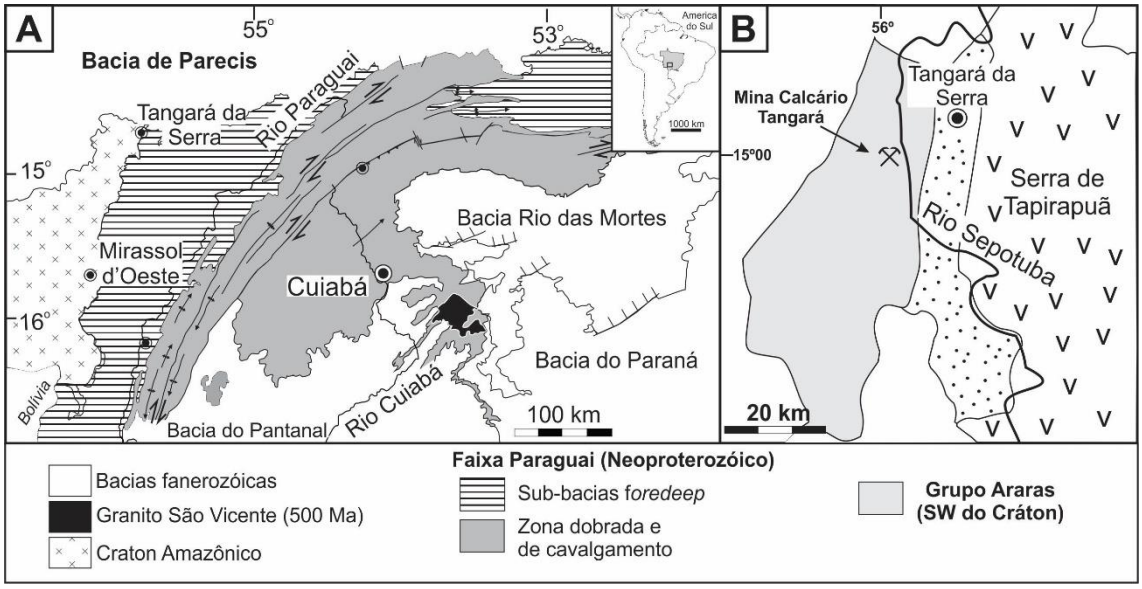


Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo. A) Mapa da região de Tangará da Serra no contexto geotectônico. B) Mapa geológico simplificado da região de estudo, evidenciando a Mina Calcário Tangará, sendo o Grupo Araras sobreposto discordantemente pelo Grupo Alto Paraguai no Ediacarano, ocorrendo posteriormente a formação do Basalto Tapirapuã no Jurássico. Fonte: adaptado de Soares & Nogueira (2008).

1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação está organizada em seis capítulos. O primeiro capítulo consiste em uma parte introdutória. Os segundo e terceiro capítulos contextualizam o trabalho, primeiramente com uma descrição detalhada do contexto geológico das capas carbonáticas (capítulo 2), e posteriormente com uma explanação da geoquímica isotópica Sr-Nd e geocronologia Pb-Pb em rochas carbonáticas (capítulo 3). O quarto capítulo faz uma apresentação dos materiais e métodos utilizados. O quinto capítulo apresenta os resultados e interpretações em formato de artigo submetido em revista científica. E por fim, as conclusões são apresentadas no sexto e último capítulo.

2 CONTEXTO GEOLÓGICO DAS CAPAS CARBONÁTICAS

2.1 LITOESTRATIGRAFIA

A área de estudo está localizada na borda sul do Cráton Amazônico na transição com a Faixa Paraguai. O Cráton Amazônico é uma entidade geotectônica que teve comportamento estável a partir do Neoproterozoico (Hasui *et al*. 2012, Brito Neves & Fuck 2013), sendo considerada a maior região cratônica da América do Sul. Esta região cobre uma área de aproximadamente 4,3 x 10^6 km², localizada a norte da Plataforma Sul-Americana e circundada a leste, sul e sudoeste por faixas móveis neoproterozoicas. A Faixa Paraguai representa um extenso orógeno neoproterozoico resultante da convergência e colisão de três blocos continentais: a oeste a Amazônia, a leste São Francisco-Congo e ao sul Paraná ou Rio de la Plata (Almeida 1984). Foi nessa área, na região central do Brasil, que eventos deposicionais seguindo uma das glaciações neoproterozoicas levou à precipitação de espessas plataformas carbonáticas do Grupo Araras (Nogueira *et al*. 2007). No Brasil, registros desta capa carbonática ocorrem no Cráton Amazônico, nas regiões de Espigão d'Oeste, Chupinguaia, Mirassol d'Oeste e Tangará da Serra, e na Faixa Paraguai, na região de Paranatinga. Na mina Calcário Tangará, afloram apenas as Formações Mirassol d'Oeste e Formação Guia, representando a capa carbonática do Grupo Araras, que foram descritas detalhadamente por Soares & Nogueira (2008).

O Grupo Araras está sobreposto discordantemente pelos depósitos siliciclásticos do Grupo Alto Paraguai que incluem as formações Raizama, Sepotuba e Diamantino (Bandeira *et al*. 2007, Nogueira & Riccomini 2006). Segundo Nogueira *et al*. (2019), os depósitos carbonáticos da plataforma do Grupo Araras possuem mais de 700 m de espessura em toda sua área de ocorrência, sobrepondo-se aos diamictitos glaciais da Formação Puga. Nogueira & Riccomini (2006) dividiram o Grupo Araras em quatro formações, da base para o topo: Mirassol d'Oeste, Guia, Serra do Quilombo e Nobres (Figura 2).

A Formação Mirassol d'Oeste exibe espessura de até 20 m na região de Mirassol d'Oeste (onde a sucessão é mais completa) (Nogueira *et al*. 2019), sendo constituída por dolomito fino (*dolomudstone*) e dolomito com pelóides (*dolomudstone* com pelóides) de coloração rosada, dispostos em camadas lateralmente contínuas por dezenas de metros (Nogueira & Riccomini 2006). Na região de Mirassol d'Oeste, a formação é composta por dolomicrito, aparecendo laminações estromatolíticas na base. A parte superior desta formação apresenta *megaripples*, além de micro e macro peloides, tanto na região de

Tangará da Serra quanto na região de Mirassol d'Oeste (Sansjofre *et al*. 2014). Na base da unidade o dolomito fino rosado sobrepõe-se diretamente ao diamictito maciço, correspondente à Formação Puga. O contato entre ambas as unidades é brusco, lateralmente irregular e ondulado, relacionado ao desenvolvimento de estruturas de sobrecarga no dolomito fino. O contato brusco da capa carbonática com o diamictito glacial indica mudança das condições glaciais (*icehouse*) para as de efeito estufa (*greenhouse*), de acordo com a hipótese de *Snowball Earth* (Hoffman *et al*. 1998). Segundo Sansjofre *et al*. (2014), a Formação Mirassol d´Oeste é interpretada como tendo sido formada em plataforma rasa a moderadamente profunda (porção inferior) e plataforma rasa influenciada por onda (porção superior).

A Formação Guia apresenta espessura total de 200 m (somando-se as espessuras de onde ocorre), sendo a sua base formada por pelitos vermelhos com até 10 cm de espessura, recobertos por calcários finos (*mudstones* calcíferos), cinzentos a pretos e betuminosos, que formam camadas de 10 a 20 cm de espessura, com partições de lâminas de folhelho, formando uma sucessão de dezenas de metros, lateralmente contínuas por centenas de metros (Nogueira & Riccomini 2006). Apresenta também *cementstones* com leques de cristais de calcita (pseudomorfos de aragonita) e laminação plana. Grãos terrígenos (quartzo, feldspato, mica e minerais pesados), subarredondados, de tamanho silte a areia fina, ocorrem disseminados ou concentrados na base das camadas, localmente constituindo acamamento gradacional (Nogueira & Riccomini 2006). Esta configuração sugere que a deposição foi simultânea ou anterior à formação dos cristais (Sansjofre *et al*. 2014). O contato entre as formações de Mirassol d'Oeste e Guia é marcado por um intervalo rico em material siliciclástico de 5 a 15 cm de espessura (Sansjofre *et al*. 2014). A Formação Guia é associada a ambiente de plataforma profunda supersaturada em $CaCO_3$ (Nogueira *et al*. 2007, Sansjofre *et al*. 2014), e a base da formação provavelmente representa uma superfície diacrônica (transgressiva) (Sansjofre *et al*. 2014).

A Formação Serra do Quilombo, com espessura total de 100 m nas regiões de Cáceres e Nobres, é composta predominantemente por brechas com cimento dolomíticos e/ou com matriz intercaladas com dolomitos finos e dolomitos arenosos com estratificação cruzada *hummocky* (Soares & Nogueira 2008). Ela é interpretada como depósitos carbonáticos marinhos de plataforma profunda à moderadamente rasa (rampas externa e média) e de face litorânea influenciada por tempestades (rampa interna), compondo uma sucessão de raseamento ascendente (*shallowing upward*),

progradante, relacionada a um trato de sistema de mar alto, em um contexto de rampa carbonática homoclinal (Milhomem Neto *et al*. 2013). A zona de contato entre as formações Guia e Serra do Quilombo é marcada por intenso fraturamento nos dolomitos e calcários finos associados com brechas cimentadas por dolomita (Nogueira & Riccomini 2006).

A Formação Nobres representa o topo do Grupo Araras, possuindo cerca de 200 m de espessura na região de Cáceres (Rudnitzki *et al*. 2016). Ela está exposta em cortes de estradas e pedreiras ao norte da Faixa Paraguai e caracteriza-se por ciclos ascendentes em escala métrica (Rudnitzki *et al*. 2016). A formação consiste em dolomita, dolomita arenosa, microbialitos, sílex e arenito interpretados como depósitos de maré baixa (Nogueira *et al*. 2007, Rudnitzki *et al*. 2016). O contato com a Formação Serra do Quilombo é irregular e marcado pela ocorrência de brechas e arenitos com clastos tabulares de micrito e gretas de contração (Nogueira & Riccomini 2006). Este contato brechado é interpretado como uma mudança de fácies dos depósitos plataformais marinhos abertos da Serra do Quilombo para a plataforma restrita de carbonato com registro de ciclos peritidais da Formação Nobres (Rudnitzki *et al*. 2016). Os carbonatos são sobrepostos discordantemente pelas rochas siliciclásticas do Grupo Alto Paraguai (Soares & Nogueira 2008).

A análise de fácies sugere que o ambiente deposicional do Grupo Araras variou de plataforma carbonática moderadamente profunda a rasa, influenciada por eventos de supersaturação em $CaCO_3$, sísmicos e de tempestades (Formações Mirassol d'Oeste, Guia e Serra do Quilombo), a plataforma carbonática rasa caracterizada por ambientes de *sabkha* e planície de maré (Formação Nobres) (Nogueira & Riccomini 2006).

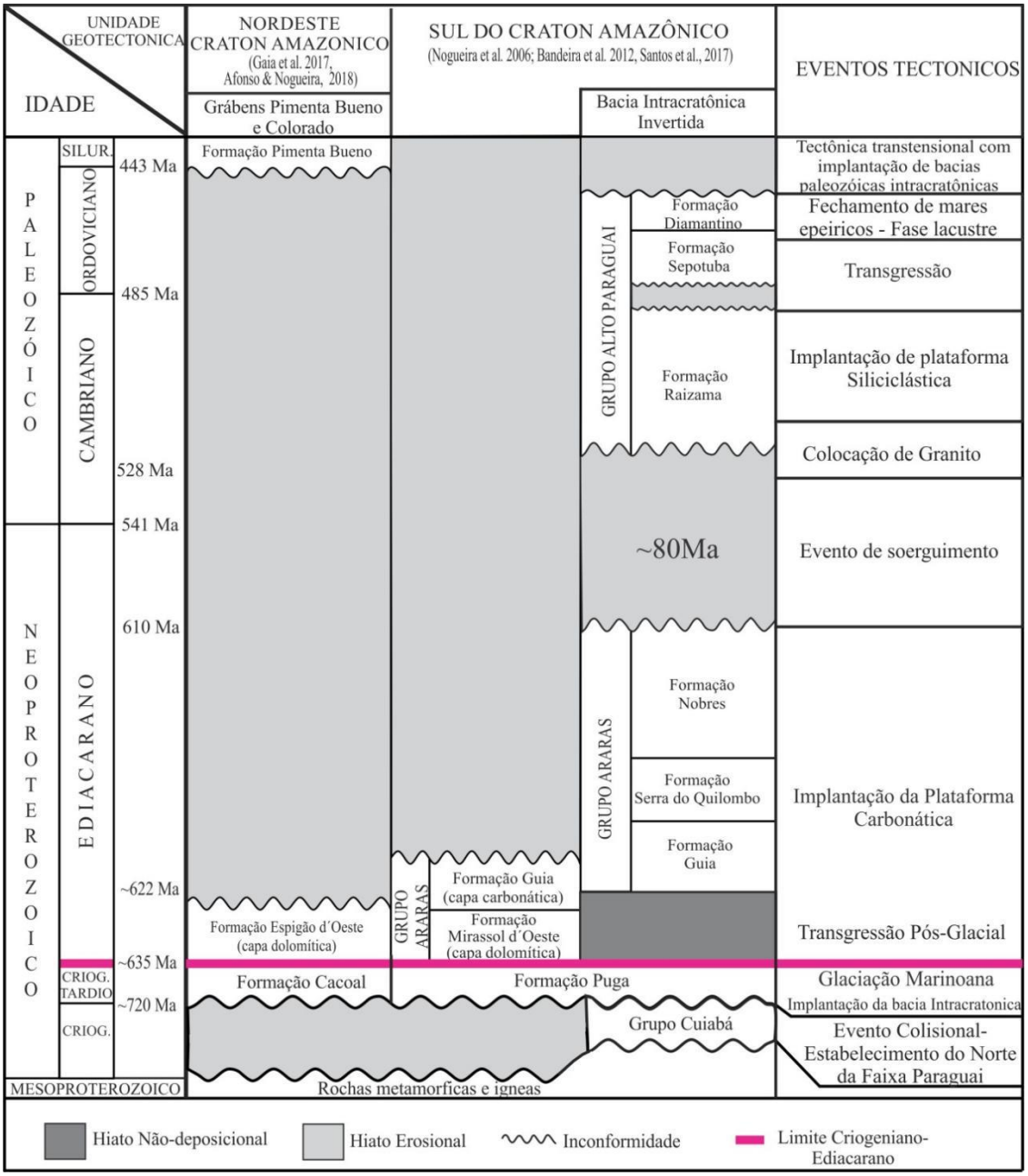


Figura 2 - Litoestratigrafia e principais eventos geológicos dos depósitos neoproterozoicos-cambrianos no sul do Cráton Amazônico e no norte da Faixa Paraguai; Fonte: adaptado de Nogueira *et al.* (2019).

2.2 DADOS ISOTÓPICOS ANTERIORES

Um conjunto de dados isotópicos de carbono e oxigênio, assim como de estrôncio (razão $^{87}Sr/^{86}Sr$) e idades Pb-Pb, foram publicados por diversos autores para a capa carbonática do Grupo Araras. Dados de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ foram obtidos na região de Mirassol d'Oeste por Alvarenga *et al*. (2008), e na região de Tangará da Serra por Soares & Nogueira (2008). Na região de Mirassol d'Oeste, os valores de $\delta^{13}C$ apresentaram-se fortemente negativos, ficando entre -10,5‰ e -4,1‰ para a Formação Mirassol d'Oeste, e entre -5,4‰ e -2,7‰ para a Formação Guia. Já os resultados de

$\delta^{18}O$ apresentam valores de –10,0‰ a –2,0‰ e de –6,0‰ a –1,3‰ para as formações Mirassol d´Oeste e Guia, respectivamente (Alvarenga *et al*. 2008). Resultados similares foram também obtidos para a base da Formação Guia na porção norte da Faixa Paraguai, no setor de Nobres, com valores de $\delta^{13}C$ no intervalo de -4.53 a -3.55 ‰ (Paula-Santos *et al*. 2010).

Na região de Tangará da Serra, Soares & Nogueira (2008) obtiveram valores de $\delta^{13}C$ variando de -7,0‰ a-4,0‰ para a capa carbonática, enquanto foram encontrados resultados $\delta^{18}O$ entre -8,1‰ e –1,5‰ (dados não publicados). De acordo com Jacobsen & Kaufman (1999), se uma amostra apresentar $\delta^{18}O$> -10‰ seu sinal isotópico de C é considerado um registro do valor marinho primário, o que acontece na capa carbonática do Grupo Araras. Os valores negativos do $\delta^{18}O$ podem estar relacionados ao tipo de ambiente em que tais carbonatos foram depositados, identificando ambientes restritos. Porém, a presença de fluidos durante a diagênese, dolomitização ou metamorfismo de rochas carbonáticas leva a um decréscimo nos valores de $\delta^{18}O$ destes litotipos (Banner & Hanson 1990). Já os valores negativos do $\delta^{13}C$podem estar relacionados com a baixa bioprodutividade fotossintética (Paula-Santos 2012), decorrentes da mudança climática após a glaciação Marinoana.

A similaridade dos dados isotópicos de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ entre as capas carbonáticas das regiões de Mirassol d'Oeste e Tangará da Serra consolida as correlações estabelecidas entre elas (Figura 3). A curva de $\delta^{13}C$ do Grupo Araras mostra o mesmo padrão que outras sequências da capa carbonática Marinoana no mundo, isto é, noroeste do Canadá, Namíbia, China, Omã e Austrália (Nogueira *et al*. 2019). Segundo Hoffman *et al*. (1998), os dados negativos de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ são características de capas carbonáticas da última glaciação do Criogeniano e que foram datadas em torno de 635 Ma.

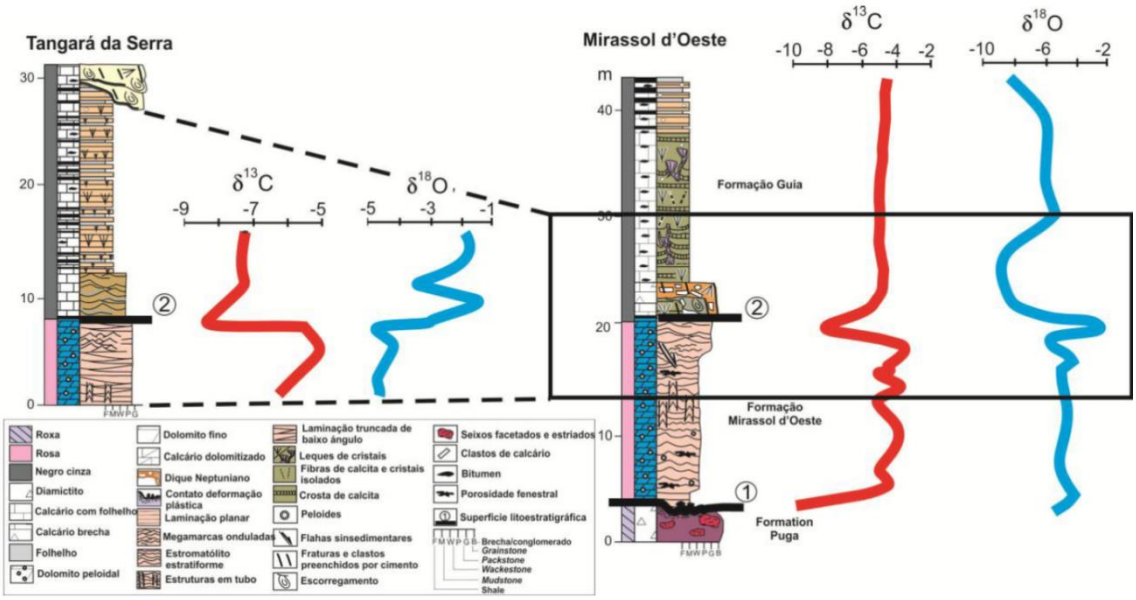


Figura 3 - Seções da capa carbonática tipo em Tangará da Serra e Mirassol d'Oeste, com a correlação dos dados faciológicos e de isótopos de δ^{13} C e δ^{18} O; Fonte: adaptado de Romero *et al.* (2013).

Razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$ entre 0,7071 e 0,7073 foram determinadas por Romero *et al*. (2013) para a base da Formação Guia na região de Tangará da Serra, e consideradas como retratando a assinatura primária do Sr das águas oceânicas no início do Ediacarano no sul do Craton Amazônico. Esses valores são significativamente inferiores aos obtidos anteriormente por Alvarenga *et al*. (2008) e por Nogueira *et al*. (2007), que determinaram um intervalo da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ entre 0,7074 e 0,7113 para a Formação Mirassol d'Oeste e entre 0,7076 e 0,7112 para a Formação Guia. Essa grande diferença para valores de $^{87}Sr/^{86}Sr$ levanta a questão de uma possível contribuição de material terrígeno que pode dificultar a identificação da assinatura primária do Sr dos carbonatos. Essa hipótese pode se justificar pelo modo de dissolução diferente utilizado pelos diversos autores. Tanto Nogueira *et al*. (2007) quanto Alvarenga *et al*. (2008) utilizaram um ácido forte (ácido clorídrico - HCl) para a dissolução dos carbonatos, o qual pode também ter removido parcialmente Sr mais radiogênico proveniente dos minerais siliciclásticos. Por sua vez, Romero *et al*. (2013) utilizaram um ácido fraco (ácido acético - CH_3COOH) na dissolução dos carbonatos.

Dados isotópicos obtidos por Milhomem Neto (2012) para a Formação Serra do Quilombo, mostram valores de $^{87}Sr/^{86}Sr$ crescentes da base em direção ao topo, variando de 0,7077 (topo da Formação Guia) até 0,7083 (topo da Formação Serra do Quilombo). Esta tendência crescente da razão isotópica de Sr foi interpretada como o registro do aumento do influxo continental num cenário já completamente desprovido da influência glacial (*Snowball/slushball Earth hypothesis*). Assinaturas isotópicas de Sr

apontam idades Ediacaranas, entre 560 e 580 Ma, para a deposição da Formação Serra do Quilombo, quando comparadas a curva de evolução da razão isotópica de Sr dos carbonatos no Neoproterozoico (Milhomem Neto 2012).

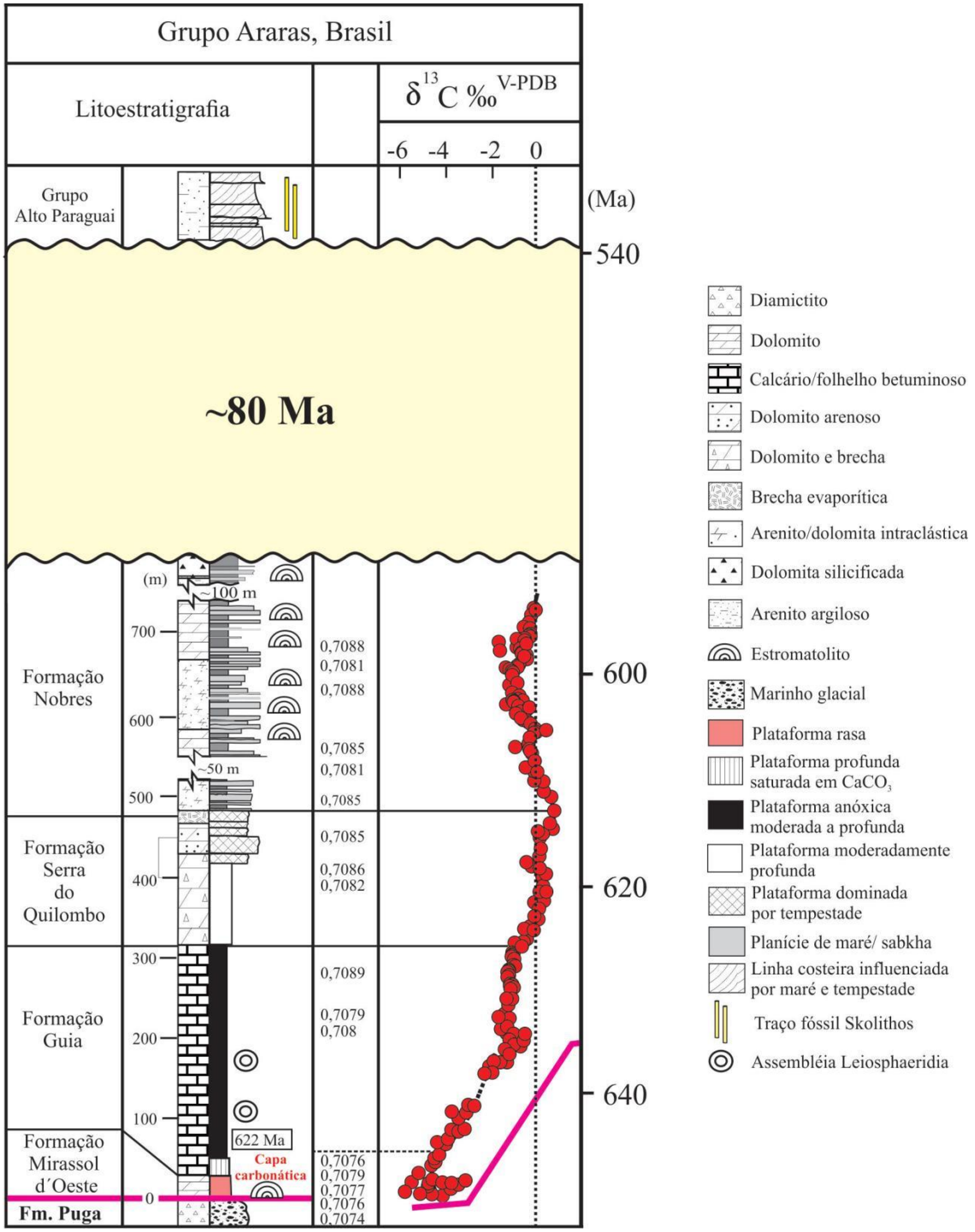


Figura 4 - Isótopos de carbono e quimiostratigrafia e litostratigrafia $^{87}Sr/^{86}Sr$ do Grupo Araras no Craton Sul da Amazônia; Fonte: modificado de Nogueira *et al.* (2019).

As idades disponíveis para a camada carbonática do Grupo Araras (622-627 Ma, rocha total Pb-Pb; Babinski *et al*. 2006, Romero *et al*. 2013) concordam com a idade U-Pb de 635,2 ± 0,6 Ma e 632,5 ± 0,5 Ma obtidos em zircões de níveis vulcaniclásticos em

diamictitos da Formação Doushantuo, na China, que forneceram uma referência radiométrica precisa para a glaciação Marinoana (Condon *et al*. 2005). Prave *et al.* (2016) também relataram idades U-Pb muito precisas de 639,3 ± 0,3 Ma e 635,2 ± 0,6 Ma em zircão de leitos de cinzas vulcânicas da Formação Ghaub na Namíbia. A compilação dos dados geocronológicos disponíveis classificou a glaciação Marinoana entre 649,9 e 634,7 Ma em diferentes locais do mundo (Hoffman *et al.* 2017).

3 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Sr-Nd E GEOCRONOLOGIA Pb-Pb EM ROCHAS CARBONÁTICAS.

3.1 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO Sr

Durante a precipitação dos carbonatos, o Sr dissolvido na água do mar no momento da precipitação se aloja na estrutura dos carbonatos de cálcio (aragonita ou calcita). Sendo assim, os carbonatos têm sido as principais fases usadas para o estudo dos isótopos de Sr na água do mar, em parte porque a relativa exclusão do Rb da estrutura cristalina destes minerais teoricamente resulta em um crescimento insignificante de ^{87}Sr nos carbonatos depois da precipitação a partir da água do mar, mantendo assim a composição isotópica $^{87}Sr/^{86}Sr$ na época da precipitação (Banner 2004).

O ^{87}Sr é o único isótopo radiogênico do elemento estrôncio, que possui outros 3 isótopos (^{84}Sr, ^{86}Sr e ^{88}Sr). Ele é produzido pelo decaimento do ^{87}Rb e sua quantificação nas rochas e minerais pode ser feita através da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$. Segundo Li *et al*. (2011), a composição isotópica de Sr serve para dois propósitos em estratigrafia: 1) A razão isotópica de Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr$) de uma amostra pode revelar a sua idade por comparação com a curva global de evolução da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ da água do mar (McArthur *et al*. 2001 *apud* Da Li *et al*. 2011); 2) Conhecendo a idade de uma amostra de carbonato, pode-se usar a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ para distinguir ambientes deposicionais marinhos de terrestres (e.g. Zhao *et al*. 2009).

Os principais determinantes das mudanças seculares no oceano global são variações a longo prazo na proporção de Sr liberado para o oceano a partir do intemperismo dos continentes (que contribuem para $^{87}Sr/^{86}Sr$ radiogênico) *versus* a percolação da água do mar mediante de processos de alteração hidrotermal tais como aqueles que ocorrem nas cadeias meso-oceânicas ($^{87}Sr/^{86}Sr$ mantélico não radiogênico) (Verdel *et al*. 2018). O tempo de residência do Sr na água do mar é longo (em torno de 5×10^6 anos) em comparação com o tempo médio de mistura do oceano (em torno de 1.5×10^3 anos). Por isso o oceano é homogêneo no que se diz respeito à sua composição $^{87}Sr/^{86}Sr$ para um determinado período (Halverson *et al*. 2007), fazendo com que a composição seja a mesma em carbonatos depositados ao mesmo tempo em todos os mares do mundo (Banner 2004). A razão isotópica $^{87}Sr/^{86}Sr$ dos oceanos modernos é de 0,70916, refletindo principalmente em uma combinação de Sr não radiogênico derivado de alteração hidrotermal da crosta oceânica (~0,7035) com uma contribuição

radiogênica a partir do intemperismo continental (~0,7120; Edmond 1992 *apud* Halverson *et al*. 2007).

Diversos autores realizaram estudos isotópicos $^{87}Sr/^{86}Sr$ em carbonatos marinhos ao longo dos anos. Burke *et al*. (1982) foi o primeiro a compilar os dados de Sr e desenvolver uma curva secular para a variação de $^{87}Sr/^{86}Sr$ da água do mar durante o Fanerozoico, baseado em análises de carbonato marinho e rochas evaporíticas, e de fósseis, chamada de "Curva de Burke" (Banner 2004). Mais tarde, Melezhik *et al*. (2001) elaboraram uma curva de evolução do Sr de rochas carbonáticas marinhas para o Neoproterozoico, compilando os dados determinados por diversos autores e as respectivas propostas de curvas de evolução (Figura 5). Na construção dessas curvas, as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ das rochas carbonáticas marinhas representam a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ da água do mar, no momento da precipitação das lamas carbonáticas (Romero 2012).

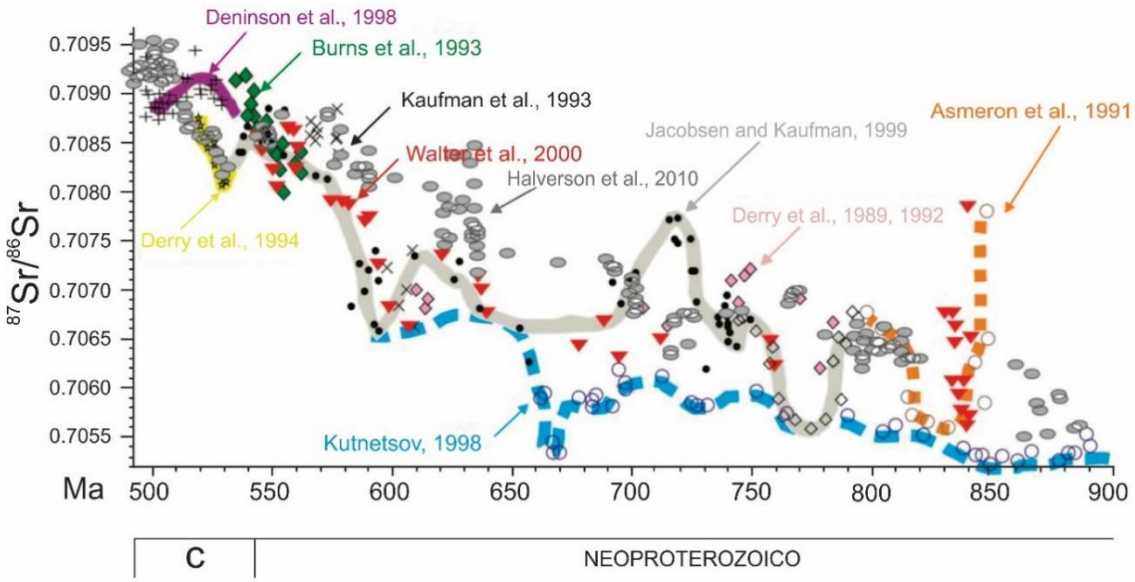


Figura 5 - Compilação das diversas propostas de curvas de evolução da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ de carbonatos marinhos durante o Neoproterozoico e início do Cambriano; Fonte: Melezhik *et al.* (2001).

Ao longo do Neoproterozoico, a composição isotópica de Sr teve um expressivo aumento de 0,7055 para 0,7080 (Li *et al*. 2011). Esse aumento da curva $^{87}Sr/^{86}Sr$ da água do mar durante o Neoproterozoico-Cambriano pode ser explicado por um ou mais de três fatores diferentes: 1) um aumento na razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ ligado a um aumento das rochas continentais submetidas ao intemperismo, 2) uma diminuição na entrada de Sr de proveniência mantélica e/ou na taxa de expansão dos fundos oceânicos; e 3) um aumento reversível nas taxas de intemperismo em todo continente (ou simplesmente nos silicatos) (Shields 2007). Segundo Halverson *et al*. (2007), o aumento constante da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ da água do mar durante o Neoproterozoico correspondeu à ruptura do

supercontinente Rodínia. Este aumento está relacionado com as altas taxas de erosão e influxo de águas continentais para os oceanos (Derry *et al*. 1992, Kaufman *et al*. 1993, Jacobsen & Kaufman 1999, Halverson *et al*. 2007, 2010).

Como reconhecido por Kaufman *et al*. (1993), o período Ediacarano caracteriza-se por um grande aumento de $^{87}Sr/^{86}Sr$, de 0,7072 para 0,7085 no período de 635 Ma até 542 Ma (Halverson *et al*. 2007). Essa variação abrupta é retratada pelas grandes variações de composições isotópicas encontradas em carbonatos em escala global (0,7072-0,7080) para esse período (Romero 2012).

3.2 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO Nd

O Neodímio é um elemento terra-rara (ETR) que ocorre em muitos minerais formadores de rochas silicáticas, fosfáticas e carbonáticas (Faure & Mensing 2005). O isótopo estável ^{143}Nd apresenta variação de abundância em função do decaimento radioativo por emissão de uma partícula alfa a partir do ^{147}Sm.

Segundo Banner (2004), o estudo dos isótopos de Nd em rochas sedimentares tem potencial para construir registros temporais dentro de uma bacia em uma resolução muito maior do que estudos de isótopos de Sr, devido ao curto tempo de residência oceânica do Nd. Talvez a maior desvantagem para os isótopos de Nd, que limita a sua aplicação, é a falta de uma única curva secular de água do mar como a de Sr, que resulta do alto grau de homogeneidade da assinatura isotópica $^{87}Sr/^{86}Sr$ nos oceanos.

A concentração de Nd na água do mar é extremamente baixa, na ordem de 2,58 x 10^{-6} (dados de Hermann 1970), principalmente porque o íon Nd trivalente é fortemente absorvido para as superfícies de partículas coloidais e porque Nd é incorporado nos fosfatos biogênicos. Nos dias de hoje, a composição isotópica de Nd do oceano não é constante, mas varia regionalmente dependendo da entrada de águas dos rios que drenam as rochas da crosta continental (baixo $^{143}Nd/^{144}Nd$) e das rochas vulcânicas derivadas no manto (alto $^{143}Nd/^{144}Nd$) (Faure & Messing 2005).

No sistema Sm-Nd, existem dois modelos plausíveis de evolução isotópica de Nd para o manto, um baseado na evolução dos condritos (CHUR), onde a idade modelo é identificada como T_{CHUR}, e outro baseado no modelo de manto empobrecido (*depleted mantle*) de DePaolo (1981), onde a idade modelo é definida como T_{DM} (Bertotti 2005). O cálculo de uma idade modelo T_{CHUR}, com amostras da crosta originadas a partir do manto empobrecido não fornecem a idade de geração dessa crosta. A idade modelo, nesse caso, deve ser calculada em relação à curva de evolução do manto empobrecido

(DM). Sendo assim, a idade T_{DM} é utilizada para determinar a época em que o protólito crustal de uma rocha se separa do manto (DePaolo 1981). A expressão T_{DM} é expressa por:

$$T_{DM} = \frac{1}{\lambda}\ln\left[\frac{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)^{h}_{rocha} - \left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)^{h}_{DM}}{\left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}\right)^{h}_{rocha} - \left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}\right)^{h}_{DM}} + 1\right] \quad (1)$$

onde: "λ" é a constante de desintegração e igual a $6{,}54\text{x}10^{-12}$ ano^{-1} (Faure & Mensing 2005), "h" são as razões medidas na amostra hoje, e "DM" (*depleted mantle*) se refere às razões do reservatório do manto empobrecido.

Além da determinação da idade de uma rocha, através da metodologia Sm-Nd ainda é possível obter informações acerca da fonte que originou tal rocha, através do cálculo do parâmetro épsilon de Neodímio (ε_{Nd}). O $\varepsilon_{Nd(t)}$ é calculado na idade presumida de formação da rocha, e dessa forma, é preciso descontar o ^{143}Nd radiogênico formado por desintegração de Sm desde a formação do carbonato até hoje. Assim, valores positivos de $\varepsilon_{Nd(t)}$ são indicativos de fontes de origem mantélica, bem como valores negativos de $\varepsilon_{Nd(t)}$ são considerados de fontes de origem crustal. O parâmetro $\varepsilon_{Nd(t)}$ pode ser expresso pela equação:

$$\varepsilon_{Nd(t)} = \frac{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{am(t)} - \left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{CHUR(t)}}{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{CHUR(t)}} \; x\; 10^{4} \quad (2)$$

onde: "t" é a idade calculada.

No caso dos sedimentos, o valor de $\varepsilon_{Nd(t)}$ junto com a idade modelo Nd-T_{DM} são boas técnicas para investigar as fontes de uma bacia sedimentar, pois o Nd-T_{DM} de uma rocha sedimentar é o resultado da mistura de diferentes fontes com suas respectivas idades modelo. Uma aplicação do sistema Sm-Nd para a determinação de proveniência de rochas sedimentares pode ser encontrada no trabalho de Mahiques *et al*. (2008), o qual encontrou fontes Andinas e Brasileiras em sedimentos marinhos da costa Argentina, através de valores de ε_{Nd}. O mesmo princípio se aplica ao trabalho de Medeiros Filho *et al*. (2016), o qual achou fontes Andinas em sedimentos do rio Amazonas. Porém, a interpretação em sedimentos clásticos é um pouco diferente da interpretação em carbonatos, pois os primeiros contêm Nd proveniente dos minerais detríticos enquanto no caso dos carbonatos, o Nd é precipitado a partir da água do mar.

Na água do mar, o Nd não apresenta a mesma homogeneidade que o Sr. Uma estimativa da razão isotópica $^{143}Nd/^{144}Nd$ para a água do mar pode ser dada variando de 0,511936 a 0,512077 no Oceano Atlântico, e de 0,512442 a 0,512530 no Oceano Pacífico (Piepgras & Wasseburg 1980). A mesma heterogeneidade ocorre com os valores de ε_{Nd}. Enquanto que no Oceano Atlântico ε_{Nd} fica em torno de -13.5, o Oceano Pacifico apresenta ε_{Nd} em torno de -4 (Van de Flierdt *et al*. 2016).

3.3 GEOCRONOLOGIA Pb-Pb EM CARBONATOS

O Pb natural possui quatro isótopos: ^{208}Pb, ^{207}Pb, ^{206}Pb e ^{204}Pb, sendo o último o único não radiogênico e considerado o isótopo estável de referência. O ^{208}Pb é formado pelo decaimento do ^{232}Th. O decaimento do ^{238}U resulta na série de urânio, acabando com o isótopo estável ^{206}Pb. O decaimento de ^{235}U dá origem a uma série actínio, que termina com o isótopo estável ^{207}Pb.

Retas isocrônicas em diagramas $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ são construídas a partir da utilização simultânea dos cronômetros ^{238}U-^{206}Pb e ^{235}U-^{207}Pb, isto para rochas cogenéticas. Para determinar a idade da rocha pelo método Pb-Pb, as rochas têm que ter sido geradas ao mesmo tempo, além das amostras terem permanecido em um sistema geoquímico fechado, sem entrada ou saída de U e Pb em adição ao decaimento radioativo. Porém, é difícil que o sistema U-Pb permaneça fechado durante os processos diagenéticos nas rochas sedimentares. Então, é mais provável que a idade obtida pelo método Pb-Pb em carbonatos corresponda a idade da diagênese do que da precipitação dos carbonatos. Isto porque a perda de U e o enriquecimento de Pb, geralmente de composição isotópica distinta, são comuns na calcita durante a diagênese de tal maneira que o sistema U-Pb do carbonato se comporte praticamente como um novo cronômetro (Kaurova *et al*. 2010). Entretanto, mesmo se a idade Pb-Pb se refere mais à diagênese do que à idade de precipitação dos carbonatos, o tempo muito curto entre estes dois eventos faz com que essa idade Pb-Pb corresponda também a idade de cristalização, tendo em vista os erros sempre elevados sobre a idade calculada (± algumas dezenas de Ma).

Segundo Jahn & Cuvellier (1994), a introdução de Urânio nos oceanos pode ser pelas águas continentais ou pela atividade hidrotermal marinha. O teor de Urânio contido na água do mar é de cerca de 3×10^{-9} g/g, e seu longo tempo de residência (≈1 Ma) resulta em nivelar as concentrações deste elemento no volume mundial do oceano (Chen *et al*. 1986). O chumbo vem principalmente à água do mar a partir de duas

fontes: 1) com o escoamento continental e 2) como resultado de atividade hidrotermal no fundo do oceano (Jahn & Cuvellier 1994). O seu teor na água do mar é controlado por adsorção de Pb em argilo-minerais e restos orgânicos, bem como por precipitação de Pb na forma de hidróxido, fosfato e/ou carbonato. Assim, a concentração de Pb nas águas continentais recentes é de cerca de 1×10^{-10} g/g (Kaurova *et al*. 2010). Em relação ao tempo de residência do Pb no oceano, este é curto, não excedendo 50 anos. Já a concentração de Pb nos oceanos é cerca de 0,003 ppb (Faure & Mensing 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras utilizadas neste trabalho são provenientes da Formação Guia da mina Calcário Tangará, coletadas durante uma campanha de campo na região de Tangará da Serra, estado do Mato Grosso, previamente realizada no âmbito da dissertação de Romero (2012) e em colaboração com o Grupo de Pesquisa em Geologia Sedimentar (GSED) do Instituto de Geociências da UFPA. O perfil da mina Tangará possui 65m, e as amostras deste trabalho se localizam na porção superior do perfil (entre 45m e 65m), acima das amostras utilizadas por Romero *et al*. (2013) (entre 30m e 42m). Sendo assim, neste trabalho foram utilizadas doze amostras, da base para o topo: TS-050, TS-056, TS-060, TS-069, TS-073, TS-080, TS-093, TS-107, TS-114, TS-121 e TS-125 (Figura 6), além de uma amostra de Romero *et al*. (2013), denominada CT3-11. A mina Calcário Tangará foi escolhida para este trabalho, pois já foram feitos estudos detalhados no seu perfil, e se tem um grande conhecimento e um bom controle da estratigrafia do perfil (Nogueira & Riccomini 2006, Nogueira *et al*. 2007, Soares & Nogueira 2008, Romero *et al*. 2013).

Os métodos empregados foram distinguidos em dois grupos, de acordo com as suas finalidades:

1) Identificação mineralógica: descrição petrográfica de lâminas delgadas no microscópio ótico, determinação da composição mineralógica da fase siliciclástica por difração de Raios-X e quantificação do material siliciclástico;

2) Geoquímica isotópica e geocronologia: Determinação das assinaturas isotópicas de Sr e Nd, e determinação da idade Pb-Pb.

Os procedimentos analíticos foram realizados em laboratórios do Instituto de Geociências da UFPA. O microscópio petrográfico de luz polarizada (Laboratório de Petrografia do GSED) foi utilizado para a descrição das lâminas de carbonato. Um espectrômetro de difração de raios-X (Laboratório de Caracterização Mineral – LCM) foi utilizado para a identificação dos minerais que compõem a fração siliciclástica. O processamento químico das amostras de carbonatos para a extração de Sr, Nd e Pb foi realizado em salas de química ultra-limpas do Laboratório Pará-Iso. A análise isotópica de Sr foi realizada com um espectrômetro de massa de ionização térmica - TIMS (Laboratório Pará-Iso) e com um espectrômetro de massa por plasma acoplado indutivamente ICP-MS (Laboratório Pará-Iso), este último sendo usado também nas análises isotópicas de Nd e Pb.

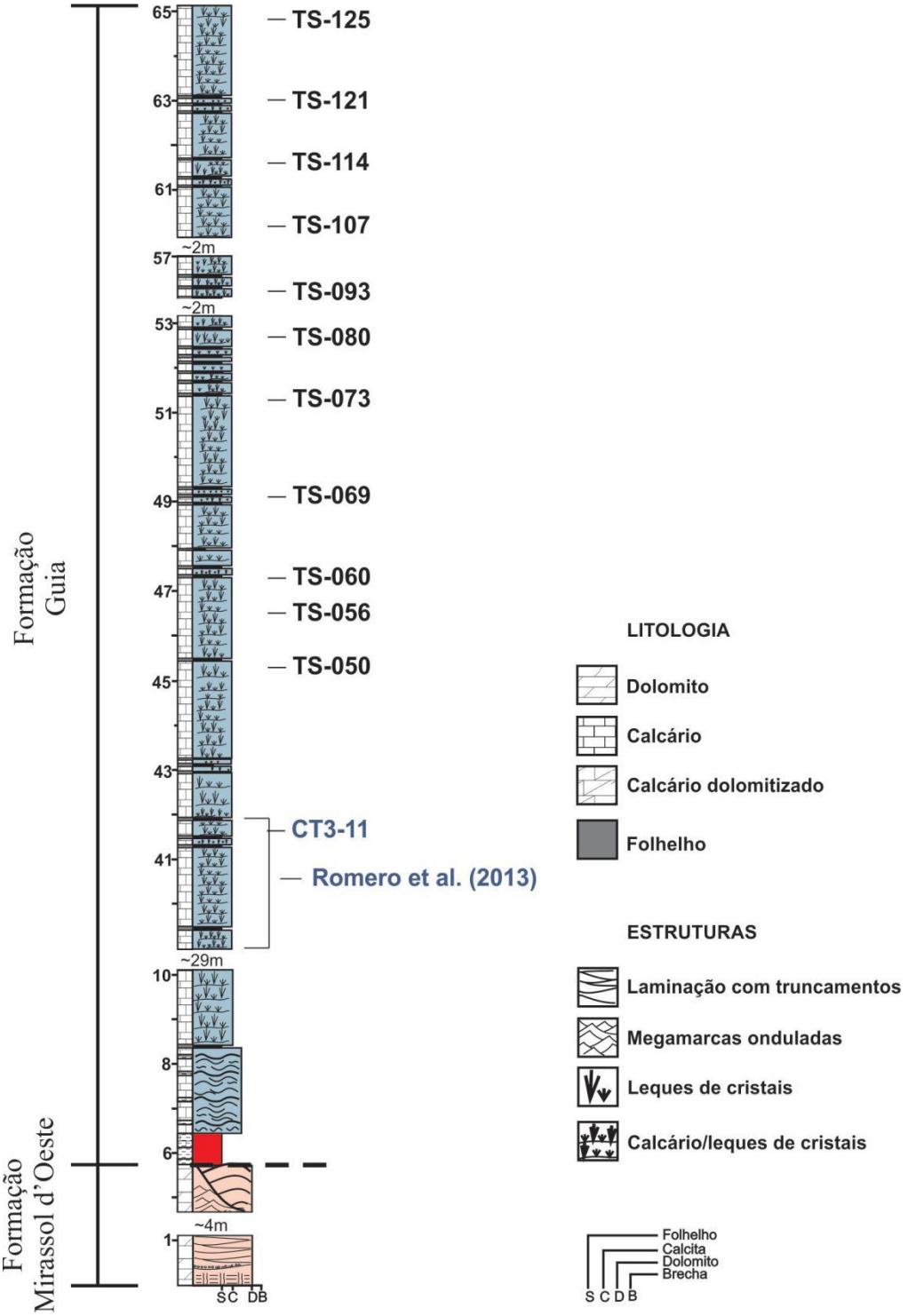


Figura 6 - Perfil estratigráfico com o posicionamento das amostras coletadas na região de Tangará da Serra.

4.1 IDENTIFICAÇÃO MINERALÓGICA

4.1.1 Petrografia

A descrição petrográfica de lâminas delgadas no microscópio ótico foi feita para a identificação dos principais constituintes deposicionais e diagenéticos, bem como para a

classificação de microfácies. Foi realizada também uma quantificação dos constituintes por meio da contagem de 300 grãos por lâmina, a fim de determinar uma estimativa percentual da variação mineralógica ao longo do perfil estratigráfico. O equipamento utilizado para a petrografia foi o microscópio petrográfico *LEICA DM 2700P* com câmera digital acoplada modelo *LEICA*, do GSED - UFPA.

As lâminas utilizadas na descrição petrográfica foram tingidas utilizando um combinado de Alizarina Vermelha S e ferrocianeto de potássio, para distinguir entre calcita e dolomita. A solução 1, com a Alizarina Vermelha S, foi preparada com uma concentração de 0,2g/100ml de 1,5% de ácido clorídrico, enquanto a solução 2, com o ferrocianeto de potássio, foi feita com uma concentração de 2g/100ml de 1,5% de ácido clorídrico (Adams *et al*. 1984).

A identificação dos principais constituintes deposicionais e diagenéticos, bem como a classificação de microfácies seguiu as propostas de Wright (1999) e Flügel (2004). Para classificação petrográfica foi adotada a proposta de Dunham (1962), que divide os calcários com base na textura e na relação matriz ou cimento/componentes aloquímicos. Os termos utilizados são: *grainstones* quando há grãos sem matriz; *packstone*, quando há grãos em contato com matriz; *wackestone*, quando há grãos grossos flutuando em uma matriz; e *mudstone*, para um micrito com pouco ou nenhum grão. A classificação de Tucker (1992) foi utilizada para diferenciar os cristais de calcita de acordo com o seu tamanho. Os calcários com os cristais < 4μm foram classificados como micrito e os calcários com cristais entre 4-10 μm como microesparito. Para os cristais > 10 μm formados a partir de precipitação e não por neomorfismo foi utilizado o termo calcita espática. Porém, na quantificação dos constituintes (através da contagem de pontos), foi utilizado o termo micrito para os cristais de calcita menores que 4μm, incluindo os pelóides, e leques de cristais e crosta para os cristais maiores que 4μm.

4.1.2 Difração de Raios-X (DRX) e quantificação do material siliciclástico

Para a identificação precisa da assembleia mineralógica presente na fração siliciclástica dos carbonatos, foi adotado o método do pó. Inicialmente foram pesados em torno de 5g de cada amostra. As amostras foram previamente lixiviadas com HCl 2N, até a eliminação de toda a fase carbonática, quando a amostra não reage mais com o ácido. Após esta etapa, a amostra foi seca e pesada novamente, para quantificar a fração siliciclástica restante por diferença de peso. Este resíduo foi pulverizado com um graal de ágata, e seguiu para a preparação para a difração de Raio-X.

Na etapa seguinte, foi feita a micro preparação das amostras para serem posteriormente analisadas no difratômetro de Raios-X. Foi utilizada a micro preparação pois a quantidade de amostra era pequena (cerca de 4 mg). As amostras foram depositadas sobre um porta amostra de Si (zero-*brackground*). Com o auxílio de uma gota de álcool, a amostra espalhou-se sobre a superfície desse porta amostra, formando uma fina película. O aparelho utilizado foi um espectrômetro de Difração de Raios-X modelo *Empyrean*, da marca *PANalytical*, com Goniômetro θ-θ e com tubo de raios-X cerâmico de anodo de Cobalto ($K\alpha_1$ = 1, 78901 Å). A aquisição de dados foi feita com o software *X'Pert Data Collector*, versão 5.1, e o tratamento dos dados com o software *X´Pert HighScore Plus*, versão 3, também da *PANalytical*.

4.2 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA E GEOCRONOLOGIA

4.2.1 Assinatura isotópica do Sr

Para a análise isotópica de Sr, foi utilizado o processo de dissolução sequencial descrito por Bailey *et al*. (2000), com a finalidade de dissolver apenas a fração carbonática, evitando a contribuição do material siliciclástico na assinatura isotópica de Sr. Para este procedimento, foram pesados 200 mg de cada amostra previamente pulverizada e que foi lavada com 2 ml de H_2O mili-Q (água ultra-pura). A solução foi centrifugada por 15 minutos e o sobrenadante foi descartado. Iniciou-se o processo de lixiviação, adicionando 150 μL de ácido acético 20%, agitando para que ele reaja com a amostra. Após cessar a reação, adicionou-se 2 ml de H_2O mili-Q e levou-se á centrífuga por 15 minutos. O sobrenadante foi retirado e realizou-se uma nova centrifugação para que nenhum resíduo fosse coletado. Este ciclo foi repetido várias vezes (em torno de 8 alíquotas), até a dissolução total da fase carbonática, deixando apenas um resíduo siliciclástico.

Para a etapa seguinte, retirou-se 400μL de cada alíquota das amostras e colocou-se na chapa a 100°C para secar. Após seco, as amostras foram condicionadas com 300μL de HNO_3** (bidestilado) 3,5N. As amostras foram novamente secas, e então foi adicionado 1 ml de HNO_3** (bidestilado) 3,5N, centrifugando-as por 5 minutos.

- <u>Separação química e purificação de Sr</u>

A separação e purificação de Sr é efetuada em coluna de teflon preenchida com resina Eichrom® Sr. Inicialmente a coluna é preenchida com H_2O mili-Q para então adicionar aproximadamente 700μL de resina, a qual é limpa com a introdução de 1 ml

de H_2O mili-Q. Posteriormente, condicionou-se a resina com 500μL de HNO_3** (bidestilado) 3,5N. Adicionou-se então 500μL da amostra, e posteriormente foram adicionados sucessivamente quatro vezes 500μL de HNO_3**3,5N e descartado. Então colocou-se um novo cadinho e adicionou-se 1ml de H_2O mili-Q para a coleta do Sr.

Após a coleta do Sr, foi adicionado 10μL de H_3PO_4 (0,125M), para então deixar o cadinho com a solução na chapa a 100°C para secar e ser posteriormente analisada no espectrômetro de massa por termo-ionização - TIMS.

No caso da amostra TS-093, Depois da coleta de Sr, a amostra foi seca e foi adicionado 1ml de HNO_3*** (tridestilado) 2N para posterior análise no ICP-MS.

4.2.2 Assinatura isotópica de Nd

Para a assinatura isotópica de Nd, foram pesados cerca de 500 mg de amostra em cadinho de teflon, junto com 100 mg de traçador misto ^{149}Sm-^{150}Nd. Foram adicionados 3 ml de HCl*** (tridestilado) 2N em cada amostra, que ficou reagindo por 24h. Após este tempo, a amostra passou pelo ultrasom por 5 minutos, e foi seca na chapa à 70°C. Este procedimento de adição do ácido, reação por 24h, ultrasom e secagem, foi repetido até que a amostra fosse totalmente dissolvida (a quantidade de vezes variou de amostra para amostra). Por fim, com a amostra totalmente dissolvida e seca, adicionou-se 1 ml de HCl*** (tridestilado) 2N, e transferiu-se para um tubo *ependorf*. A solução foi centrifugada por 15 minutos e o sobrenadante foi retirado e seco a 100ºC. Este resíduo é dissolvido com 100 μL de HCl** 2N para em seguida ser transferido para a coluna de separação.

- Separação química de Nd e Sm

A purificação dos elementos Sm e Nd foi realizada por cromatografia de troca iônica em duas etapas, descrita em Oliveira *et al*. (2016). Uma primeira etapa com resina *Biorad Dowex AG 50W-X8,* em meio HCl 6,2N e 2N e HNO_3 3N permite extrair os elementos terras raras. Uma segunda etapa com resina *Ln (50-100μm, Eichrom®)* é realizada para a purificação de Sm e Nd dos outros elementos terras raras, seguindo o procedimento adaptado de Gioia *et al*. (2000).

4.2.3 Análise geocronológica Pb-Pb

Para a análise geocronológica de Pb, foram pesados 500 mg de cada amostra. Adicionou-se 5ml de HF** 48% (bidestilado), deixando no ultrassom por 5 minutos. Posteriormente o cadinho tampado ficou na chapa a 100°C por 24 horas. Após esta

etapa o cadinho foi destampado para a secagem da amostra na chapa, e foram adicionados 4ml de HF** (bidestilado) 48% e 1 ml de HNO_3** (bidestilado) concentrado, deixando tampado na chapa a 100°C por 24 horas. A solução foi levada à chapa para secagem, e após a amostra seca, adicionou-se 3ml de HCl*** (tridestilado) 6N para a dissolução das fases carbonáticas. Novamente a solução foi levada à ultrassom por 5 minutos e seca na chapa a 100 °C por mais 24 horas. O cadinho foi então destampado e deixado na chapa para secagem da amostra, para posterior purificação do Pb.

- Separação química e purificação de Pb

Adicionou-se à amostra seca 1 ml de HCl*** (tridestilado) 2N, centrifugando-a logo em seguida para então realizar a purificação.

A separação e purificação do Pb é efetuada em coluna de teflon. Inicialmente a coluna é preenchida com 6 ml de HCl*** 6N para a limpeza. Após a limpeza, adiciona-se aproximadamente 700μL da resina *Eichrom Sr 50-100μm*. Em seguida, condiciona-se a resina com 2 ml de HCl*** 2N. Em seguida 0,5 ml da solução com amostra é introduzido na coluna, e posteriormente são adicionados 3 ml de HCl*** 2N. Após a eluição, o Pb é coletado adicionando 3 ml de HCl*** 6N. Depois desta etapa, deixa-se o cadinho na chapa a 100°C (destampado com a solução coletada) até a secura, para posterior análise no ICP-MS.

4.2.4 Análises isotópicas de Sr, Nd e Pb por espectrometria de massa (TIMS e ICP-MS)

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de espectrômetros de massa para a análise de Sr, Nd e Pb: um espectrômetro de massa por termo-ionização (TIMS) modelo *MAT 262* e um espectrômetro de massa com plasma acoplado (ICP-MS) modelo *Neptune*. Para as análises isotópicas de Sr foi utilizado o TIMS, com exceção de uma amostra para a qual foi utilizado o ICP-MS. Para as análises isotópicas de Nd, Sm e Pb foi utilizado o ICP-MS.

- Análise isotópica de Sr no espectrômetro de massa TIMS

Para a análise isotópica de Sr são utilizados arranjos de filamentos de Tungstênio (W). O depósito é realizado com 1 μL de solução do ativador Tântalo (Ta) no filamento e aquecido a 1A. Posteriormente adiciona-se 2μL de HNO_3** (bidestilado) 6N no resíduo da amostra para dissolvê-lo. Então este resíduo é transferido com o auxílio de uma micropipeta para o filamento. Este filamento é aquecido a aproximadamente 2A

para secar o depósito. As análises isotópicas de Sr foram realizadas em modo estático em um espectrômetro de massa da marca *FINNIGAN* modelo *MAT 262*, equipado com um sistema de multicoleção, com sete coletores de *Faraday*. Em cada amostra é realizada uma leitura de 12 blocos (sendo que 1 bloco tem 10 leituras da sequência ^{84}Sr, ^{86}Sr, ^{87}Sr e ^{88}Sr). As razões isotópicas determinadas foram $^{86}Sr/^{88}Sr$, $^{87}Sr/^{86}Sr$ e $^{84}Sr/^{88}Sr$. As razões isotópicas de Sr são corrigidas internamente dos efeitos da discriminação de massa com a lei exponencial de fracionamento, utilizando o valor de referência da razão $^{86}Sr/^{88}Sr$ de 0,1194.

- Análise isotópica de Sr no espectrômetro de massa ICP-MS

O Sr purificado é dissolvido em 2 mL de HNO_3 3% e então realizado uma leitura de 7 blocos para cada amostra no espectrômetro de massa com fonte de plasma MC-ICP-MS *Neptune* multicoletor de marca *Thermo Finnigan*. As razões isotópicas de Sr foram corrigidas utilizando também a lei exponencial de fracionamento com o valor de referência da razão $^{86}Sr/^{88}Sr$ de 0,1194.

As interferências isobáricas de Kr (criptônio), contido no gás argônio de arraste, sobre as massas de ^{84}Sr e ^{86}Sr foram corrigidas com o monitoramento das razões ^{82}Kr e ^{83}Kr e assumindo suas abundâncias isotópicas naturais.

- Análise isotópica de Nd e Sm no espectrômetro de massa ICP-MS

Para a análise isotópica de Sm e Nd no espectrômetro de massa com fonte de plasma MC-ICP-MS *Neptune* multicoletor de marca *Thermo Finnigan*, foram adicionados no resíduo seco 1,5 ml de HNO_3 3% nas amostras de Nd e 0,7 ml de HNO_3 3% nas amostras de Sm.

A determinação da composição isotópica do Nd é realizada com a análise de dez blocos sucessivos, sendo que em cada bloco são realizadas dez medidas, permitindo a determinação com precisão das razões $^{142}Nd/^{144}Nd$, $^{143}Nd/^{144}Nd$, $^{145}Nd/^{144}Nd$, $^{146}Nd/^{144}Nd$, $^{147}Sm/^{144}Nd$ e $^{150}Nd/^{144}Nd$. A razão $^{146}Nd/^{144}Nd$ igual a 0,7219 é utilizada para a normalização das razões e a razão $^{147}Sm/^{144}Nd$ permite corrigir as interferências isobáricas do Sm, enquanto que a razão $^{150}Nd/^{144}Nd$ é utilizada para o cálculo da diluição isotópica para obtenção das concentrações.

Para o Sm, a composição é determinada com a análise dos isótopos ^{147}Sm, ^{149}Sm, ^{152}Sm, ^{154}Sm e ^{155}Gd com dez medidas para cada bloco. A razão $^{149}Sm/^{147}Sm$ é utilizada para o cálculo da diluição isotópica. A razão $^{152}Sm/^{147}Sm$ é a razão de referência e corrige o fracionamento, $^{154}Sm/^{147}Sm$ é a razão de controle e a razão $^{155}Gd/^{147}Sm$ corrige a interferência do Gadolínio (Gd).

Para o cálculo das concentrações de Sm e Nd, foi utilizado a técnica de diluição isotópica, no qual foi adicionado 100 mg do traçador isotópico *spike* (solução 11). O traçador possui uma composição isotópica totalmente diferente dos elementos Sm e Nd, e ao diluir em uma solução destes elementos, a composição isotópica é alterada servindo para calcular a concentração. Sendo assim, o cálculo das concentrações (C) é dado por:

$$C\ (\mu g/g) = \frac{ZxC_txP_txPA}{AxP_{am}} \quad (3)$$

onde: C_t é concentração do traçador (mols/g); PA é o peso atômico; A é a abundância natural (fracional) do isótopo; P_t é o peso do traçador (g); P_{am} é o peso da amostra (g); e Z é fator que expressa a razão do isótopo do elemento desejado no natural contra o isótopo do traçador.

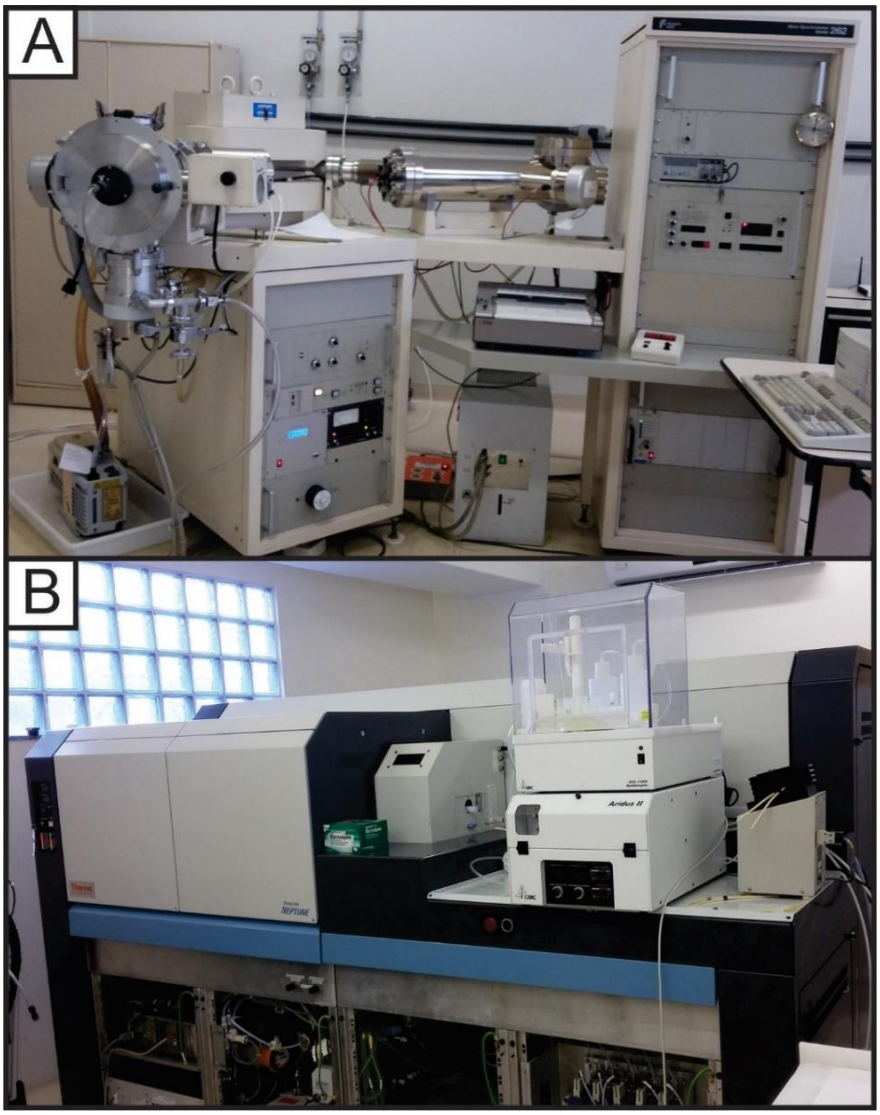


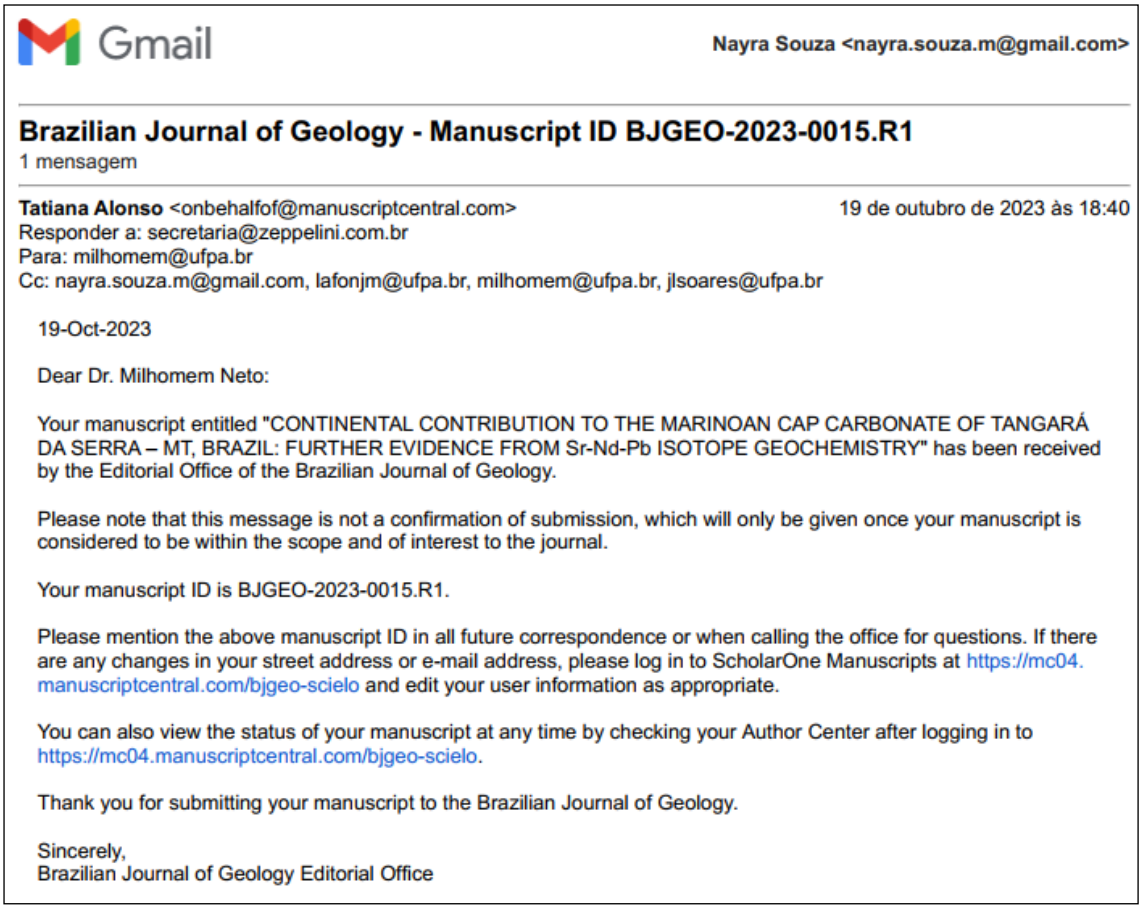
Figura 7 - Espectrômetros de massa utilizados nas análises de isótopos de Sr, Nd e Pb, localizados no Laboratório Pará-Íso. A) Espectrômetro de massa por termo-ionização (TIMS); B) Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

- Análise isotópica de Pb no espectrômetro de massa ICP-MS

Para análise do Pb, foi utilizado o espectrômetro de massa com fonte plasma - *Thermo-Finnigan Neptune* MC-ICP-MS, com 9 coletores tipo *Faraday*, do Laboratório Pará-Iso. O Pb purificado é dissolvido em 0,5 ml da solução HNO_3 3% + Tl (Tálio) 50 ppb, juntamente com mais 1,5 ml de HNO_3 3%, para então ser realizada a leitura. Para cada amostra é realizada uma leitura de 8 blocos (1 bloco com 10 leituras). Neste espectrômetro de massa, utilizou-se o tálio para corrigir as razões isotópicas do Pb dos efeitos de fracionamento isotópico durante a análise (Platzner *et al*. 2001). As razões isotópicas determinadas foram $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ e o $^{208}Pb/^{204}Pb$.

5 CONTINENTAL CONTRIBUTION TO THE MARINOAN CAP CARBONATE OF TANGARÁ DA SERRA – MT, BRAZIL: FURTHER EVIDENCE FROM Sr-Nd-Pb ISOTOPE GEOCHEMISTRY*

* Artigo submetido ao *Brazilian Journal of Geology*.



Gmail — Nayra Souza <nayra.souza.m@gmail.com>

Brazilian Journal of Geology - Manuscript ID BJGEO-2023-0015.R1
1 mensagem

Tatiana Alonso <onbehalfof@manuscriptcentral.com> 19 de outubro de 2023 às 18:40
Responder a: secretaria@zeppelini.com.br
Para: milhomem@ufpa.br
Cc: nayra.souza.m@gmail.com, lafonjm@ufpa.br, milhomem@ufpa.br, jlsoares@ufpa.br

19-Oct-2023

Dear Dr. Milhomem Neto:

Your manuscript entitled "CONTINENTAL CONTRIBUTION TO THE MARINOAN CAP CARBONATE OF TANGARÁ DA SERRA – MT, BRAZIL: FURTHER EVIDENCE FROM Sr-Nd-Pb ISOTOPE GEOCHEMISTRY" has been received by the Editorial Office of the Brazilian Journal of Geology.

Please note that this message is not a confirmation of submission, which will only be given once your manuscript is considered to be within the scope and of interest to the journal.

Your manuscript ID is BJGEO-2023-0015.R1.

Please mention the above manuscript ID in all future correspondence or when calling the office for questions. If there are any changes in your street address or e-mail address, please log in to ScholarOne Manuscripts at https://mc04.manuscriptcentral.com/bjgeo-scielo and edit your user information as appropriate.

You can also view the status of your manuscript at any time by checking your Author Center after logging in to https://mc04.manuscriptcentral.com/bjgeo-scielo.

Thank you for submitting your manuscript to the Brazilian Journal of Geology.

Sincerely,
Brazilian Journal of Geology Editorial Office

Continental contribution to the Marinoan cap carbonate of Tangará da Serra – MT, Brazil: further evidence from Sr-Nd-Pb isotope geochemistry

Nayra Michelly das Chagas Souza[1], Jean Michel Lafon[1], João Marinho Milhomem Neto[1,*], Joelson Lima Soares[1]

[1]Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 01, Guamá, CEP 66075-110 Belém, PA, Brazil

*Corresponding author. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, CEP 66075-110 Belém, PA, Brazil. Tel.: +55 9132017483.
E-mail address: milhomem@ufpa.br (João Marinho Milhomem Neto).

Abstract

On the southern edge of the Amazonian Craton, the Mirassol d'Oeste and Guia formations constitute the cap carbonate of the Araras Group. Petrography, X-ray diffraction, and quantification of terrigenous material permitted identification of detrital grains (mica, quartz, and feldspar) in different proportions, and diagenetic features. The sequential leaching of carbonates along a section of the upper portion of the Guia Formation yielded $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios increasing from 0.7070 to 0.7077, considered as the primary Sr isotopic signature of seawater. Increasing continental influx of dissolved Sr from freshwater accounts for the increase in $^{87}Sr/^{86}Sr$ along the section. Such abrupt change towards more radiogenic values is also observed in carbonate layers soon after the Marinoan glaciation, elsewhere in the world. The same samples provided Nd-T_{DM} model ages (1.84-2.54 Ga) comparable to those of the continental crust of the Paleoproterozoic provinces of the Amazonian Craton, which forms the basement of the Araras Group. The $\varepsilon_{Nd(635Ma)}$ values between -4.7 and -11.1, probably indicate the presence of Nd from suspended material transported by continental waters to the ocean where the carbonates precipitated. The random variations of Nd-T_{DM} ages and ε_{Nd} values suggest important and rapid variations in the continental contribution to the post-Marinoan oceans.

Keywords: Amazonian Craton, Cap carbonate, Marinoan, Sr-Nd-Pb isotopes

5.1 INTRODUCTION

Important glacial episodes occurred on the planet during the Neoproterozoic due to pronounced paleoclimatic and paleogeographic changes. These glaciations are linked to the Snowball/Slushball Earth hypothesis, based on the partial/total freezing of the Earth´s surface (Kirschvink 1992, Hoffman *et al.* 1998a, Hoffman & Schrag 2002). The most severe glacial episodes of this period were the Sturtian (717 to 659 Ma) and Marinoan (645 to 635 Ma) glaciations, immediately followed by greenhouse conditions in a still uncertain (low or high) CO_2 atmospheric environment (Sansjofre *et al.* 2014, Hoffman *et al*. 2017, and references therein) that promoted the deposition of post-glacial carbonate layers, called cap carbonates. Marine cap carbonates are described in different paleocontinents (see Hoffman *et al*. 2017 for compilation) and in South America (see Sial *et al.* 2016 for compilation). Marinoan cap carbonates are constituted

by pinkish dolostones and grey limestones, which share typical features such as tube-like structures, giant stromatolites, megaripples, and crystal fans. Important $^{87}Sr/^{86}Sr$ variations were observed worldwide for the Marinoan cap carbonates from 0.7072 to > 0.7080 (Halverson *et al.* 2007, Bold *et al.* 2016, Verdel *et al.* 2018).

The global changes that provoked the formation of the Marinoan cap dolostones, and their depositional environment are still widely discussed. Among the proposed models, the "plumeworld" (Shields 2005, Yang *et al.* 2017) and the alkaline weathering ones (Hoffman *et al.* 2017, Higgins & Schrag 2003) stand out. In the former model the cap dolostone would have formed in a freshwater environment provided by the "plumeworld", in which the ocean was well stratified between a saline and cold lower part and a fresh and hot upper part. In the latter model the Marinoan limestones were formed in a mixed ocean (meltwater + saline water), which was highly acidified through the weathering of exposed carbonate platforms, generating a supersaturation of $CaCO_3$ in the meltwater.

In Brazil, the record of Neoproterozoic post-glacial events is represented by the cap carbonates of the Bambuí and Vaza Barris/Miaba groups. The cap carbonate of the Bambuí group is found in the São Francisco craton and of the Vaza Barris/Miaba group in the Sergipano fold belt (Sial *et al.* 2010, Caxito *et al*. 2012, Alvarenga *et al.* 2014, Paula-Santos *et al.* 2017). The cap carbonate of the Araras Group crops out in the southwestern Amazon Craton, close to the Pimenta Bueno and Colorado grabens in Rondônia, and along the border of the Southern Amazon Craton with the intracratonic Cryogenian-Cambrian basin (Nogueira *et al.* 2019).

The available ages for the carbonate layer of the Araras Group (622-627 Ma, Pb-Pb whole rock; Babinski *et al*. 2006, Romero *et al*. 2013) agree with the U-Pb age of 635.2 ± 0.6 Ma and 632.5 ± 0.5 Ma obtained in zircons from volcaniclastic levels in diamictites of the Doushantuo Formation, China, that provided an accurate radiometric reference for the Marinoan glaciation (Condon *et al.* 2005). Prave *et al.* (2016) also reported very accurate U-Pb ages of 639.3 ± 0.3 Ma and 635.2 ± 0.6 Ma on zircon from ash beds from the Ghaub Formation in Namibia. The compilation of the available geochronological data bracketed the Marinoan glaciation between 649.9 and 634.7 Ma in different locations around the world (Hoffman *et al.* 2017).

The cap carbonate of the Araras Group overlies the Marinoan Puga glaciogenic diamictites and consists of the Mirassol d'Oeste and Guia formations (Nogueira *et al.* 2007, Soares & Nogueira 2008). The record of these formations is observed in the

municipalities of Mirassol d'Oeste and Tangará da Serra, State of Mato Grosso, the latter being the studied area in this work. The stratigraphy of the cap carbonate of the Tangará da Serra region was presented by Soares & Nogueira (2008) and updated by Soares *et al.* (2020). Variations of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of 0.7074-0.7080 and 0.7074-0.7078 were reported for the carbonate rocks of the Guia Formation by Nogueira *et al*. (2007) and Alvarenga *et al.* (2008), respectively, comparable to those found in cap carbonates elsewhere around the world. However, Romero *et al.* (2013) reported more restricted $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios between 0.7071 and 0.7073 for the Guia Formation at Tangará da Serra.

The more radiogenic Sr isotopic signature from continental contribution compared to seawater has been used as a marker of the influence of glacial meltwaters on the oceans (Banner 2004). This continental signature is normally considered the effect of terrigenous minerals that are part of the mineralogical composition of carbonate rocks (mainly mica, feldspar and clay minerals). Another possible contribution is the radiogenic Sr dissolved in continental waters, which may have been released to the oceans during the warming and incorporated by the carbonates at the time of its precipitation.

In addition to Sr, the Nd isotopic signature can be used as complementary evidence to distinguish continental and open ocean sources and their variation in the carbonates can depict a continental contribution that modified the chemical composition of seawater, as occurs immediately after the great glaciations (Banner 2004, Caxito *et al.* 2012 and references therein). A Nd isotopic study of carbonates from the Araras Group and of other sedimentary sequences of the Paraguay Belt evidenced a continental contribution from Paleoproterozoic sources (Dantas *et al.* 2009).

This work aims to determine the Nd-Sr isotopic signatures of Ediacaran carbonate rocks from the southern Amazonian Craton soon after the Marinoan glaciation and to evaluate the effects of the continental contribution linked to the post-glacial melting, during carbonate precipitation. For this purpose, the variations in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ and $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratios along a section of the Guia Formation were determined and related to continental influence. On a global scale, the study is a further contribution to the elaboration of the Ediacaran seawater Sr evolution curve. In addition, further Pb isotope analyses were performed to improve the precision on the age of 622 ± 33 Ma, previously determined for the carbonates of the Guia Formation by Romero *et al.* (2013).

5.2 GEOLOGICAL CONTEXT

The study area is located at the southern border of the Amazonian Craton, the largest cratonic area in South America, with the Paraguay belt, an extensive Neoproterozoic orogenic belt (Figure 1). The Neoproterozoic carbonate rocks distributed in several areas of the State of Mato Grosso have been included in the Araras Group, defined by Almeida & Hasui (1984). The Araras Group consists of a predominantly carbonatic succession with a thickness greater than 1200m, sitting above the glacial diamictites of the Puga Formation, and inconsistently covered by the siliciclastic deposits of the Alto Paraguay Group (Nogueira & Riccomini 2006, Bandeira *et al.* 2007). It is divided into four formations, from bottom to top (Nogueira & Riccomini 2006): (i) Mirassol d'Oeste Formation, formed by dolomudstone and pink dolomudstone with peloids, with a thickness of up to 20 m in the sector of Mirassol d'Oeste, where the succession is more complete (Nogueira *et al.* 2019); (ii) Guia Formation, which consists of a succession of bituminous calcareous mudstones, shales and cementstones with fans of calcite crystals, with a total thickness of 200 m; (iii) Serra do Quilombo Formation, consisting of breccias and dolomites with a total thickness of 100 m, and; (iv) Nobres Formation, about 200 m thick , formed by dolomite, sandy dolomite, microbialites, flint and sandstone (Rudnitzki *et al.* 2016). Facies analysis suggests that the depositional environment evolved from a moderately deep to shallow carbonate platform, influenced by $CaCO_3$ supersaturation, seismic and storm events (Mirassol d'Oeste, Guia and Serra do Quilombo formations) to a carbonate shallow platform (Nobres Formation), influenced by waves and characterized by environments of sabkha and tidal plain (Nogueira & Riccomini 2006).

In the Tangará da Serra area, the Mirassol d'Oeste Formation is formed by fine to coarse grained pink-colored dolograinstones, interpreted as the "dolomitic layer", macropeloids associated with laminations with truncations, peloids, and massive siltstone and laminates interspersed with fine crystalline limestones with megaripples and tube-like structures associated with giant domal stromatolites (Santos *et al.* 2021). The abrupt contact of the cap carbonate, with structures of soft-sediment deformation due to rapid loading of the carbonate package over the unconsolidated diamictite (Nogueira *et al.* 2007) indicates a change from icehouse to greenhouse conditions. The Guia Formation consists of fine crystalline limestones, bituminous shales, and detrital grains. It also presents cementstones with fans of calcite crystals (pseudomorphs of aragonite) nucleated at the base of irregular to planar thin cement crusts. This Formation is

associated with a deep platform environment supersaturated in $CaCO_3$, and its base probably represents a diachronic (transgressive) surface (Nogueira *et al.* 2007, Sansjofre *et al.* 2014).

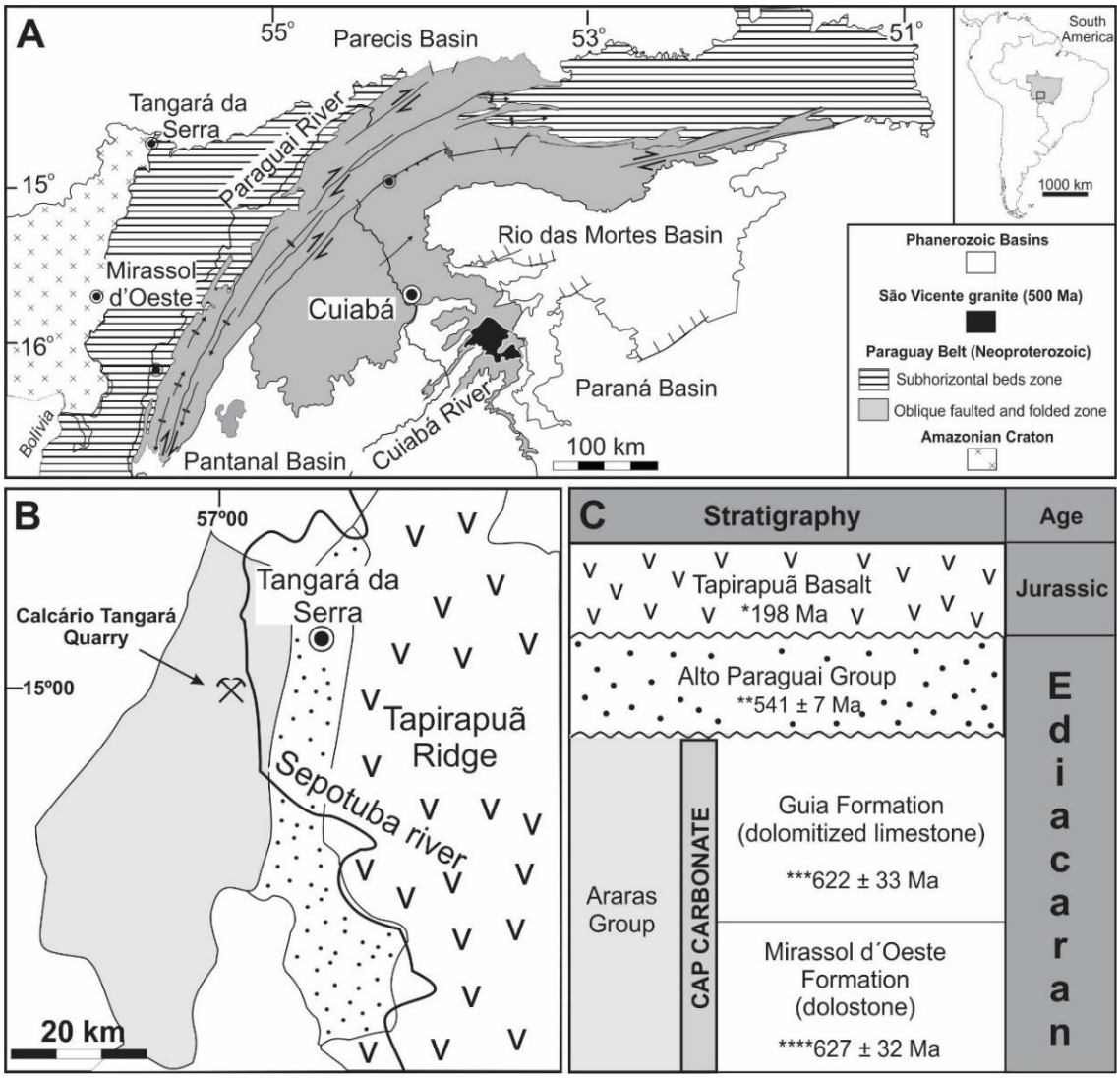


Figure 1 – Studied area location. A) Geotectonic context. B) Simplified geological map of the Tangará da Serra region, with the Calcário Tangará Quarry. C) Stratigraphic chart of lithostratigraphic units that occurred in the Tangará da Serra region. Ages based on (*) Marzoli *et al*. (1999) $^{40}Ar/^{39}Ar$ method, (**) Bandeira *et al.* (2012)-detrital zircon U-Pb maximum depositional age, (***) Romero *et al.* (2013)-carbonate Pb-Pb dating e (****) Babinski *et al.* (2006)-carbonate Pb-Pb dating. Source: adapted from Soares & Nogueira (2008).

Carbon and oxygen isotopic data, $^{87}Sr/^{86}Sr$ signatures and Pb-Pb ages were published for the cap carbonate of the Araras Group. In the Mirassol d'Oeste area, strongly negative $\delta^{13}C$ values were found for the Mirassol d'Oeste Formation (-10.5 ‰ to -4.1 ‰) and for the Guia Formation (-5.4 ‰ to -2.7 ‰) with $\delta^{18}O$ values of –10.0 ‰ to –2.0 ‰ and –6.0 ‰ to –1.3 ‰, respectively (Alvarenga *et al.* 2008). Similar results were obtained for the base of the Guia Formation in the sector of Nobres, in the northern

portion of the Paraguay Belt, with $\delta^{13}C$ values between -4.5 and -3.5 ‰ (Paula-Santos *et al.* 2010). In the Tangará da Serra area, the $\delta^{13}C$ values of the cap carbonate range from -7.0 ‰ to -4.0 ‰ (Soares & Nogueira 2008) and the $\delta^{18}O$ values between -8.1 ‰ and –1.4 ‰ (unpublished data from Soares 2012). According to Jacobsen & Kaufman (1999), a value of $\delta^{18}O$ > -10 ‰ indicates that $\delta^{13}C$ values record the primary marine value, as it happens in the cap carbonate of the Araras Group. The similarity of the $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ data between the cap carbonate of the Mirassol d'Oeste and Tangará da Serra areas reinforced their stratigraphic correlation (Nogueira *et al.* 2019). The $\delta^{13}C$ curve of the Araras Group shows the same pattern as other Marinoan cap carbonates elsewhere in the world, such as in northwestern Canada, Namibia, China, Oman and Australia (Nogueira *et al.* 2019 and reference therein).

The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios between 0.7071 and 0.7073 of carbonates at the base of the Guia Formation in the Tangará da Serra area were considered to depict the primary signature of Sr from ocean waters at the beginning of Ediacaran in the south of the Amazonian Craton (Romero *et al.* 2013). They are among the lowest values for Marinoan cap carbonates, along with those from the Hayhook Formation in Canada (Halverson *et al.* 2007). These low and homogeneous $^{87}Sr/^{86}Sr$ values contrast with the higher and more variable ones (0.7074-0.7080) previously obtained for the Guia Formation (Nogueira *et al.* 2007, Alvarenga *et al.* 2008). Such a difference raised the question of a possible contribution of terrestrial material, which could modify the primary Sr signature of carbonates. This assumption is justified by the different procedures used for the dissolution of carbonates. Nogueira *et al.* (2007) and Alvarenga *et al.* (2008) used a strong acid (hydrochloric acid), which may have partially removed Sr from siliciclastic minerals. In turn, Romero *et al.* (2013) used a weak and diluted acid (acetic acid) in the sequential dissolution of carbonates that minimizes the leaching of Sr from siliciclastic components (Bailey *et al.* 2000).

Pb-Pb dating of cap carbonates of the Araras Group provided early Ediacaran ages for carbonate deposition that confirmed their relationships with the Marinoan Glaciation (≈ 635 Ma) at the Cryogenian-Ediacaran transition. Carbonates from the Terconi Mine in the Mirassol d'Oeste region yielded an age of 627 ± 22 Ma (Babinski *et al.* 2006). In the region of Tangará da Serra, Romero *et al.* (2013) obtained an age of 622 ± 33 Ma for the carbonates of the Guia Formation.

5.3 SAMPLING AND ANALYTICAL PROCEDURES

The samples come from the upper portion of the Guia Formation, at the Calcário Tangará Quarry, in Tangará da Serra and they have been collected during the field campaign carried out by Romero *et al.* (2013). The section height is 65m, and the samples are from the upper portion of the section between 45m and 65m, above those between 30m and 42m used by Romero *et al.* (2013). Eleven samples were selected for Sr-Nd analyses, of which Sr isotopic ratio of the most basal had already been determined by Romero *et al.* (2013) (Figure 2). The samples were selected for the petrographic description of thin sections, quantification of the siliciclastic material, mineral identification of the siliciclastic phase, and isotopic and geochronological analyses of Sr, Nd, and Pb (the latter, only in three samples). All analyses were performed in laboratories of the Instituto de Geociências at the Universidade Federal do Pará, Belém, Brazil.

The petrographic description was performed at the Petrography Laboratory of the Research Group on Sedimentary Basin Analysis of the Amazon – GSED using a LEICA DM 2700P petrographic microscope equipped with a digital camera. The identification of the main depositional and diagenetic constituents and the classification of microfacies followed the proposals of Wright (1999) and Flügel (2004). For petrographic classification, Dunham's (1962) proposal was adopted. Tucker's classification (1992) was used to distinguish calcite crystals according to their size. In addition, Alizarin-S and Potassium Ferrocyanide were used to assist differentiate between calcite and dolomite.

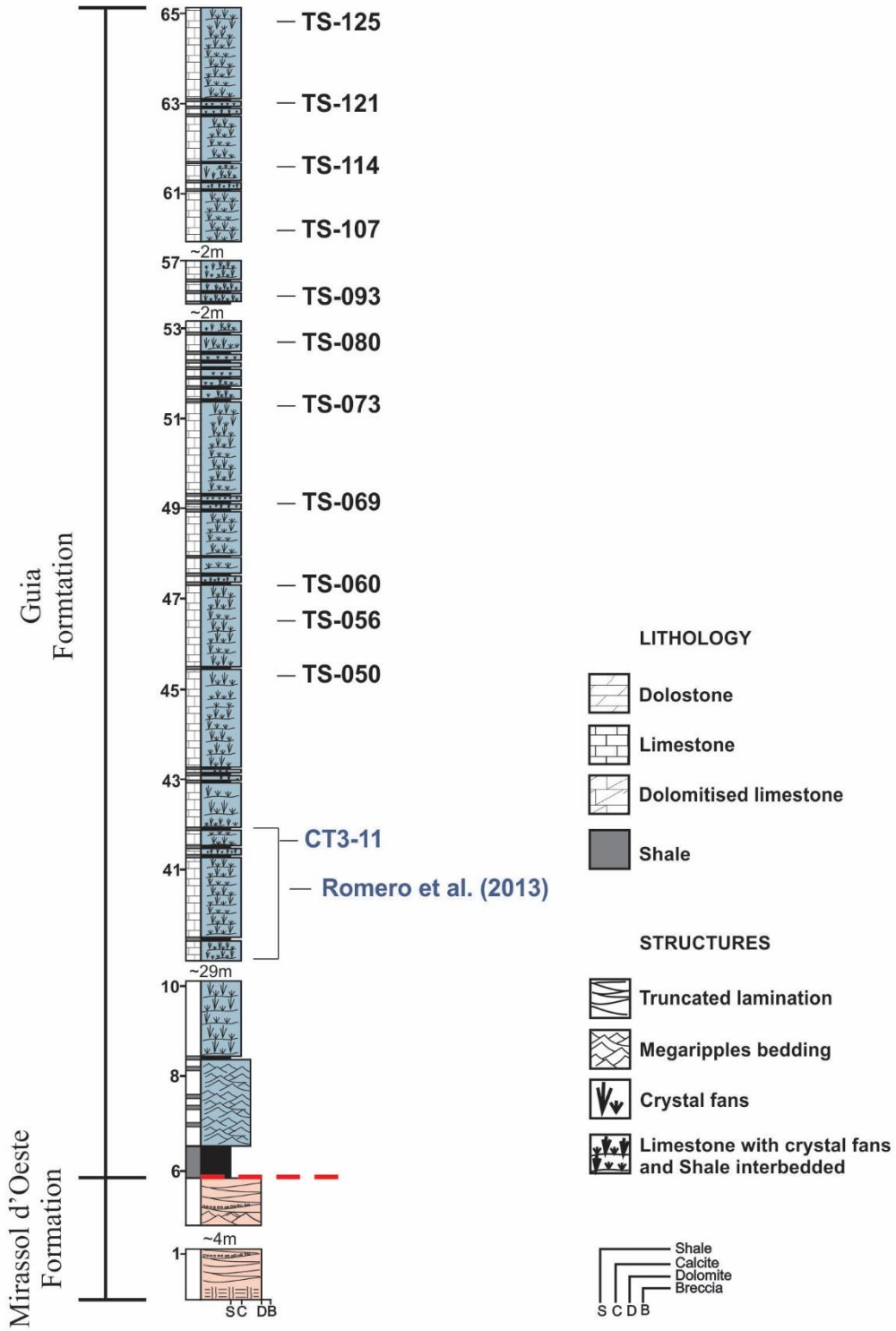


Figure 2 - Stratigraphic section of the Guia Formation at the Calcário Tangará Quarry with the location of the samples along the section.

The quantification of the terrigenous material was made by weight difference after acid dissolution with 2N HCl of about 5g of the sample until a total elimination of the carbonate phase. The siliciclastic residue was analyzed by X-ray diffraction to identify

the mineralogical composition at the Mineral Characterization Laboratory - LCM with an Empyrean PANanalytical spectrometer, with Goniometer QQ and ceramic X-ray tube of Cobalt anode (Kα1 = 1, 78901 Å). Data acquisition was done with the X'Pert Data Collector software, version 5.1, and the data reduction with the X´Pert HighScore Plus software, version 3, also from PANanalytical. The analysis parameters and conditions are described in detail by Paz *et al.* (2018).

Isotopic abundances of Sr, Nd, Sm, and Pb were determined at the Isotope Geology Laboratory (Pará-Iso). Nd, Sm, and Pb isotopic analyzes were carried out on a Thermo-Finnigan Neptune multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS). Sr isotopic analyzes were performed on a Finnigan MAT 262 thermo-ionization mass spectrometer (TIMS), except for sample TS-093 which was analyzed by MC-ICP-MS.

The sequential dissolution procedure to extract Sr from the carbonate fraction described in Bailey *et al.* (2000) was used. Around 200 mg of the sample were dissolved with 150 mL of 20% acetic acid diluted in 2 mL of milli-Q® H_2O, until the reaction is over. After centrifugation, the supernatant was removed for further analysis. This leaching cycle was repeated successively until the complete dissolution of the carbonate phase, leaving only a siliciclastic residue. The extraction and purification of Sr from the supernatant of each leaching step were carried out by ion exchange chromatography with Eichrom® Sr 50-100 μm resin. For the isotopic analyses by TIMS, the Sr concentrate was mixed with a Tantalum activator solution and deposited on a Tungsten filament. For isotopic analysis by MC-ICP-MS, the Sr concentrate of sample TS-093 was conditioned in 3% HNO_3. The isobaric interferences of Kr (krypton) from the argon carrier gas on the ^{84}Sr and ^{86}Sr masses were corrected by monitoring the ^{82}Kr and ^{83}Kr masses and assuming their natural isotopic abundances. In both mass spectrometers, Sr isotopic ratios were corrected internally for mass discrimination using a value of 0.1194 for the $^{86}Sr/^{88}Sr$ ratio.

For the determination the Nd isotopic composition and Sm and Nd concentrations, about 500 mg of sprayed sample were dissolved together with 100 mg of mixed ^{149}Sm-^{150}Nd tracer with 2N HCl*** for 24h. The sample was evaporated after ultrasonic cleaning. This procedure was repeated until the total dissolution of the carbonate phase. Finally, the residue was dissolved in 2N HCl*** and the solution was centrifuged to remove the supernatant, and then evaporated. The extraction of Sm and Nd was carried out by ion exchange chromatography in two stages using a Biorad Dowex AG50W-X8

resin and Eichrom® 50-100µm Ln resin, according to the procedure described in Barreto et al. (2014). The isotopic compositions of Nd and Sm were determined by MC-ICP-MS. The Nd isotopic ratios were normalized using a $^{146}Nd/^{144}Nd$ ratio of 0.7219 and the $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratio allowed the correction of Sm interference. The $^{149}Sm/^{147}Sm$, $^{152}Sm/^{147}Sm$, and $^{155}Gd/^{147}Sm$ ratios were used, respectively, to calculate the isotopic dilution and instrumental isotopic fractionation, and to correct the Gadolinium interference.

For the Pb isotopic analyses, about 500 mg of sample were dissolved by repeated addition of 48% HF** and concentrated HNO_3**. The Pb was extracted by ion exchange chromatography with Eichrom® 50-100µm Sr resin and dissolved in a solution of HNO_3 3% + Tl (Thallium) 50 ppb for isotopic analysis by MC-ICP-MS. Thallium was used to correct the Pb isotopic ratios from instrumental isotopic fractionation during the analysis (Platzner *et al.* 2001).

5.4 RESULTS

5.4.1 Microfacies

Two microfacies were identified: mudstone and cementstone. The mudstone is formed by microcrystalline calcite, locally interspersed with fine laminations of terrigenous grains (Figure 3A). Peloids of varying sizes also occur, with microcrystalline calcite composition and without internal structures. Cementstone is characterized by arborescent calcite crystal fans (aragonite pseudomorphs) and a millimeter-scale calcite crust. Rhombohedral and anhedral crystals of ferrous dolomite (pale olive-green dolomite) occur widely in the microcrystalline matrix and the calcite fans.

The two microfacies appear interspersed and form irregular laminations (Figure 3B). Crystal fans are abundant in the cementstone microfacies and occur in all thin sections in the acicular form commonly associated to the calcite crust or isolated (Figure 3C). Microcrystalline calcite occurs interspersed with lamination of terrigenous grains (quartz, feldspar and a few micas) in the mudstone microfacies (Figure 3D). These features are similar to those previously described for carbonates of the same formation (Romero *et al.* 2013).

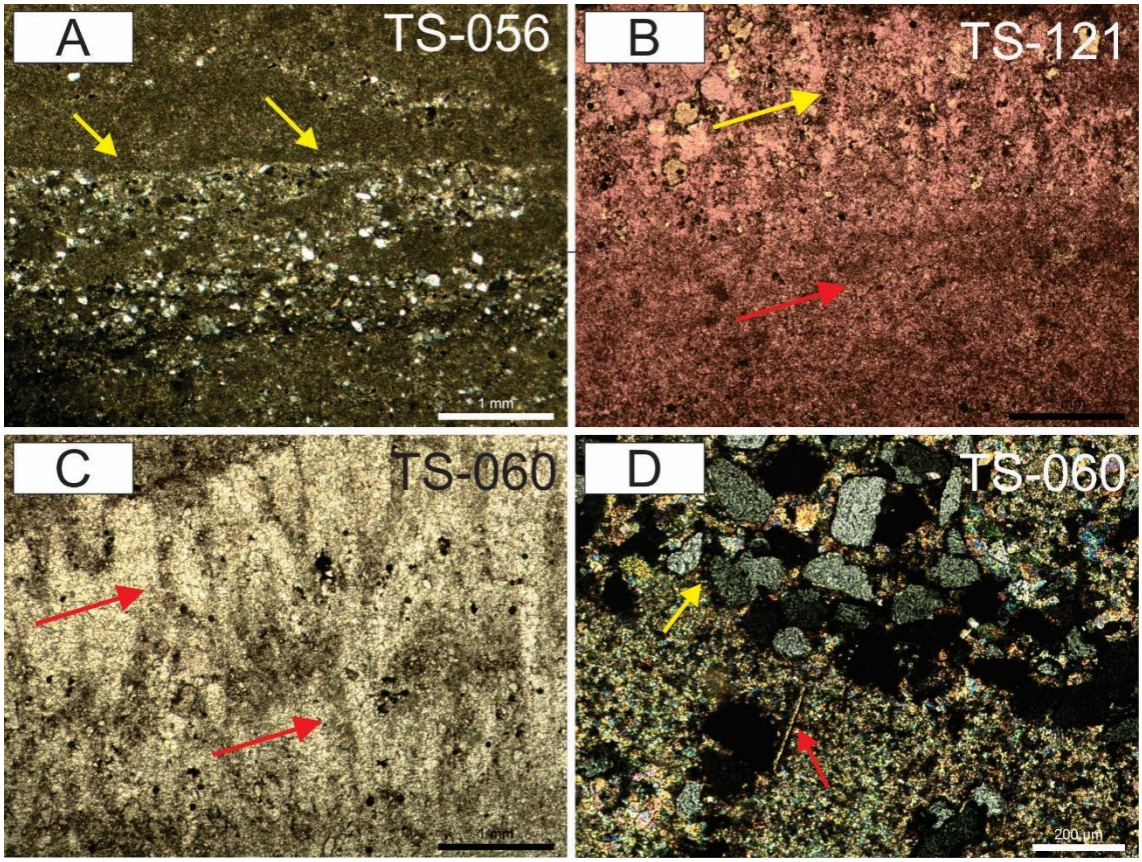


Figure 3 - Characteristics of the carbonates from the Guia Formation at the Calcário Tangará Quarry. (A) Terrigenous grains interspersed with microcrystalline calcite, indicated by yellow arrows. (B) Microfacies mudstone (red arrow) and cementstone(yellow arrow). (C) Microfacies cementstone, characterized by the crystal fans of calcite (red arrows). (D) Terrigenous grains: quartz (yellow arrow) and mica (red arrow).

5.4.2 Diagenetic features

The diagenetic features include neomorphism in microcrystalline primary calcite and replacement in aragonite fans with sparry calcite (Figure 4A); chemical compaction, which occurs as stylolite and dissolution seams in all layers (Figure 4B), accompanied by terrigenous grains and iron oxide (Figure 4C). Microfractures filled with microsparry calcite are also found in carbonates (Figure 4D).

The features suggest that the diagenetic processes occurred mainly during burial. They do not show a gradation along the profile and all samples were similarly affected by diagenesis. Neomorphism was the first diagenetic event that mainly affected carbonate mud and aragonite crystals. This process may have occurred near the sediment-water interface or a few meters deep (Tucker 1992). Features like fracturing, dolomitization, and chemical compaction, observed in the limestones, can indicate deep burial (Tucker 1992, Flügel 2004).

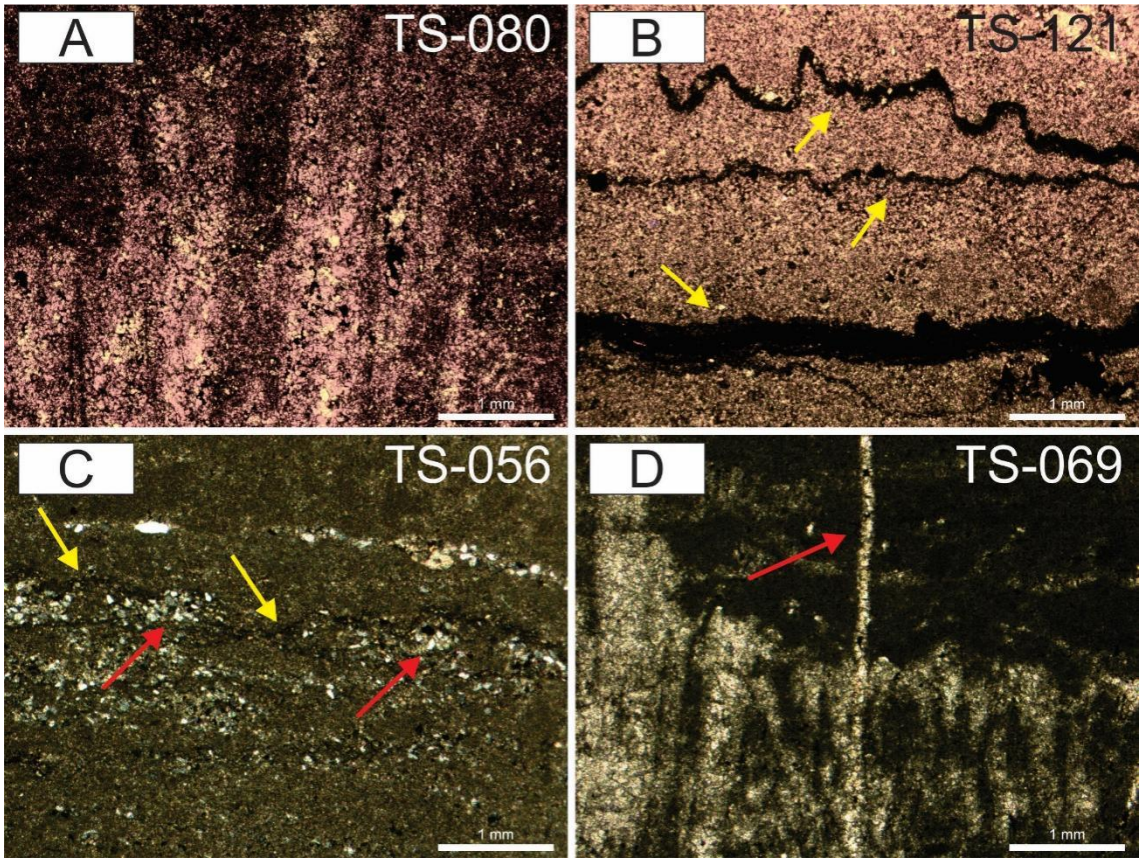


Figure 4 - Diagenetic features of the carbonates of the Guia Formation: (A) replacement of aragonite by sparry calcite in the crystal fans, indicated by different colors after dyeing; (B) stylolite and dissolution seams (yellow arrows); (C) stylolite (yellow arrows) accompanied by terrigenous grains (red arrows), and (D) Microfractures filled by microsparry calcite (red arrow).

5.4.3 Siliciclastic component: Identification and quantification

Microcrystalline calcite, peloids, acicular crystals, and crusts of micro-sparry calcite and iron oxide are common to all samples but vary in abundance. Terrigenous grains are quartz, feldspar and mica (Figure 5). Microcrystalline and micro-sparry calcites are predominantly ferrous and locally of magnesian composition (identified by their reddish color). Quartz is the most abundant terrigenous mineral and occurs as angular and subangular grains, sometimes forming aggregates between calcite fans or discontinuous laminations. Feldspars occur as angular grains, most of them preserving their twinning. Micas are rare, commonly small, and display a lamellar shape. These characteristics make difficult to distinguish the type of mica that occurs in these rocks.

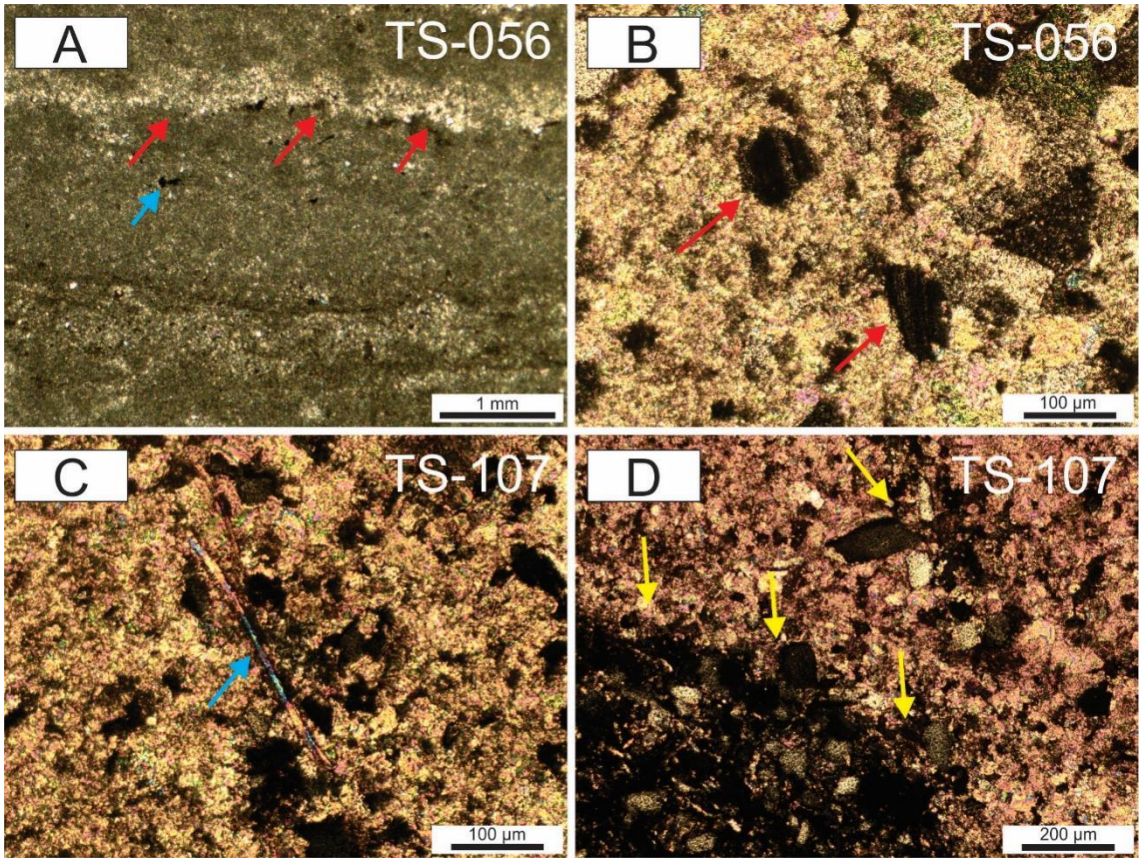


Figure 5 - Mineralogical composition of carbonates: (A) crust of micro-sparry calcite (red arrows) and iron oxide (blue arrow); (B) K-feldspar crystals with corroded edges; (C) mica with lamellar structure (blue arrow); and (D) quartz grains with different shapes and aggregates (yellow arrows).

For the quantification and identification of the terrigenous material in the carbonate samples, X-ray diffraction was carried out on the residue to ensure that the complete dissolution of the carbonatic phase was achieved and to identify the mineralogical composition of the siliciclastic component. This procedure was performed on all samples and the results are shown in table 1 and figure 6.

Table 1 - Quantification of the abundance of terrigenous grains.

Sample	Initial weight (mg)	Final weight (mg)	Carbonatic phase (wt%)	Terrigenous grains (wt%)
TS-125	5002.0	488.8	91.2	9.8
TS-121	4999.3	666.7	86.7	13.3
TS-114	5006.3	484.5	91.3	9.7
TS-107	5000.0	988.9	80.2	19.8
TS-093	5002.6	545.5	89.1	10.9
TS-080	4999.9	463.3	90.7	9.3
TS-073	5002.2	552.0	89.0	11.0
TS-069	4999.4	559.9	88.8	11.2
TS-060	4999.5	468.3	90.6	9.4
TS-056	4999.7	484.3	90.3	9.7
TS-050	5005.6	295.6	94.1	5.9
CT3-11	5014.3	501.3	90.0	10.0

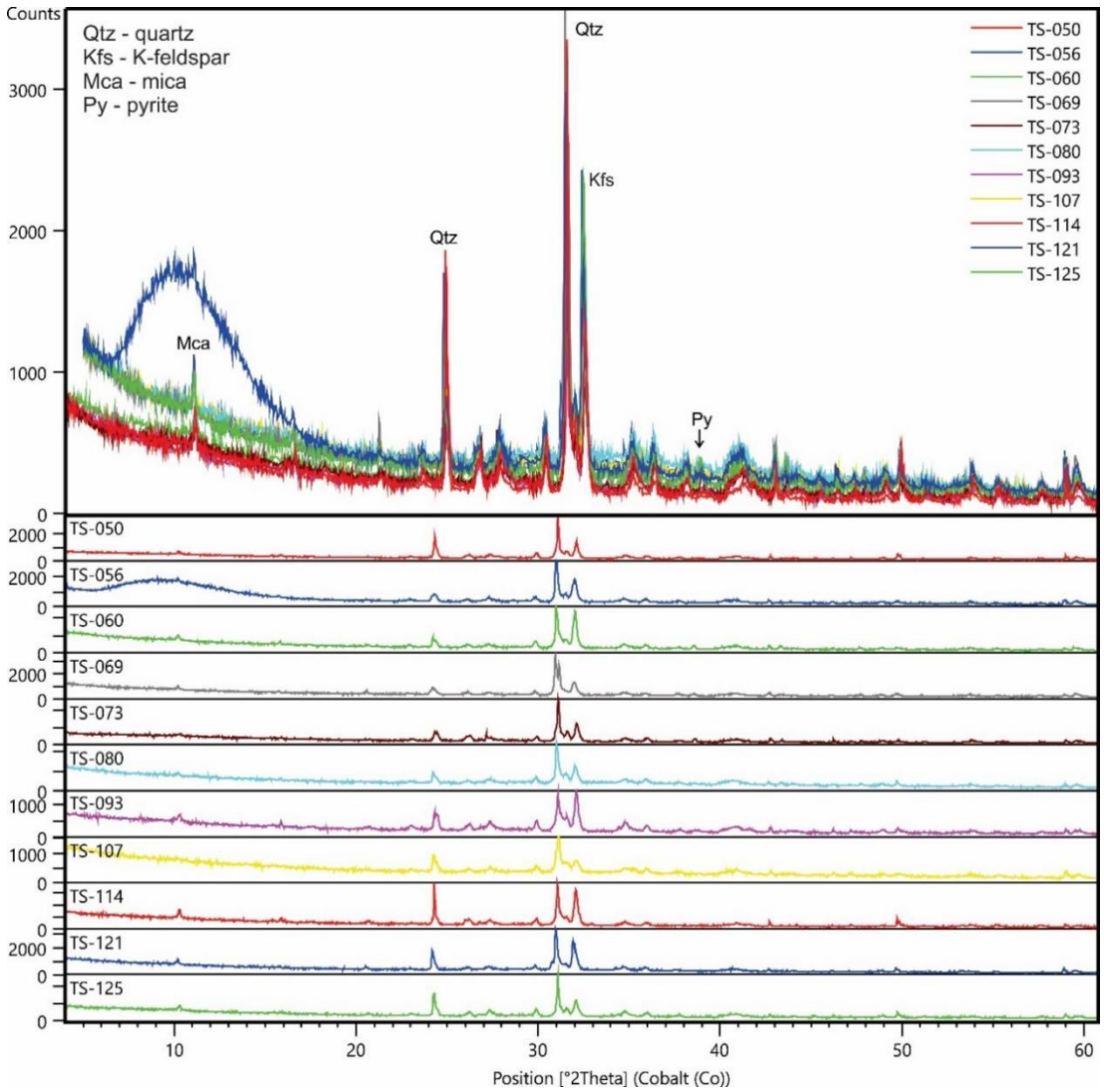


Figure 6 - X-ray diffractograms for the eleven analyzed samples grouped and individual (X-ray diffraction was not performed on the CT3-11 sample).

In the eleven samples, quartz is the dominant peak, followed by K-feldspar and less mica. The peak corresponding to pyrite appears in all samples with varying intensity. The composition of the siliciclastic material is quite similar in all samples as illustrated in figure 6 where the diffractograms are presented in group and individually. The sample TS-107 showed no difference from the other samples, despite having a much higher proportion of terrigenous grains (≈ 20%) compared to the other samples (≈ 6–14%). In thin section, this sample was similar to the other ones.

5.4.4 Pb-Pb geochronology

Pb-Pb isotopic analyses were performed on 3 samples: TS-080, TS-107, and TS-121, after total dissolution of the carbonate phase and siliciclastic material (Table 2). The samples did not allow a greater spread of the analytical points when plotted in the $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ diagram together with the samples by Romero *et al.* (2013) (Figure 7). The analytical points of the samples analysed in this work are close to those with less radiogenic composition and the isochron calculation provided an age of 622 ± 30 Ma like that determined by Romero *et al.* (2013), with slightly better accuracy (± 30 Ma instead of ± 33 Ma).

Table 2 - Pb isotopic composition determined by MC-ICP-MS for the three carbonate samples (total carbonate dissolution).

Amostra	**$^{206}Pb/^{204}Pb$**	**2σ**	**$^{207}Pb/^{204}Pb$**	**2σ**	**$^{208}Pb/^{204}Pb$**	**2σ**
TS - 080	21.037	0.008	15.861	0.006	38.586	0.015
TS - 107	18.899	0.003	15.723	0.003	38.407	0.010
TS - 121	19.390	0.006	15.745	0.005	38.499	0.015

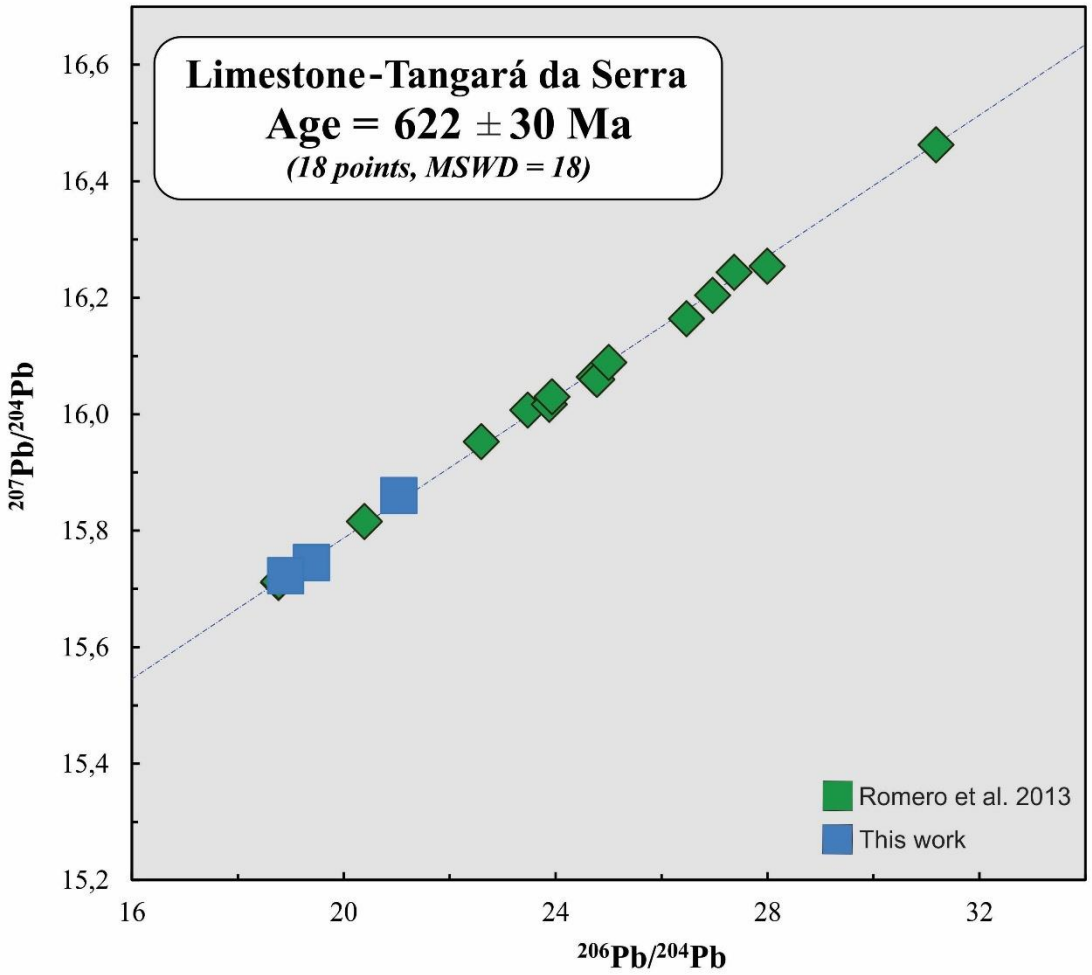


Figure 7 - $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ diagram for the limestone of the cap carbonate of Tangará da Serra. The samples analyzed by Romero *et al.* (2013) are in green. In blue are the results of the total dissolution of the three samples TS-080, TS-107, and TS-121 (this work).

5.4.5 Sr isotopic results

For each sample, up to 9 aliquots resulting from sequential leaching were analyzed. In some aliquots, the isotopic composition was not determined due to very low intensity of the Sr analytical signal.

The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios showed large variations from one aliquot to another in the same sample (Table 3) but without any clear upward or downward trend. In samples TS-125, TS-107, TS-080, TS-069, and TS-056, the last aliquot (L8 or L9) is much more radiogenic than those of the previous stages of leaching. For the samples that provided 9 aliquots, values range from 0.7180 (sample TS-080) to 0.7373 (sample TS-107). For most of the samples, the first aliquots (L1 and L2) yield $^{87}Sr/^{86}Sr$ values that are slightly more radiogenic than the following ones, ranging from 0.70718 (sample TS-050) to 0.70791 (sample TS-121). The lowest $^{87}Sr/^{86}Sr$ values (0.70705-0.70708) were obtained for samples TS-050 and TS-056, which are the lower samples from the studied part of

the section. The samples TS-114, TS-093, and TS-050 showed the smallest internal variations in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio. For each sample, a weighted average of the overlapping values at a 2σ level of the lowest $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios has been calculated. In two samples (TS-107 and TS-093) the aliquots with lower $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios do not overlap and the aliquot that provided the lowest $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio (L8 and L7, respectively) was used for interpretation.

Table 3 - Sr isotopic analyzes for carbonate samples by sequential leaching steps (L1 to L9) from this work and from Romero *et al.* 2013 (CT3-11). The values used to calculate weighted average of $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios for each sample are shown in italic and bolded. Values in parentheses are uncertainty at ± 2σ (10^{-6}).

Aliquote	**LI**	**L2**	**L3**	**L4**	**L5**	**L6**	**L7**	**L8**	**L9**	**Mean**
Sample	**$^{87}Sr/^{86}Sr$**	**$^{87}Sr/^{86}Sr$**	**$^{87}Sr/^{86}Sr$**	**$^{87}Sr/^{86}Sr$**	**$^{87}Sr/^{86}Sr$**	**$^{87}Sr/^{86}Sr$**	**$^{87}Sr/^{86}Sr$**	**$^{87}Sr/^{86}Sr$**	**$^{87}Sr/^{86}Sr$**	**$^{87}Sr/^{86}Sr$**
TS-125	0.707642 (30)	***0.707552 (22)***	0.707411 (29)	***0.707519 (26)***	***0.707580 (30)***	0.707884 (21)	0.707635 (28)	-	-	**0.707548 (69)**
TS-121	0.707703 (27)	0.707908 (26)	-	-	***0.707358 (24)***	0.707885 (32)	0.707577 (39)	***0.707388 (34)***	***0.707354 (44)***	**0.707366 (42)**
TS-114	0.707785 (21)	0.707749 (12)	0.707742 (23)	***0.707705 (36)***	***0.707682 (27)***	***0.707693 (20)***	***0.707708 (25)***	-	-	**0.707696 (12)**
TS-107	0.709885 (80)	0.708219 (27)	-	-	-	-	-	***0.707595 (24)***	-	**0.707595 (24)**
TS-093	0.707379 (05)	0.707303 (5)	0.707279 (5)	0.707265 (3)	0.707289 (6)	0.707299 (5)	***0.707224 (15)***	-	-	**0.707224 (15)**
TS-080	0.707538 (72)	***0.707392 (43)***	***0.707340 (53)***	0.707537 (28)	0.707606 (25)	0.707486 (28)	0.707660 (48)	0.707444 (29)	***0.707355 (30)***	**0.707362 (57)**
TS-073	0.707252 (23)	0.707374 (26)	***0.707191 (19)***	***0.707223 (25)***	***0.707201 (23)***	***0.707157 (23)***	0.707250 (24)	-	-	**0.707192 (41)**
TS-069	0.707739 (42)	0.707717 (28)	***0.707501 (36)***	***0.707538 (31)***	0.707751 (39)	***0.707568 (41)***	0.707741 (27)	0.708231 (25)	-	**0.707534 (77)**
TS-060	0.70742 (87)	0.707455 (61)	0.707550 (70)	0.707490 (74)	***0.707263 (64)***	0.707397 (37)	***0.707247 (37)***	0.707312 (31)	-	**0.707251 (31)**
TS-056	0.707396 (91)	0.707295 (20)	***0.707073 (67)***	0.706875 (99)	0.706969 (94)	***0.707078 (74)***	0.707386 (76)	0.707972 (48)	-	**0.707075 (49)**
TS-050	0.707181 (23)	***0.707068 (34)***	0.707133 (19)	***0.707049 (23)***	***0.707047 (20)***	***0.707043 (32)***	***0.707053 (24)***	-	-	**0.707051 (11)**
CT3-11	***0.707098 (26)***	***0.707060 (45)***	***0.707025 (41)***	***0.707097 (25)***	***0.707116 (33)***	***0.707056 (90)***	0.707163 (34)	-	-	**0.707088 (31)**

5.4.6 Nd isotopic results

Nd isotopic analyzes were performed on the eleven samples analyzed for Sr, plus the sample CT3-11 previously analyzed for Sr isotopes by Romero *et al.* (2013). The Nd results, including ε_{Nd} and model ages (Nd-T_{DM}), are shown in Table 4. The ε_{Nd} values were calculated at 635 Ma, corresponding to the age of termination of the Marinoan Glaciation.

The $^{143}Nd/^{144}Nd$ values vary from 0.511838 to 0.512167 and the ε_{Nd} values from -11.1 to -4.7. The calculation of Nd-T_{DM} ages using the model of DePaolo (1981) provided values between 1.85 Ga and 2.54 Ga. In a $^{143}Nd/^{144}Nd$ vs. $^{147}Sm/^{144}Nd$ diagram, the analytical points do not fit a straight line and it was not possible to calculate an isochronic age.

Table 4 - Sm-Nd isotopic data for the carbonate samples of the Guia Formation, at the Calcário Tangará Quarry.

Sample	**$Sm_{(ppm)}$**	**$Nd_{(ppm)}$**	**$^{147}Sm/^{144}Nd$**	**2σ**	**$^{143}Nd/^{144}Nd$**	**2σ**	**∫(Sm-Nd)**	**$\varepsilon_{Nd(635Ma)}$**	**$T_{(DM)}$ (Ga)**
TS-125	0.98	4.34	0.1365	0.0041	0.512042	0.000081	-0.31	-6.7	1.98
TS-121	1.01	4.51	0.1354	0.0014	0.511935	0.000051	-0.31	-8.8	2.16
TS-114	0.98	4.22	0.1408	0.0088	0.511838	0.000080	-0.28	-11.1	2.54
TS-107	1.89	7.81	0.1460	0.0023	0.512055	0.000026	-0.26	-7.3	2.23
TS-093	1.03	4.59	0.1364	0.0020	0.511932	0.000028	-0.31	-8.9	2.20
TS-080	1.06	4.78	0.1337	0.0029	0.512060	0.000047	-0.32	-6.2	1.87
TS-073	1.14	5.19	0.1328	0.0012	0.511976	0.000045	-0.32	-7.7	2.01
TS-069	1.30	5.76	0.1369	0.0043	0.511965	0.000052	-0.30	-8.3	2.14
TS-060	0.89	4.04	0.1334	0.0015	0.511887	0.000054	-0.32	-9.5	2.20
TS-056	1.31	5.65	0.1398	0.0025	0.512060	0.000030	-0.29	-6.7	2.03
TS-050	0.84	3.77	0.1339	0.0020	0.511921	0.000045	-0.32	-8.9	2.15
CT3-11	0.87	3.73	0.1416	0.0048	0.512167	0.000068	-0.28	-4.7	1.85

5.5 DISCUSSION

The strontium isotopic data of marine carbonates, when the signature is considered primary, reflects the variation of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of seawater from which the carbonate precipitated. For Neodymium, the isotopic ratios can reveal information about the provenance and tectonic evolution of the sedimentary basin and its interior (Halverson *et al.* 2010). Both data complement each other in the attempt to identify possible variation in the sources involved in oceanic waters that gave rise to Marinoan cap carbonates. To assist in these interpretations, petrography, X-ray diffraction, and the quantification of siliciclastic material of the limestones of the Guia Formation were used to identify the mineralogical assembly and to assess the influence of terrigenous

components. In addition, the Pb isotopic data aimed to strengthen the determination of the age of formation of the cap carbonate.

Through the petrographic study, it was possible to identify diagenetic characteristics, such as neomorphism, chemical compaction, and dolomitization, that occurred to the same degree in all samples, in addition to a significant amount of disseminated terrigenous material, as previously described (Soares & Nogueira 2008, Romero *et al.* 2013). Despite the diagenesis, typical features have still been preserved, such as the lamination and the aragonite fans that have been replaced by calcite. Terrigenous grains occur clustered, usually along dissolution seams, in most of the samples.

X-ray diffraction revealed quartz, potassium feldspar, and mica, in addition to iron oxide/hydroxide and pyrite as the terrigenous. This mineralogical association is the typical one for the terrigenous suspended material transported from continental areas into the platform environment where the Guia Formation deposited. The same association was reported in samples from Romero *et al.* (2013). The low peaks of pyrite show that it is present in a small amount, also identified in petrography as disseminated crystals. The presence of pyrite had already been described for the Guia Formation (Romero *et al.* 2013).

5.5.1 Lead-Lead dating

The age of 622 ± 30 Ma obtained together with data from Romero *et al.* (2013) for the limestones of the studied section of the Guia Formation (Figure 7), represents a complementary contribution to the Pb-Pb age of 622 ± 33 Ma established by these authors, slightly improving the accuracy. This age agrees with the Pb-Pb age of 627 ± 32 Ma, obtained by Babinski *et al.* (2006) for the same cap carbonate in the Mirassol d'Oeste region and reinforces that the cap carbonate of the Araras Group is surely related to the Marinoan glaciation.

5.5.2 Sr isotopic evidence of continental contribution

5.5.2.1 Intra-sample variations of Sr isotopic signature

According to Bailey *et al.* (2000), the sequential leaching procedure with weak and diluted acid allows to minimize the influence of Sr removed from terrigenous materials with a more radiogenic $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio that modifies the Sr isotopic signature of the carbonate phase. The non-removal of these higher values prevents any confident interpretation of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio as a primary Sr isotopic signature of the carbonates.

The carbonates from the Calcário Tangará Quarry show important variations of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio between the aliquots of the same sample. These internal variations cannot be attributed to the contribution of terrigenous material since the sequential leaching procedure is supposed to avoid remobilizing Sr from siliciclastic material.

Normally, the first aliquot (L1) has a higher value than the others because it contains Sr radiogenic from the environment incorporated after the carbonate precipitation. This behavior was observed in samples TS-50 and TS-093. Likewise, the last aliquots often have a more radiogenic isotope ratio probably due to the removal of some Sr from siliciclastic minerals. For instance, samples TS-056 and TS-069 showed this behavior. However, in most samples, these simple behaviors were not identified and some random variations of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio were found at different intermediary leaching steps. These internal variations could be explained by an isotopic heterogeneity of Sr dissolved in water during the precipitation of carbonates or by the incorporation of radiogenic Sr during diagenesis. The former hypothesis seems more likely because in all samples the presence of the siliciclastic material has been detected, indicating an influence of the continent. Unfortunately, it is not possible here to conclude about the origin of such intra-sample variations of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio without a more specific investigation such as a detailed geochemical study of each leached phase or *in situ* isotopic/geochemical analyzes by ICP-MS with laser ablation. This behavior is poorly documented in the literature. In Cryogenian and Ediacaran cap carbonates from Australia, slight internal variations in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in some samples were interpreted as a complex combination of contributions from clay minerals, post-depositional carbonates, and primary carbonates with variable $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios (Verdel *et al.* 2018). Alternatively mixing between crystal fans and micritic matrix with slightly different Sr isotopic signatures may also account for the intrasample $^{87}Sr/^{86}Sr$ variations (see Caxito *et al.* 2021). Regardless of the origin of these internal variations, the weighted average of the lowest values of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio between the aliquots is interpreted here as the primary Sr isotopic signature of the seawater at the time of the carbonate precipitation.

5.5.2.2 Sr isotopic variation in the samples along the section

From one sample to another, variations in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio generally occur at the fourth decimal place. Although these variations occur in a restricted range, they must be considered significant when the isotopic ratios do not overlap within the error.

According to Romero *et al.* (2013), the variations can be explained either because of diagenetic processes or by the contribution of radiogenic Sr from terrigenous. Petrography indicates that the diagenetic processes were not strongly active and there is no relationship between the degree of diagenetic transformation and the variation of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio from one sample to another. So, diagenesis seems unable to explain the differences in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio between the samples. On the other hand, it was possible to observe a large amount of terrigenous grains ranging from ~ 5% to ~ 20% of the total weight of the samples (Figure 8). Throughout the profile, there is an increase both in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio and the amount of terrigenous, suggesting a possible correlation. Romero *et al.* (2013) also identified the occurrence of terrigenous grains in the carbonate samples, but without having quantified their abundance. These authors showed that higher SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, K_2O, and Rb contents occur in samples that present terrigenous grains forming thin layers. They also established a correlation between the isotopic signature and the abundances of major oxides (SiO_2, Al_2O_3, and K_2O) and attributed the control of $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio to the terrestrial contribution. However, although there is an increasing trend of the abundance of terrigenous materials and the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio, their variation is clearly decoupled. Samples with higher $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios are not those that display higher amount of terrigenous minerals (figure 8). The leaching procedure indicates that the isotopic signature comes from the carbonate phase and does not originate from the terrigenous material. Consequently, this isotopic signature must have its origin in Sr dissolved in ocean water that was incorporated into carbonates when they precipitated. Therefore, it is suggested that an increase in the Sr isotopic signature and the percentage of siliciclastic material both have a continental origin and point to an increase in the continental contribution through transported material (terrigenous) and dissolved material (dissolved Sr) of the melting water from rivers.

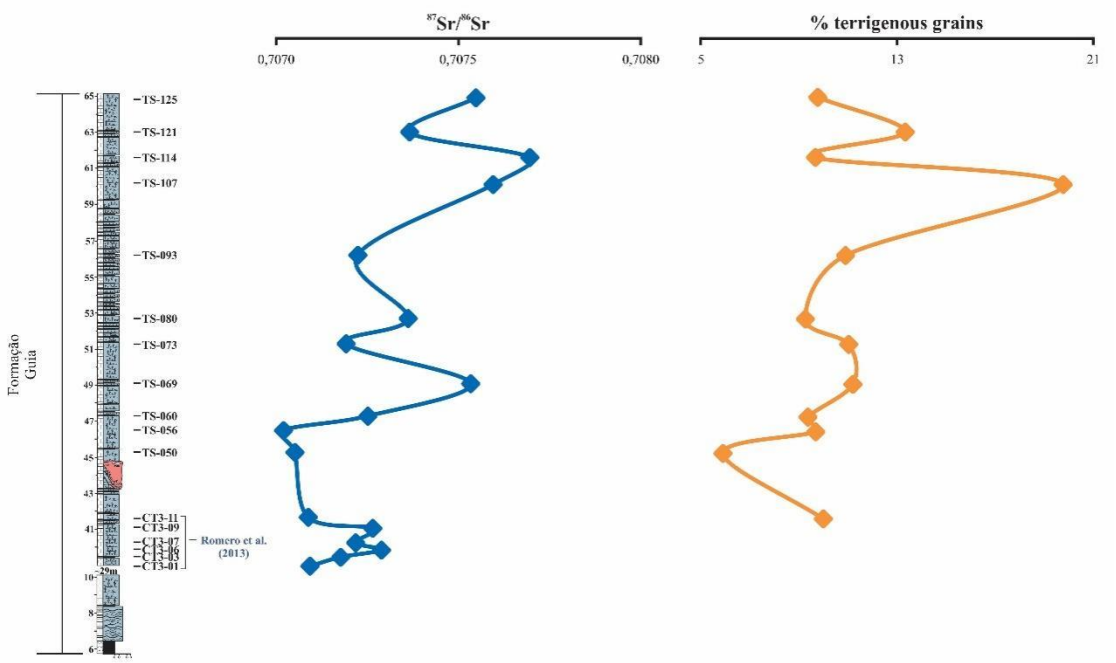


Figure 8 - Variation of Sr isotopic composition and percentage of terrigenous grains in the samples along the section of the Guia Formation at Calcário Tangará Quarry. Sr isotopic data from Romero *et al.* (2013) are also reported.

The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios between 0.7070 and 0.7077 from this work agree with those of Romero *et al.* (2013), considering their progressive increase along the profile. They also support the explanation advanced by Romero *et al*. (2013) concerning the data by Nogueira *et al.* (2007) and Alvarenga *et al.* (2008), which represent a signature with a contribution of radiogenic Sr probably leached from siliciclastic minerals rather than the primary signature of seawater. This reinforces the importance of using a procedure such as that of Bailey *et al.* (2000), to ensure that the signature from only the carbonate phase is being determined.

Soares & Nogueira (2008) identified a deepening of the platform where the Guia Formation deposited, suggesting that the carbonates formed in this environment would gradually move away from continental sources. Then a decrease of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios should therefore be expected. However, data from this work and from Romero *et al.* (2013) indicate that the continental contribution during the formation of carbonates continued to increase rapidly along the profile. This increase in the Sr isotopic ratio despite the deepening of the basin suggests that the intensity of continental weathering has increased independently of the basin distance and depth. Such behavior is in better agreement with the "weathering" model proposed by Hoffman *et al.* (2017), which

suggested that the ocean alkalinity was controlled by intense weathering, resulting in the formation of the Marinoan cap carbonate.

The Guia Formation is overlain by the Serra do Quilombo and Nobres formations, which also show an increase in the isotopic composition of Sr. While in the Guia Formation the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio ranges from 0.7070 to 0.7077, it ranges from 0.7082 to 0.7085 in the Serra do Quilombo Formation and from 0.7085 to 0.7088 in the Nobres Formation (Nogueira *et al*. 2019). These progressively higher $^{87}Sr/^{86}Sr$ values attest the progressive increase in the continental contribution throughout the whole profile of the Araras Group.

5.5.2.3 Comparison with Marinoan cap carbonates worldwide

After the Marinoan glaciation the carbonate layers worldwide deposited in a short period. In modern analogs, Font *et al.* (2010) deduced a very fast sedimentation rate that could also apply to Marinoan cap carbonates. This means that the increase in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio occurred in a very short time, with a sedimentation time for the Marinoan carbonate layers of less than 1 Ma, on the order of a few hundred thousand years. Then the increase in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio along the Calcário Tangará Quarry section indicates a sudden change of the characteristics of seawater due to the progressive increase in the contribution of continental material as the thaw occurs, bringing Sr from river water together with terrigenous material, that is, an important influx of radiogenic Sr dissolved in river waters.

On a global scale, Sr isotopic data on marine carbonate rocks were used to establish the Sr evolution of seawater during the Neoproterozoic. This evolution is represented by different curves that have been compiled by Melezhik *et al.* (2001) and depict the complex behavior of the Sr isotopic signatures during the Neoproterozoic, especially at the Cryogenian/Ediacaran transition. However, all curves indicated an abrupt increase shortly after the Marinoan glaciation. Halverson *et al.* (2007) pointed out two processes for such an abrupt increase: (a) stratification of the ocean between the ocean floor and its surface, with the composition of Sr highly influenced in the latter by a large influx of radiogenic Sr from continental fresh waters (Shields 2005, Hurtgen *et al*. 2006); (b) high rates of silicate weathering resulting in a large flow of radiogenic Sr to the ocean surface (Hoffman *et al.* 1998b, Kasemann *et al.* 2005).

Among the several proposals for the Sr isotopic evolution curve of seawater over the Neoproterozoic, the values obtained in this work are in greater agreement with the curve

proposed by Halverson *et al.* (2010). According to these authors, the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio was 0.7072 at the end of the Cryogenian, which is compatible with the data by Romero *et al.* (2013) and those from this work (Figure 9). This confirms its rapid increase shortly after the glaciation up to around 0.7080 in the second half of Ediacaran.

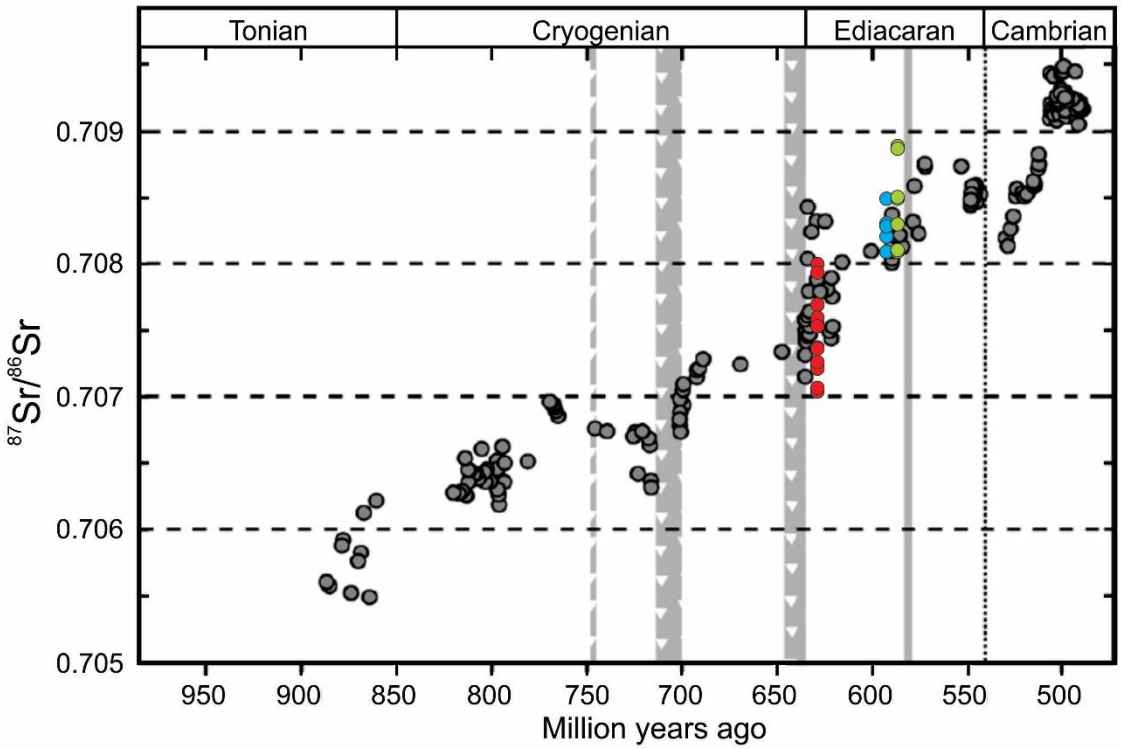


Figure 9 - Compilation of Sr isotopic data from Halverson *et al.* (2007, 2010), Shields *et al.* (2005), Nogueira *et al.* (2007), Melezhik *et al.* (2001) and unpublished data from Milhomem Neto (2012), in the Guia (red dots; this work), Serra do Quilombo (blue dots) and Nobres (green dots) formations. Modified from Halverson *et al.* (2010).

Sr isotopic data from more recent works on late Cryogenian and early Ediacaran carbonate layers around the world were compiled in Figure 10. Such formations have an age within the range of 622 ± 30 Ma determined for the Guia Formation. Pre-Marinoan carbonate rocks like the Taishir Formation, Mongolia (0.7070-0.7074) and Keele Formation, NW Canada (0.7071-0.7072) show low and constant $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios. These $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of carbonate layers show wide variations right after the Marinoan glaciation, from values similar to pre-Marinoan data (Guia, Hayhook, Maieberg and Ol. formations), up to higher values close to 0.7086 (Bambui Group, in Brazil).

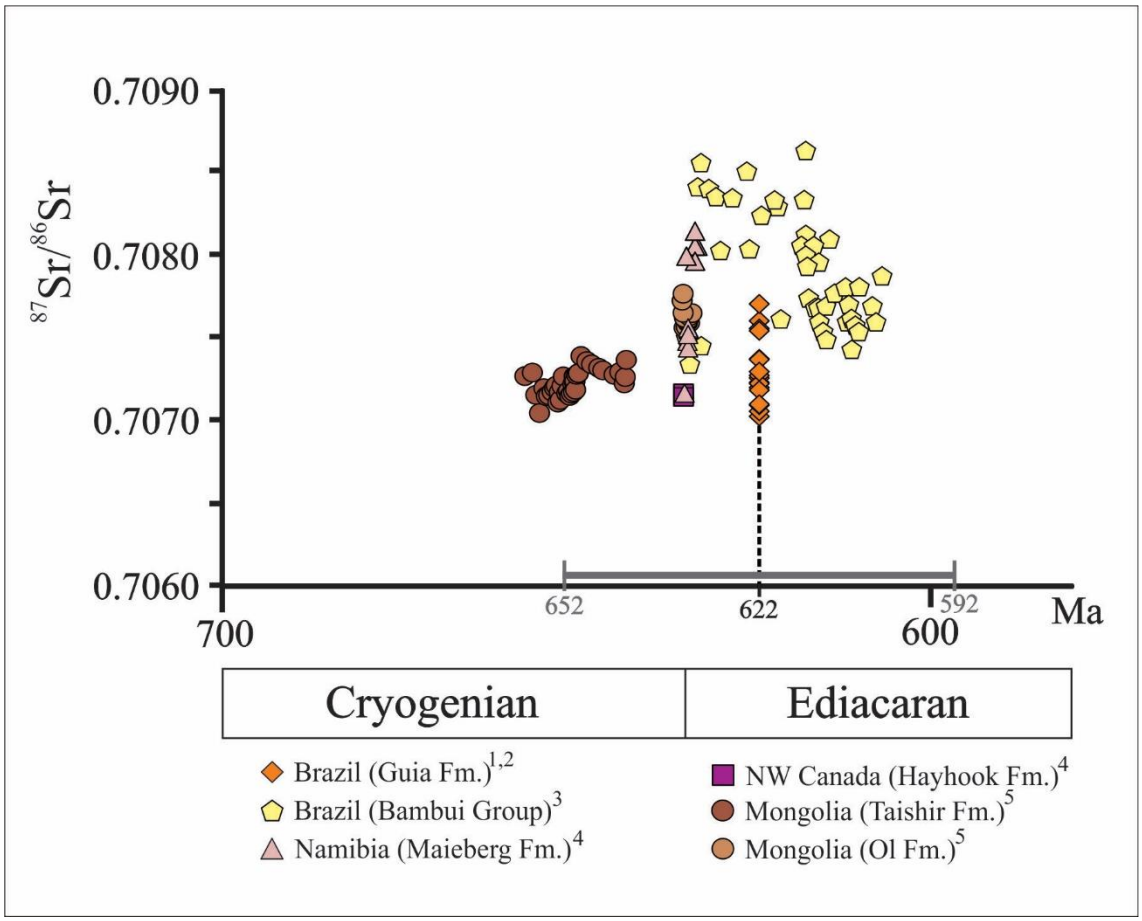


Figure 10 - Compilation of data from the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio to the end of Cryogenian - beginning of Ediacaran around the world; Source: (1) This work, (2) Romero *et al.* (2013), (3) Caxito *et al.* (2021), (4) Halverson *et al.* (2007) and (5) Bold *et al.* (2016).

The data compiled in figure 10 were obtained by step-leaching method with weak and diluted acid (acetic acid or ammonium acetate) for the dissolution of carbonates. Thus, no significant influence of Sr from terrigenous material on the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio is expected and these values are representative of the isotopic composition of seawater at the time and in the place where these rocks were formed. The large variation in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio (0.7070 to 0.7086) immediately after the Marinoan glaciation can be explained by the increased influence of the continental waters to the oceans. According to Wei *et al.* (2019), the Sr isotopes along sections of the Maieberg formation consistently exhibit a covariable trend in the lithological successions of the respective carbonate layers that can be well explained with a diagenetic mixing model. According to this model, the positive $^{87}Sr/^{86}Sr$ excursion may result from the increasing influence of melted water (high $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of dissolved Sr) and runoff from newly exposed continental rocks that mix in the marine waters (low $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio), right after the Marinoan glaciation. The interpretation of the Sr isotopic data of this work regarding the Guia Formation is

by the proposal of Wei *et al*. (2019), involving the mixture of Sr dissolved in melting freshwater with ocean waters, and not only a Sr contribution of the terrigenous material transported by freshwater.

5.5.3 Nd isotopic signature

Neodymium is incorporated into the structure in carbonates at the time of precipitation (Banner 2004). Then it records the isotopic signature and model ages of mantle extraction from the source rocks which were eroded and transported to the oceanic basin, and finally incorporated in the seawater and precipitated along with the carbonates.

The T_{DM} ages of these rocks represent the average time since their continental sources were initially extracted from the mantle (Banner 2004). Except for the TS-114 sample, which displayed a Neoarchean age, the T_{DM} ages are all Rhyacian to Orosirian, ranging from 1.85 Ga to 2.23 Ga. These ages are in accordance with those of crust formation in the Maroni-Itacaiúnas (~2.0-2.5 Ga) and Ventuari-Tapajós (~1.8-2.0 Ga) provinces and the Rio Negro-Juruena province (~1.5-2.0 Ga) of the Amazonian Craton (Cordani & Sato 1999). However, it cannot be excluded that the T_{DM} ages reflect the contribution of other nearby sources, such as rocks from the Sunsás Province, since their T_{DM} ages are within the same range as these older provinces in the Amazon Craton (Cordani & Sato, 1999, Santos *et al.* 2008). Furthermore, considering the great distance of the Maroni-Itacaiúnas province from the Tangará da Serra area, it cannot be excluded that the Rhyacian TDM ages may represent mixing ages between an older and closer source, such as the Carajás Province (~3.0 ± 0.1 Ga; Feio *et al*. 2013) and sources from the other younger provinces. Such a crust constitutes the basement of the Guia Formation, and probably the continental crustal source from the sediments transported by the river waters. The ε_{Nd} values were all negative, from -11.1 to -4.7, and these data suggest that the Nd dissolved in water and precipitated in carbonates and/or the siliciclastic minerals originates from an old crust. Unlike Sr, which isotopic ratio tends to increase along the section, the Nd isotopic compositions vary rapidly and randomly to more or less radiogenic values, with great amplitude (Figure 11). However, as the dissolution was done with strong acid it cannot be asserted that the seawater Nd isotopic composition is changing, because the terrigenous minerals may also play an important role in the Nd isotopic compositions of the carbonate rocks.

The TS-114 sample is the only one that showed agreement between the Sr and Nd data, with the highest $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio (0.7077), together with the lowest value of ε_{Nd} (-11.1) and the oldest T_{DM} age (2.54 Ga). The non-correlation between Sr and Nd isotopic data for most samples may be linked to different types of contribution: in the case of Sr, it would be dissolved in seawater, and in the case of Nd, from siliciclastic material or mixing of both contributions.

Dantas *et al*. (2009) performed Sm-Nd analyses in Neoproterozoic sedimentary rocks of the Araras group and Paraguay Belt. For carbonates of the Araras Group, the T_{DM} ages are between 1.74 Ga and 2.11 Ga, and ε_{Nd} values (calculated at 600 Ma) between -8.2 and -11.4, which suggests an old continental source. Similar isotopic signatures were obtained for glacial rocks in the successions studied by Dantas *et al*. (2009), which led the authors to infer a rapid rate of precipitation of the carbonates and that their isotopic composition was strongly influenced by the Amazonian craton basement.

In modern seawater the Nd isotopic composition is highly variable, with ε_{Nd} values from 0 to -25 (Van de Flierdt *et al.* 2016). Isotopic variations of Nd can be used to relate the residence time of Nd and mixing rates between the oceans (Piepgras & Wasserburg 1980). How seawater acquires its Nd isotopic composition is not yet fully resolved, due to the complex behavior of the Sm-Nd system and the short residence time of Nd in aquatic compartments. Hydrothermal vents in the deep ocean may influences the isotopic and mass balance of Nd in the oceans. However, it is accepted that a clear relationship exists between the presence of Nd in seawater and continental inputs, whether from river water or suspended sediments (Jeandel *et al*. 2007, 2013).

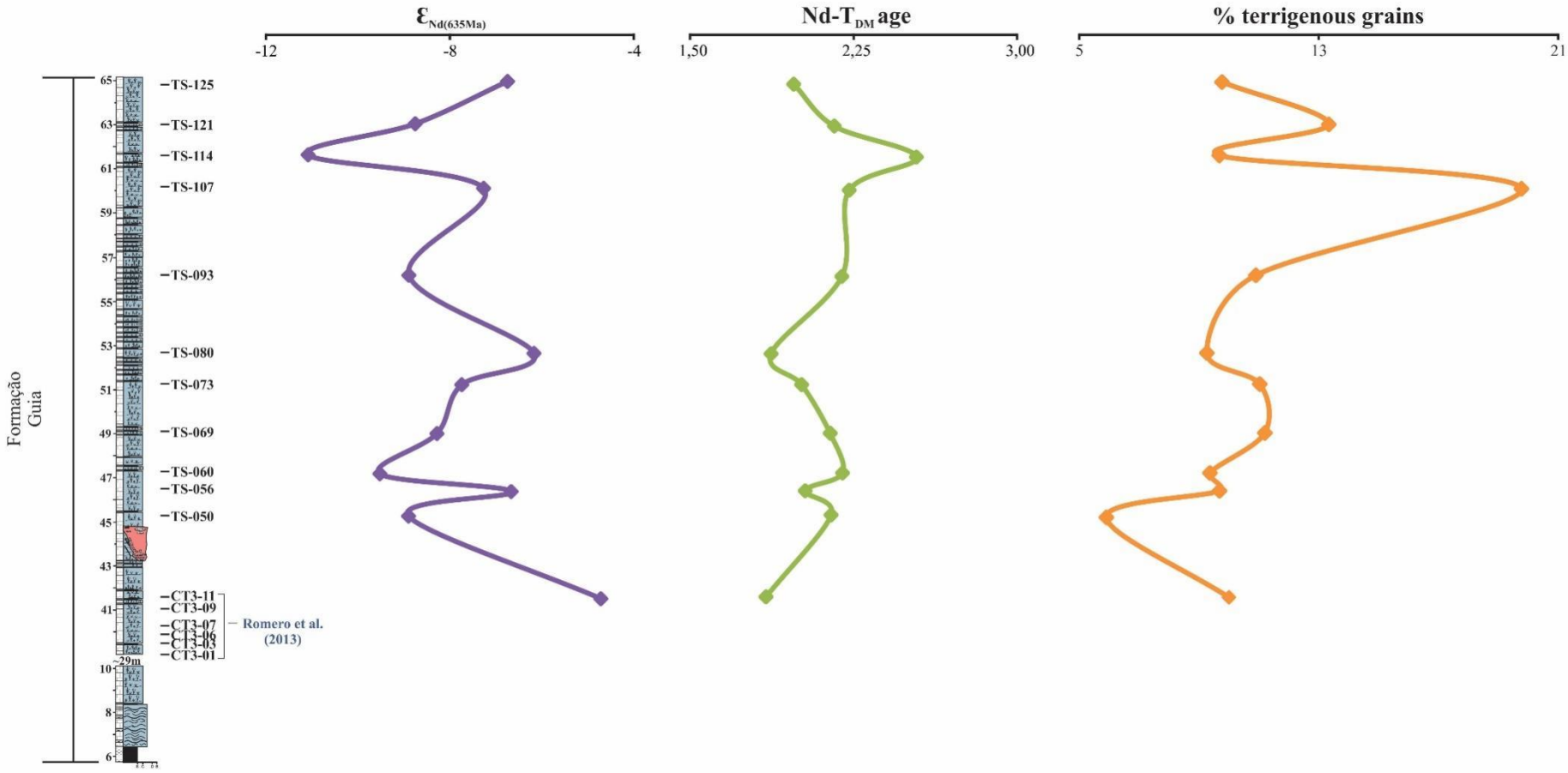


Figure 11 - Variation of $\varepsilon_{Nd(635Ma)}$, T_{DM} age and percentage of terrigenous grains in the samples along the section of the Guia Formation at Calcário Tangará Quarry.

Regarding the Nd isotopic composition from the Neoproterozoic oceans, Keto & Jacobsen (1988) proposed "The global average paleoceanic ε_{Nd} curve" for the last 800 Ma, where the ε_{Nd} varies from -1 to -10 Ma between 650 Ma and 600 Ma. Jiedong *et al*. (1997) obtained ε_{Nd} values between -4.5 and -8.0 for Chinese seawater during the Neoproterozoic through phosphatic sedimentary rocks and Manganese deposits. Condie & Aster (2013) reported the Nd and Sr isotopic evolution curves for seawater at a global scale from Neoproterozoic to Cretaceous, according to Keto & Jacobsen (1988) and Shields (2007), respectively.

The ε_{Nd} values of the samples from the Guia Formation and those of Dantas *et al.* (2009) at the time of deposition, with average values of -7.9 ± 1.7 and -10,0 ± 1.2, respectively, are in agreement with the Nd isotopic curve estimated for early Ediacaran seawater (Figure 12). Thus, it can be admitted that the carbonates of the Guia Formation portray the isotopic composition of Nd from seawater at the time they were precipitated.

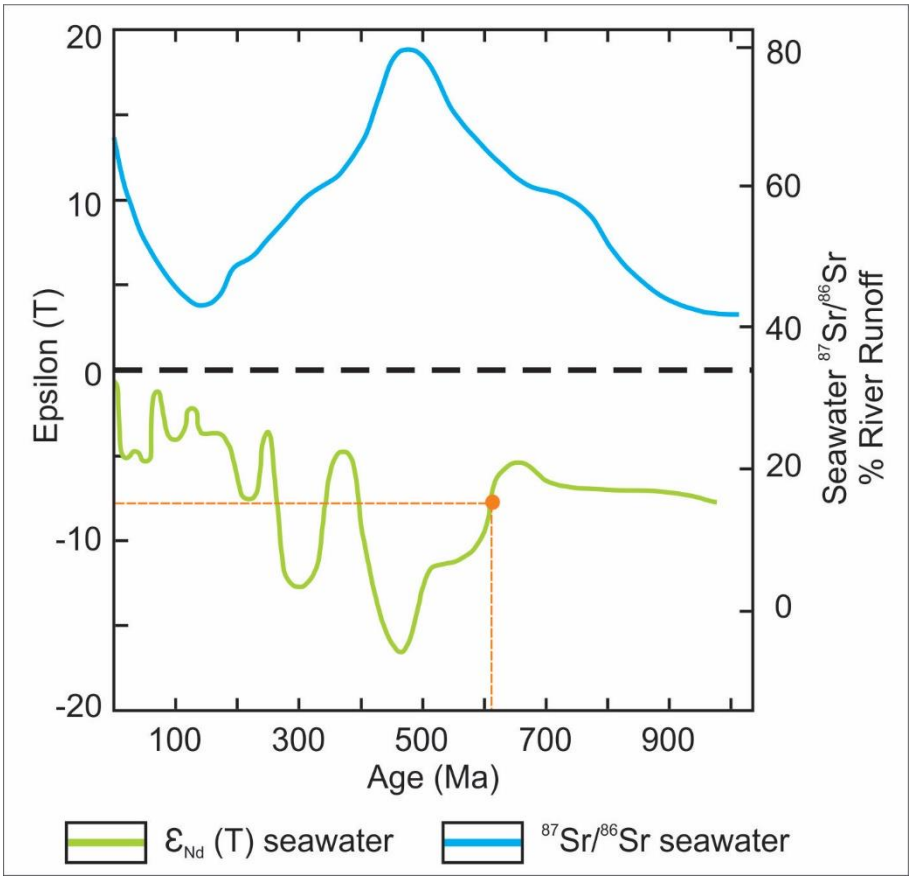


Figure 12 - Compilation of Sr and Nd isotopic compositions in seawater along the Neoproterozoic and Phanerozoic. The mean value of ƐNd seawater at 622 Ma is represented in orange and was found similar to those of the samples of this work. Modified from Condie & Aster (2013).

5.6 CONCLUSIONS

The petrographic and Pb-Sr-Nd isotopic study of the rocks of the upper portion of the Guia Formation in the region of Tangará da Serra, allowed us to draw the following conclusions for the Marinoan cap carbonate in the south of the Amazonian Craton:

The Pb-Pb age of 622 ± 30 Ma consolidated the age previously obtained by Romero *et al.* (2013), slightly improving its accuracy and reinforcing the relationship of the Guia Formation the with the Marinoan glaciation.

The continental influence on the ocean waters from which the carbonates of the Guia Formation precipitated was evidenced by all the methods used.

The petrographic study and X-ray diffraction allowed to identify quartz, mica and feldspar as the terrigenous materials disseminated in the rocks, in addition to diagenetic characteristics that may have facilitated the introduction of material coming from the continent during or after the precipitation of carbonates. An increase in the amount of siliciclastic material was evidenced throughout the profile studied, indicating an increase in the contribution of suspended material brought by continental waters.

An increasing continental contribution from dissolved Sr of freshwater is also evidenced by the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios in the carbonate phase of the samples which grew from 0.7070 to 0.7077 along the profile. This rapid increase in the Sr isotopic signature after the Marinoan glaciation indicates that mixing processes between ocean and continental waters were intense. This abrupt increase in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio (0.7070 to 0.7086) at the Cryogenian-Ediacaran transition is registered in post-Marinoan carbonate in different parts of the world, which can be explained by the increased continental influence in the ocean. The large variations of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios on a global scale indicate that the ocean waters did not reach homogeneity of the Sr isotopic signature during Ediacaran.

The $\varepsilon_{Nd(635Ma)}$ values, between -4.7 and -11.1, indicate the presence of Nd from suspended material transported from continents to seawater from which the carbonates precipitated. The T_{DM} ages between 1.84 Ga and 2.54 Ga suggest that the continental sources are the Paleoproterozoic provinces of the Amazonian Craton. As for Sr, the random variations of T_{DM} ages and ε_{Nd} values suggest important and rapid variations in the continental contribution to the post-Marinoan carbonates of the Araras Group.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for granting a master scholarship to the first author (Process No.

133936/2013-9), and a research scholarship to J.M. Lafon (Process No. 312393/2020-2). The authors are grateful to Dr. Rômulo Angélica for the analysis in the LCM laboratory (UFPA) and Dr. Afonso Nogueira for the support provided through the petrographic laboratory of the GSED research group. Additionally, the authors thank Dr. Fabricio Caxito and an anonymous reviewer for their helpful comments that greatly improved our manuscript.

REFERENCES

Almeida F.F.M. & Hasui Y. 1984. *O Pré-Cambriano do Brasil*. São Paulo, Edgard Blucher. 378p.

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., Santos R.V., Vieira L.C., Lima B.A.F., Mancini L.H. 2014. Meso-Neoproterozoic isotope stratigraphy on carbonates platforms in the Brasilia Belt of Brazil. *Precambrian Research*, **251**:164-18.

Babinski M., Trindade R.I.F., Alvarenga J.C., Boggiani P.C., Liu D., Santos R.V. 2006. Geochronological constraints on the Neoproterozoic glaciations in Brazil. *Snowball Earth*, **1**: 19–20.

Bailey T.R., McArthur J.M., Prince H., Thirlwall M.F. 2000. Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: whole rock analysis. *Chemical Geology*, **167**: 313-319.

Bandeira J., Nogueira A.C.R., Petri S., Riccomini C., Trindade R.I.F., Sial A.N., Ridalgo 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**: 595–606.

Bandeira J., McGee B., Nogueira A.C.R., Collins A.S., Trindade R. 2012. Sedimentological and provenance response to Cambrian closure of the Clymene ocean: The upper Alto Paraguai Group, Paraguay 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.

Barreto C.J.S., Lafon J.M., Rosa Costa L.T., Lima E.F. 2014. Palaeoproterozoic (~1.89 Ga) felsic volcanism of the Iricoume Group, Guyana Shield, South America: geochemical and Sm-Nd isotopic constraints on sources and tectonic environment. *International Geolgy. Review*. **56**: 1332–1356.

Bold U., Smith E.F., Rooney A.D., Bowring S.A., Buchwaldt R., Dudás F.O., Ramezani J., Crowley J.L., Schrag D.P., Macdonald F.A. 2016. Neoproterozoic stratigraphy of the Zavkhan terrane of Mongolia: the backbone for Cryogenian and early Ediacaran chemostratigraphic records. *American Journal of Science*, **316**: 1-63.

Caxito F., Lana C., Frei R., Uhlein G. J., Sial A. N., Dantas E. L., Pinto A. G., Campos F. C., Galvão P., Warren L. V., Okubo J., Ganade C. E. 2021. Goldilocks at the dawn of complex life: mountains might have damaged Ediacaran–Cambrian ecosystems and prompted an early Cambrian greenhouse world. *Scientific Reports*, **11**:20010

Caxito F.A., Halverson G.P., Uhlein A., Stevenson R., Dias T.C., Uhlein G.J. 2012. Marinoan glaciation in east central Brazil. *Precambrian Research*, **200-203**: 38-58.

Condon D., Zhu M., Bowring S., Wang E., Yang A., Jin Y. 2005. Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. *Science*, **308**: 95-98.

Condie K.C. & Aster R.C. 2013. Refinement of the supercontinent cycle with Hf, Nd, and Sr isotopes. *Geoscience Frontiers*, **4:** 667-680.

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.

Dantas E.L., Alvarenga C.J.S., Santos R.V., Pimentel M.M. 2009. Using Nd isotopes to understand the provenance of sedimentary rocks from a continental margin to a foreland basin in the Neoproterozoic Paraguay Belt, Central Brazil. *Precambrian Research*, **170**: 1-12.

DePaolo D.J. 1981. Neodymium isotopes in the Colorado Front Range and crust-mantle evolution in the Proterozoic. *Nature*, **291**: 193-196.

Dunham R.J. 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. *In*: Ham W.E. (ed.). *Classification of carbonate rocks*. [*S.l., s.n.*]. p. 21-108. (Am. Assoc. Petrol. Geol. Mem., 1).

Feio G.R.L., Dall'Agnol R., Dantas E.L., Macambira M.J.B., Santos J.O.S., Althoff F.J., Soares J.E.B. 2013. Archean granitoid magmatism in the Canaã dos Carajás area: implications for crustal evolution of the Carajás province, Amazonian craton, Brazil. *Precambrian Research* **227**: 157-185.

Flügel E. 2004. *Microfacies of carbonate rocks analysis*: interpretation and application. New York, Springer Berlin Heidelberg, 976 p.

Foden J., Barovich K., Jane M., O'Halloran G. 2001. Sr-isotopic evidence for Late Neoproterozoic rifting in the Adelaide Geosyncline at 586 Ma: implications for a Cu ore forming fluid flux. *Precambrian Research*, **106**: 291-308.

Font E., Nédélec A., Trindade R.I.F., Moreau C. 2010. Fast or slow melting of the Marinoan snowball Earth? The cap dolostone record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **295**: 215-225.

Halverson G.P., Dudás F.O., Maloof A.C., Bowring S.A. 2007. Evolution of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ 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**(4): 337-350.

Higgins J.A. & Schrag D. P. 2003. Aftermath of a snowball Earth. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems,* 4 (3): 1028.

Hoffman P.F., Kaufman A.J., Halverson G.P., Schrag D.P. 1998a. A Neoproterozoic Snowball Earth. *Science,* **281**: 1342-1346.

Hoffman P., Kaufman A., Halverson G. 1998b. Comings and goings of global glaciations on a Neoproterozoic tropical platform in Namibia. *GSA Today*, **8:** 1–9.

Hoffman P.F & Schrag D.P. 2002. The Snowball earth hypothesis: testing the limits of global changes. *Terra Nova,* **14**(3): 129-155.

Hoffman 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

Hoffman P.F., Abbot D.S., Ashkenazy Y., Benn D.I., Brocks J.J., Cohen P.A., Cox G.M., Creveling J.R., Donnadieu Y., Erwin D.H., Fairchild I.J., Ferreira D., Goodman J.C., Halverson G.P., Jansen M.F., Le Hir G., Love G.D., Macdonald F.A., Maloof, A.C., Partin C.A., Ramstein G., Rose B.E.J., Rose C.V., Peter M. Sadler P.M., Tziperman E., Voigt A., Warren S.G. 2017. Snowball Earth climate dynamics and Cryogenian geology-geobiology. Science Advances, 3: e1600983.

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.

Jacobsen S.B. & Kaufman A.J. 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chemical Geology*, **161**: 37-57.

Jeandel C., Arsouze T., Lacan F., Téchiné P., Dutay J.-C. 2007. Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins. *Chemical Geology*, **239:** 156-164.

Jeandel C., Delattre H., Grenier M., Pradoux C, Lacan F. 2013. Rare earth element concentrations and Nd isotopes in the Southeast Pacific Ocean. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. **14**: 328–341.

Jiedong Y., Xiancong T., Yaosong X. 1997. Nd isotopic variations of Chinese seawater during Neoproterozoic through Cambrian. *Chemical Geology*, **135**: 127-137.

Kaufman A.J., Jacobsen S.B., Knoll A.H. 1993. The Vendian record of Sr- and C-isotopic variations in seawater: implications for tectonics and paleoclimate. *Earth and Planetary Sciences Letters,* **120**: 409–430.

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.

Keto L.S. & Jacobsen S.B. 1988. Nd isotopic variations of Phanerozoic paleoceans. *Earth and Planetary Science Letters*, **90**: 395-410.

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.

Marzoli A., Renne P.R., Piccirillo E.M., Ernesto M., Bellieni G., Min A. de. 1999. Extensive 200-Million-Year-Old continental flood basalts of the Central Atlantic Magmatic Province. *Science* 284, 616-618.

Melezhik V.A., Gorokhov I.M., Kuznetsov A.B., Fallick A.E. 2001. Chemostratigraphy of Neoproterozoic carbonates: implications for 'blind dating'. *Terra Nova*, **13(1)**: 1-11.

Milhomem Neto J.M. 2012. Paleoambiente e quimioestratigrafia da formação Serra do Quilombo, Neoproterozóico da Faixa Paraguai Norte, regiões de Cáceres e Nobres (MT). MSc. Dissertation. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. 72p.

Narbonne G.M., Kaufman A.J., Knoll A.H. 1994. Integrated chemostratigraphy and biostratigraphy of the Windermere Supergroup, northwestern Canada: Implications for Neoproterozoic correlations and the early evolution of animals. *Geological Society of America Bulletin*, **106**: 1281-1292.

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.

Nogueira A.C.R. & Riccomini C. 2006. O Grupo Araras (Neoproterozoico) na Parte Norte da Faixa Paraguai e Sul do Cráton Amazônico, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, **36**: 623-640.

Nogueira A.C.R., Romero G.R., Sanchez E.A.M., Domingos F.H.G., Bandeira J., Santos I.M., Pinheiro R.V.L., Soares J.L., Lafon J.M., Afonso J.W.L., Santos H.P., Rudnitzki I.D. 2019. The Cryogenian-Ediacaran boundary in the Southern Amazon Craton. *Chemostratigraphy Across Major Chronological Boundaries*, **240**: 89-114.

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. In: *VII South American Symposium on Isotope Geology Brasília*. *Short Papers*, 309-312.

Paz, S.P.A., Kahn H., Angélica R.S. 2018. A proposal for bauxite quality control using the combined Rietveld - Le Bail - Internal Standard PXRD Method - Part 1: hkl model developed for kaolinite. *Minerals Engineering*, **118**: 52-61.

Piepgras D.J. & Wasserburg G.J. 1980. Neodymium isotopic variations in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, **50**: 128-138.

Platzner I., Ehrlich S., Halicz L. 2001. Isotope-ratio measurements of lead in NIST standard reference materials by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, **370**: 324-328.

Pokrovskii B.G., Melechik V.A., Bujakaite M.I. 2006. Carbon, Oxygen, Strontium, and Sulfur Isotopic Compositions in Late Precambrian Rocks of the Patom Complex, Central Siberia: Communication 1. Results, Isotope Stratigraphy, and Dating Problems. *Lithology and Mineral Resources*, **41(5)**: 450-474.

Prave A.R., Condon D.J., Hoffmann K.H., Tapster S., Fallick A.E. 2016. Duration and nature of the end-Cryogenian (Marinoan) glaciation. *Geology*, **44**: 61634.

Romero J.A.S., Lafon J.M., Nogueira A.C.R., Soares J.L. 2013. Sr isotope geochemistry and Pb–Pb geochronology of the Neoproterozoic cap carbonates, Tangará da Serra, Brazil. *International Geology Review*, **55**(2): 185-203.

Rudnitzki I.D., Romero G.R., Hidalgo R., Nogueira A.C.R. 2016. High frequency peritidal cycles of the upper Araras Group: Implications for disappearance of the neoproterozoic carbonate platform in southern Amazon Craton. *Journal of South American Earth Sciences*, **65**: 67-78.

Sansjofre P., Trindade R.I.F., Ader M., Soares J.L., Nogueira A.C.R., Tribovillard N. 2014. Paleoenvironmental reconstruction of the Ediacaran Araras platform (Western Brazil) from the sedimentary and trace metals record. *Precambrian Research*, **241**: 185-202.

Santos J.O.S., Rizzotto, G.J., Potterd P.E., McNaughton N.J, Matos R.S., Hartmann L.A., Chemale Jr. F., Quadros M.E.S. 2008. Age and autochthonous evolution of the Sunsás Orogen in West Amazon Craton based on mapping and U–Pb geochronology. *Precambrian Research*, **165**: 120–152

Santos R.F., Nogueira A.C.R., Romero G.R., Soares J.L., Bandeira Júnior J. 2021. Life in the aftermath of Marinoan glaciation: The giant stromatolite evolution in the Puga cap carbonate, southern Amazon Craton, Brazil. *Precambrian Research*, **354**: 106059.

Sawaki Y., Ohno T., Tahata M., Komiya T., Hirata T., Maruyama S., Windley B.F., Han J., Shu D., Li Y. 2010. The Ediacaran radiogenic Sr isotope excursion in the Doushantuo Formation in Three Gorges area, South China. *Precambrian Research*, **176**: 46-64.

Shields G.A. 2005. Neoproterozoic cap carbonates: a critical appraisal of existing models and the plumeworld hypothesis. *Terra Nova*, **17(4)**: 299-310.

Sial A.N., Gaucher C., Silva F.M.A., Ferreira V.P., Pimentel M.M., Lacerda L.D., Silva F.E.V., Cezario W. 2010. C-, Sr-isotope and Hg chemostratigraphy of Neoproterozoic cap carbonates of the Sergipano Belt, Northeastern Brazil. *Precambrian Research*, 182: 351-372.

Sial A.N., Gaucher C., Misi A., Boggiani P.C., Alvarenga C.J.S., Ferreira V.P., Pimentel M.M., Pedreira J.A., Warren L.V., Fernández-Ramírez R., Geraldes M., Pereira N.S., Chiglino L., Cezario W.S. 2016. Correlations of some Neoproterozoic carbonate-dominated successions in South America based on high-resolution chemostratigraphy. *Brazilian Journal of Geology*, **46(3)**: 439-488.

Soares J.L. & 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**(4): 715-729.

Soares J.L., Nogueira A.C.R., Santos R.F., Sansjofre P., Ader M., Truckenbrodt W. 2020. Microfacies, diagenesis and hydrocarbon potential of the Neoproterozoic cap carbonate of the southern Amazon Craton. *Sedimentary Geology*, **406**: 105720.

Soares J.L. 2012. Paleoambiente e isótopos de C e O da capa carbonática de Tangará da Serra (MT), margem sul do cráton amazônico. PhD Thesis., Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. 152p.

Tucker M.E. 1992. Sedimentary petrology: an introduction to the origin of sedimentary rocks. 2ed. [*S.l.*], Blackwell Scientific Publications. 260 p.

Van de Flierdt T., Griffiths A.M., Lambelet M., Little S.H., Stichel T., Wilson D.J. 2016. Neodymium in the oceans: a global database, a regional comparison and implications for palaeoceanographic research. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **374**: 20150293.

Verdel C., Phelps B., Welsh K. 2018. Rare earth element and $^{87}Sr/^{86}Sr$ step-leaching geochemistry of central Australian Neoproterozoic carbonate. *Precambrian Research*, **310**: 229-242.

Wei. G.Y., Hood A.V.S., Chen X., Li D., Wei W., Wen B., Gong Z., Yang T., Zhang Z.F., Ling H.F. 2019. Ca and Sr isotope constraints on the formation of the Marinoan cap dolostones. *Earth and Planetary Science Letters*, **511**: 202-212.

Wright D. 1999. The role of sulfate-reducing bacteria and cyanobacteria in dolomite formation in distal ephemeral lakes of the Coorong region South Australia. *Sedimentary Geology*, **126**:147-157.

Yang J., Jansen M. F., Macdonald F. A., and About D. S. 2017. Persistence of a freshwater surface ocean after a snowball Earth. The Geological Society of America, 45(7): 615-618.

Yoshioka H., Asahara Y., Tojo B., Kawakami S.I. 2003. Systematic variations in C, O, and Sr isotopes and elemental concentrations in Neoproterozoic carbonates in Namibia: implications for a glacial to interglacial transition. *Precambrian Research*, **124**: 69-85.

.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos petrográficos e isotópicos Sr-Nd-Pb das rochas da porção superior da Formação Guia na região de Tangará da Serra, permitiram tirar as seguintes conclusões sobre as condições de formação da camada carbonática pós-marinoana no sul do Cráton Amazônico:

A idade Pb-Pb de 622 ± 30 Ma para a Formação Guia consolidou a idade previamente obtida por Romero *et al*. (2013), melhorando ligeiramente a sua precisão. Esses dados reforçam a relação entre a camada carbonática da base do Grupo Araras e a glaciação marinoana.

A influência continental nas águas oceânicas de onde precipitaram os carbonatos da Formação Guia foi evidenciada por todos os métodos utilizados.

Identificação dos materiais terrígenos disseminados nas rochas através do estudo petrográfico, como quartzo, mica e feldspato, além de características diagenéticas que podem ter facilitado a introdução de material proveniente do continente durante ou após a precipitação dos carbonatos. A difração de raios-X no material residual, após a dissolução da fase carbonática, confirmou os principais minerais siliciclásticos observados na petrografia. Além disso, foram identificados minerais menos abundantes como a pirita, característicos da Formação Guia e descritos em trabalhos anteriores.

Dados isotópicos de Sr também mostraram a influência continental nos carbonatos da Formação Guia. Variações internas aleatórias da relação $^{87}Sr/^{86}Sr$ foram identificadas para cada amostra. Tais variações podem ser explicadas pela incorporação de Sr radiogênico durante a diagênese ou pela presença de uma pequena quantidade de Rb disseminada e produzindo ^{87}Sr no local após a formação de carbonatos. No entanto, um estudo geoquímico mais detalhado é necessário para esclarecer a origem dessas variações internas.

Foi evidenciado um aumento na quantidade de material siliciclástico ao longo do perfil estudado, indicando um aumento na contribuição de material em suspensão trazido pelas águas continentais.

As composições isotópicas de Sr na fase carbonática das amostras também aumentaram ao longo do perfil. Os valores de $^{87}Sr/^{86}Sr$ cresceram de 0,7070 para 0,7077 indicando o aumento da contribuição continental de Sr dissolvido de água doce. Este rápido aumento na assinatura isotópica do Sr após a glaciação marinoana indica que os processos de mistura entre o oceano e as águas continentais foram intensos. Estudos da composição isotópica do Sr em camadas carbonáticas pós-marinoanas em diferentes partes do mundo também registraram esse aumento abrupto da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,7070 para 0,7086) na transição Criogeniano-

Ediacarano, o que pode ser explicado pelo aumento da influência continental no Oceano. As grandes variações das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ em escala global indicam que as águas oceânicas não atingiram a homogeneidade da assinatura isotópica do Sr durante o período Ediacarano.

As idades modelo Nd-T_{DM} dos carbonatos da Formação Guia entre 1,84 Ga e 2,54 Ga são comparáveis às encontradas para a formação de crosta continental em rochas das províncias paleoproterozoicas do Cráton Amazônico, que formam o embasamento do Grupo Araras. Os valores de $\varepsilon_{Nd(635Ma)}$, todos negativos entre -4,7 e -11,1, provavelmente indicam a presença de Nd de material suspenso transportado do continente para a água do mar de onde precipitaram os carbonatos. As variações aleatórias das idades Nd-T_{DM} e dos valores de ε_{Nd} novamente sugerem variações importantes e rápidas na contribuição continental para os oceanos pós-marinoanos.

REFERÊNCIAS

Adams A.E., Mackenzie W.S., Guilford C. 1984. *Atlas of sedimentary rocks under the microscope*. Longman, Harlow, 140 p.

Almeida F.F.M. & Hasui Y. 1984. *O Pré-Cambriano do Brasil*. São Paulo, Edgard Blucher, 378 p.

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**(4):469-479.

Alvarenga C.J.S., Santos R.V., Vieira L.C., Lima B.A.F., Mancini L.H. 2014. Meso-Neoproterozoic isotope stratigraphy on carbonates platforms in the Brasilia Belt of Brazil. *Precambrian Research*, **251**:164-18.

Babinski M., Trindade R.I.F., Alvarenga J.C., Boggiani P.C., Liu D., Santos R.V. 2006. Geochronological constraints on the Neoproterozoic glaciations in Brazil. *Snowball Earth*, **1**: 19-20.

Bailey T.R., McArthur J.M., Prince H., Thirlwall M.F. 2000. Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: whole rock analysis. *Chemical Geology*, **167**(3-4):313-319.

Bandeira J., McGee B., Nogueira A.C.R., Collins A.S., Trindade R. 2012. Sedimentological and provenance response to Cambrian closure of the Clymene ocean: The upper Alto Paraguai Group, Paraguay belt, Brazil. *Gondwana Research*, **21**:323-340.

Bandeira, J., Nogueira, A.C.R., Petri, S., Riccomini, C., Trindade, R.I.F., Sial, A.N., Ridalgo, 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,* São Paulo, **37**(3):595–606.

Banner J.L. 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth-Science Reviews*, **65**(3-4):141-194.

Banner J.L. & Hanson G.N. 1990. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**:3123-3137.

Bertotti A.L. 2005. *Metodologia Samário/Neodímio:* uma abordagem analítica simplificada e alguns exemplos aplicativos. MS Dissertation, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 105 p.

Bold U., Smith E.F., Rooney A.D., Bowring S.A., Buchwaldt R., Dudás F.O., Ramezani J., Crowley J.L., Schrag D.P., Macdonald F.A. 2016. Neoproterozoic stratigraphy of the Zavkhan terrane of Mongolia: the backbone for Cryogenian and early Ediacaran chemostratigraphic records. *American Journal of Science*, **316**:1-63.

Brito Neves B.B. & Fuck R.A. 2013. Neoproterozoic evolution of the South-American platform. *Journal of South American Earth Sciences*, **47**:72-89.

Burke W., Deniso R., Hetherington E., Koepnik R., Nelson M., Omo J. 1982. Variations of Seawater $^{87}Sr/^{86}Sr$ throughout Phanerozoic shales. *Geology*, **10** 516-519.

Caxito F.A., Halverson G.P., Uhlein A., Stevenson R., Dias T.C., 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 Planet*, **80:**241.

Condon D., Zhu M., Bowring S., Wang E., Yang A., Jin Y. 2005. Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. *Science*, **308**(5718):95-98.

DePaolo D.J. 1981. Neodymium isotopes in the Colorado Front Range and crust-mantle evolution in the Proterozoic. *Nature*, **291**:193-196.

DePaolo D.J. 1988. *Neodymium isotope geochemistry:* an introduction. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Springer-Verlag, 187 p.

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 according to despositional textures*. [*S.l., s.n.*]. p.21-108. (American Association of Petrology and Geology, 1).

Faure G. & Mensing T.M. 2005. *Isotopes*: principles and applications. 3. ed. New Jersey, Hoboken. 897 p.

Flügel E. 2004. *Microfacies of carbonate rocks analysis:* interpretation and application. 2ed. Berlin, Heidelberg, Springer. 984 p.

Gioia S.M.C.L., Pimentel M.M. 2000. The Sm-Nd isotopic method in the geochronology laboratory of the University of Brasília. *Anais Academia Brasileira*, **72**: 220-245.

Halverson G.P., Dudás F.O., Maloof A.C., Bowring S.A. 2007. Evolution of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ composition of Neoproterozoic seawater. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **256**(3-4):103-129.

Halverson G.P., Wade B.P., Hurtgen M.T., Barovich K.M. 2010. Neoproterozoic chemostratigraphy. *Precambrian Research*, **182**(4): 337-350.

Hasui Y., Carneiro C.D.R., Almeida F.F.M., Bartorelli A. 2012. *Geologia do Brasil*. São Paulo, Beca, 900 p.

Higgins J.A. & Schrag D. P. 2003. Aftermath of a snowball Earth. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **4**(3): 1028.

Hoffman P.F., Abbot D.S., Ashkenazy Y., Benn D.I., Brocks J.J., Cohen P.A., Cox G.M., Creveling J.R., Donnadieu Y., Erwin D.H., Fairchild I.J., Ferreira D., Goodman J.C., Halverson G.P., Jansen M.F., Le Hir G., Love G.D., Macdonald F.A., Maloof, A.C., Partin C.A., Ramstein G., Rose B.E.J., Rose C.V., Peter M. Sadler P.M., Tziperman E., Voigt A., Warren S.G. 2017. Snowball Earth climate dynamics and Cryogenian geology-geobiology. *Science Advances*, **3**(11):e1600983.

Hoffman P.F., Kaufman A.J., Halverson G.P., Schrag D.P. 1998a. A Neoproterozoic Snowball Earth. *Science*, **281**(5381): 1342-1346.

Hoffman P., Kaufman A., Halverson G. 1998b. Comings and goings of global glaciations on a Neoproterozoic tropical platform in Namibia. *GSA Today*, **8**(5):1-9.

Hoffman P.F. & Schrag D.P. 2002. The Snowball earth hypothesis: testing the limits of global changes. *Terra Nova*, **14**(3): 129-155.

Jacobsen S. B. & Kaufman A. J. 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chemical Geology*, **161**(1-3):37-57.

Jahn B.M & Cuvellier H. 1994. Pb–Pb and U–Pb Geochronology of Carbonate Rocks: An Assessment. *Chemical Geology*, **115:**125-151.

Kaufman A.J., Jacobsen S.B., Knoll A.H. 1993. The Vendian record of Sr- and C-isotopic variations in seawater: implications for tectonics and paleoclimate. *Earth and Planetary Sciences Letters*, **120**(3-4):409-430.

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. *Stratigraphy and Geological Correlation*, **18**(3):252-268.

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

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.

Li D., Shields-Zhou G.A., Ling H.F., Thirlwall M. 2011. Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: Guidelines for the use of bulk carbonate and phosporite rocks. *Chemical Geology*, **290**:133-144.

Mahiques M.M., Tassinari C.C.G, Marcolini S., Violante R.A., Figueira R.C.L, Silveira I.C.A., Burone L., Sousa S.H.M. 2008. Nd and Pb isotope signatures on the Southeastern South American upper margin: Implications for sediment transport and source rocks. *Marine Geology*, **250**:51-63.

Medeiros Filho L.C., Lafon J.M., Souza Filho P.W.M. 2016. Pb-Sr-Nd isotopic tracing of the influence of the Amazon River on the bottom sediments in the lower Tapajos River. *Journal of South American Earth Sciences*, **70**:36-48.

Melezhik V.A., Gorokhov I.M., Kuznetsov A.B., Fallick A.E. 2001. Chemostratigraphy of Neoproterozoic carbonates: implications for 'blind dating'. *Terra Nova*, **13**(1):1-11.

Milhomem Neto J.M. 2012. *Paleoambiente e quimioestratigrafia da formação Serra do Quilombo, neoproterozóico da Faixa Paraguai Norte, regiões de Cáceres e Nobres (MT)*. MS Dissertation, Universidade Federal do Pará, Belém, 72 p.

Milhomem Neto J. M., Nogueira A. C. R., Macambira M. J. B. 2013. The type section of Serra do Quilombo Formation, Neoproterozoic Araras Group, Northern Paraguay Belt, state of Mato Grosso. *Brazilian Journal of Geology*, **43**(2):385-400.

Nogueira A. C. R. & Riccomini C. 2006. O Grupo Araras (Neoproterozoico) na Parte Norte da Faixa Paraguai e Sul do Cráton Amazônico, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, **36**(4):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**(1-2):168-190.

Nogueira A. C. R., Romero G. R., Sanchez E. A. M., Domingos F. H. G., Bandeira J., Santos I. M., Pinheiro R. V. L., Soares J. L., Lafon J. M., Afonso J. W. L., Santos H. P., Rudnitzki I. D. 2019. The Cryogenian-Ediacaran boundary in the Southern Amazon Craton. *Chemostratigraphy Across Major Chronological Boundaries,* **240**:89-114.

Oliveira E.C., Lafon J.M., Corrêa J.A.M., Carvalho J.H.S. 2016. Distribution and isotopic composition of lead in bottom sediments from the hydrographic system of Belém, Pará (western margin of Guajará Bay and Carnapijó River). *Brazilian Journal of Geology*, **46**(suppl 1):197-208.

Paula-Santos G.M., Caetano-Filho S., Babinski M., Trindade R.I.F., Guacaneme C. 2017. Tracking connection and restriction of West Gondwana São Francisco Basin through isotope chemostratigraphy. *Gondwana Research*, **42**:280-305.

Paula-Santos G.M., Figueiredo M.F., Babinski M. 2010. Isotopic anomalies (C, O and Sr) recorded in Ediacaran carbonates from the Guia Formation, Nothern Paraguai Belt, Brazil. *In:* 8º South American Symposium on Isotope Geology, Brasília,DF. *Short Papers*, p.309-312.

Paula-Santos G.M. 2012. *Quimioestratigrafia isotópica (C,O,Sr) e geocronologia (U-Pb, Sm-Nd) das rochas da Formação Sete Lagoas, grupo Bambuí*. MS Dissertation, Universidade de São Paulo, São Paulo, 124 p.

Piepgras D.J. & Wasserburg G.J. 1980. Neodymium isotopic variations in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, **50**(1):128-138.

Platzner I., Ehrlich S., Halicz L. 2001. Isotope-ratio measurements of lead in NIST standard reference materials by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, **370**(5):624-628.

Prave A.R., Condon D.J., Hoffmann K.H., Tapster S., Fallick A.E. 2016. Duration and nature of the end-Cryogenian (Marinoan) glaciation. *Geology*, **44**(8):631-634.

Romero J.A.S., Lafon J.M., Nogueira A.C.R., Soares J.L. 2013. Sr isotope geochemistry and Pb–Pb geochronology of the Neoproterozoic cap carbonates, Tangará da Serra, Brazil. *International Geology Review*, **55**(2):185-203.

Romero J.A.S. 2012. *Geoquímica Isotópica Sr e Geocronologia Pb-Pb da capa carbonática neoproterozoica do Grupo Araras, Tangará da Serra, MT*. MS Dissertation, Universidade Federal do Pará, Belém, 71 p.

Rudnitzki I.D., Romero G.R., Hidalgo R., Nogueira A.C.R. 2016. High frequency peritidal cycles of the upper Araras Group: Implications for disappearance of the neoproterozoic carbonate platform in southern Amazon Craton. *Journal of South American Earth Sciences*, **65**:67-78.

Sansjofre P., Trindade R.I.F., Ader M., Soares J.L., Nogueira A.C.R., Tribovillard N. 2014. Paleoenvironmental reconstruction of the Ediacaran Araras platform (Western Brazil) from the sedimentary and trace metals record. *Precambrian Research*, **241**:185-202.

Shields G.A. 2005. Neoproterozoic cap carbonates: a critical appraisal of existing models and the plumeworld hypothesis. *Terra Nova*, **17**(4):299-310.

Shields G.A. 2007. A normalised seawater strontium isotope curve: possible implications for Neoproterozoic-Cambrian weathering rates and the further oxygenation of the Earth. *eEarth*, **2**:35-42.

Sial A.N., Gaucher C., Misi A., Boggiani P.C., Alvarenga C.J.S., Ferreira V.P., Pimentel M.M., Pedreira J.A., Warren L.V., Fernández-Ramírez R., Geraldes M., Pereira N.S., Chiglino L., Cezario W.S. 2016. Correlations of some Neoproterozoic carbonate-dominated successions in South America based on high-resolution chemostratigraphy. *Brazilian Journal of Geology*, **46** (3):439-488.

Sial A.N., Gaucher C., Silva F.M.A., Ferreira V.P., Pimentel M.M., Lacerda L.D., Silva F.E.V., Cezario W. 2010. C-, Sr-isotope and Hg chemostratigraphy of Neoproterozoic cap carbonates of the Sergipano Belt, Northeastern Brazil. *Precambrian Research*, **182**(4):351-372.

Soares J.L. & 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**(4):715-729.

Soares J.L., Nogueira A.C.R., Santos R.F., Sansjofre P., Ader M., Truckenbrodt W. 2020. Microfacies, diagenesis and hydrocarbon potential of the Neoproterozoic cap carbonate of the southern Amazon Craton. *Sedimentary Geology*, **406**:105720.

Tucker M.E. 1992. *Sedimentary Petrology:* an introduction to the origin of sedimentary rocks. 2ed. Durham, Blackwell Scientific Publications, 260 p.

Van de Flierdt T., Griffiths A.M., Lambelet M., Little S.H., Stichel T., Wilson D.J. 2016. Neodymium in the oceans: a global database, a regional comparison and implications for palaeoceanographic research. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **374**(2081): 20150293.

Verdel C., Phelps B., Welsh K. 2018. Rare earth element and $^{87}Sr/^{86}Sr$ step-leaching geochemistry of central Australian Neoproterozoic carbonate. *Precambrian Research*, **310**:229-242.

Wright D. 1999. The role of sulfate-reducing bacteria and cyanobacteria in dolomite formation in distal ephemeral lakes of the Coorong region South Australia. *Sedimentary Geology*, **126**(1-4):147-157.

Yang J., Jansen M. F., Macdonald F. A., About D. S. 2017. Persistence of a freshwater surface ocean after a snowball Earth. *The Geological Society of America*, **45**(7):615-618.

Zhao Y.-Y., Zheng Y.-F., Chen F. 2009. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China. *Chemical Geology*, **265**:345-362.

Ministério da Educação
Universidade Federal do Pará
Sistema de Bibliotecas

TERMO DE AUTORIZAÇÃO E DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO EXCLUSIVA PARA PUBLICAÇÃO DIGITAL NO PORTAL INSTITUCIONAL DE ACESSO ABERTO DA UFPA

1. Tipo de documento: ( ) TCC[3] ( ) TCCE[4] (X) Dissertação ( ) Tese ( ) Artigo Científico ( ) Livro ( ) Capítulo de Livro ( ) Trabalho Apresentado em evento

2.Informações sobre a obra:

Autor: Nayra Michelly das Chagas Souza

RG: 6094916 CPF: 003.211.792-39 E-mail: nayra.souza.m@gmail.com

Telefone: (91) 99163-5894 Curso/Programa: Pós-graduação em Geologia e Geoquímica

Orientador: João Marinho Milhomem Neto Coorientador: —

Título do documento:

Geoquímica isotópica Sr-Nd-Pb na capa carbonática marinoana de Tangará da Serra - MT

Data da defesa: 01/02/2024 Area do Conhecimento: Geocronologia e Geologia Isotópica

Agência de Fomento (*se houver*):

3. Informação de disponibilização do documento:

Restrição para publicação: ( ) Total ( ) Parcial (X) Sem restrição

Justificativa de restrição total*:

Em caso de restrição parcial, especifique os capítulos restritos:

A partir de qual data esse documento poderá ser disponibilizado: 09/02/2024

4. Permissões[5]

Permite o uso comercial da obra? (X) Sim ( ) Não / Permitir modificações na obra? ( ) Sim (X) Não

O documento está sujeito a patentes? ( ) Sim (X) Não

5. T&D defendidas fora da instituição

É Tese ou Dissertação defendida fora da UFPA? ( ) Sim (X) Não

Belém, 09/02/2024
Local e Data

Nayra Michelly das Chagas Souza
Assinatura do autor

[3] Trabalho de Conclusão de Curso
[4] Trabalho de Conclusão de Curso em Especialização
[5] *Creative Commons Internacional 4.0*

Ministério da Educação
Universidade Federal do Pará
Sistema de Bibliotecas

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

Autor: Nayra Michelly das Chagas Souza

CPF: 003.211.792-39 Matrícula: 202101770027

Telefone (91) 99163589 4 e-mail: nayra.souza.m@gmail.com

Curso/Programa: Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica

Orientador: João Marinho Milhomem Neto

Coorientador: –

Data da Defesa: 01/02/2024

Título/Subtítulo: Geoquímica isotópica Sr-Nd-Pb na capa carbonática marinoana de Tangará da Serra - MT

Tipo do documento: ( ) TCC[1] ( ) TCCE[2] (X) Dissertação ( ) Tese ( ) Artigo Científico

( ) Livro ( ) Capítulo de livro ( ) Outro:

Declaro que, para os devidos fins, o presente trabalho é de minha autoria e que estou ciente:

- Dos Artigos 297 a 299 do Código Penal, Decreto-Lei n. 2.848 de 7 de dezembro de 1940;
- Da Lei n. 9.610, de 19 de fevereiro de 1998, que dispõe sobre os Direitos Autorais;
- Do Regimento Interno da Universidade Federal do Pará;
- Da lei 12.527 de novembro de 2011, que trata da Lei de Acesso à Informação;
- Da utilização da licença pública internacional *Creative Commons 4.0;*
- Que plágio consiste na reprodução de obra alheia e submissão da mesma como trabalho próprio ou na inclusão, em trabalho próprio, de ideias, textos, tabelas ou ilustrações transcritos de obras de terceiros sem a devida e correta citação referencial.

Nayra Michelly das Chagas Souza
Autor

Belém, 09 de Fevereiro de 2024
Local e Data

[1] Trabalho de Conclusão de Curso
[2] Trabalho de Conclusão de Especialização