



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA
METALOGÊNESE**

ANDREIA LIMA SANCHES

**FOSFORITOS NEOPROTEROZÓICOS DOS GRUPOS
VAZANTE (MG) E UNA (BA): ORIGEM, IDADES E
CORRELAÇÕES**

**SALVADOR/BA
2012**

ANDREIA LIMA SANCHES

**FOSFORITOS NEOPROTEROZÓICOS DOS GRUPOS
VAZANTE (MG) E UNA (BA): ORIGEM, IDADES E
CORRELAÇÕES**

Tese apresentada como requisito parcial
para a obtenção do título de Doutor na
Pós-Graduação em Geologia da
Universidade Federal da Bahia, na área
de concentração: Petrologia,
Metalogênese e Exploração Mineral

Orientador: Prof. Dr. Aroldo Misi

SALVADOR/BA
2012

ANDREIA LIMA SANCHES
Geóloga (Universidade Federal da Bahia – 1996)

**“FOSFORITOS NEOPROTEROZÓICOS DOS GRUPOS VAZANTE (MG) E UNA (BA):
ORIGEM, IDADES E CORRELAÇÕES”**

Tese aprovada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor na Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal da Bahia, na área de concentração: Petrologia, Metalogênese e Exploração Mineral.

APROVADA EM: 20/03/2012

BANCA EXAMINADORA:



Dr. Aroldo Misi – Orientador



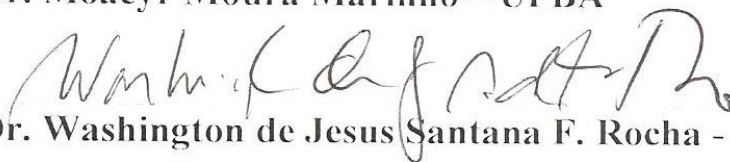
Dr. Alcides Nóbrega Sial – UFPE



Dr. Francisco Egidio Cavalcante Pinho – UFMT



Dr. Moacyr Moura Marinho – UFBA



Dr. Washington de Jesus Santana F. Rocha - UEFS

RESUMO

As sucessões neoproterozóicas do Cráton do São Francisco são constituídas por espessas camadas carbonáticas e siliciclásticas, acumuladas em bacias marinhas intracratônicas (epicontinentais) e em bacias de margem passiva, que bordejam a área cratônica. Estas sucessões formam os grupos Bambuí e Una (bacias intracratônicas), além dos grupos Vaza Barris/Miaba, Riacho do Pontal, Rio Preto, Rio Pardo, Macaúbas e parte do que foi denominado Grupo Vazante (bacias de margem passiva). Todas mostram, nas suas unidades basais, evidências claras (diamictitos glacio-marinhas) ou indiretas (excursões negativas de $\delta^{13}\text{C}$ ou outras) de eventos glaciais, provavelmente relacionados à glaciação Sturtiana, de caráter global (entre 750 e 700 Ma.). Além disso, um segundo evento glacial, possivelmente relacionado à glaciação Marinoana (entre 650 e 600 Ma.), pode estar representado em algumas dessas sucessões.

Os depósitos de fosfato (fosforitos) que ocorrem nas bacias sedimentares Neoproterozóicas do Cráton do São Francisco estão relacionadas a eventos de fosfatização global que ocorreram durante o final do Eon Proterozóico. Esses depósitos ocorrem em horizontes estratigráficos bem definidos das sucessões carbonáticas dos Grupos Bambuí e Una e da parte basal da sucessão até aqui denominada de Grupo Vazante. O estudo desses depósitos é de grande importância, não somente pelas implicações econômicas, mas também por se considerar a possibilidade de interpretações paleo-ambientais, a partir do uso de isótopos estáveis (carbono, oxigênio e enxofre), assinaturas isotópicas de razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e padrões de ETR, além de outras, em carbonato-fluorapatita ou francolita, o principal componente mineralógico de fosforitos primários, pouco ou nada intemperizados.

Neste trabalho foram estudados os fosforitos de Lagamar, Rocinha (Grupo Vazante) e Irecê (Grupo Una), comparativamente. Foram feitos levantamentos de campo, amostragem e análises isotópicas de Sr, C, O e S e ETR em carbonato-fluorapatita (CFA), além de datações Pb-Pb e determinações isotópicas de Sm-Nd. Todas as amostras foram devidamente purificadas.

As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas para os fosfato de Lagamar e Rocinha (melhor preservadas, com Sr total > 1000 ppm e razão Mn/Sr < 0,5 ppm), variaram em torno de 0,70760 e 0,70791, ou seja, dentro da faixa esperada para o intervalo próximo a 650 Ma (Criogeniano superior) na curva de variação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ durante o Neoproterozóico e Cambriano. Com relação ao depósito de Irecê, todos os dados obtidos a partir das amostras de CFA mostram valores muito elevados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, com exceção de uma amostra de micrita associada ao CFA com excelente grau de preservação (Sr = 2384 ppm e Mn/Sr = 0,03) - cujo valor (0,70752) está próximo, porém ligeiramente abaixo do limite mínimo da faixa obtida para Rocinha e Lagamar, o que pode significar que se trata de um evento um pouco mais antigo, possivelmente relacionado ao Criogeniano Médio. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos em todas as amostras estão situados entre +7,40 e -8,54‰

VPDB, valores esses que caem na faixa de idade entre 700 e 600 Ma., quando lançados na curva de evolução durante o Neoproterozóico-Cambriano.

Os resultados de $\delta^{13}\text{C}$ negativos para o CFA sugerem ambientes sub-óxicos a anóxicos na sua formação, hipótese reforçada pelos valores elevados de $\delta^{34}\text{S}$ obtidos em três amostras, provenientes de Irecê e Lagamar: 29,9 e 30,1 ‰ V-CDT (Irecê) e 64,6 ‰ V-CDT (Lagamar). Estes valores, quando lançados sobre a curva de evolução de $\delta^{34}\text{S}$ para água do mar de Claypool et al. (1980), permitem também colocar os depósitos de fosforito estudados numa faixa de idade entre 600 e 650 Ma.

Os demais dados (ETR, Pb-Pb e Sm-Nd), incluindo as observações de campo, conduzem a validar as interpretações acima. Com base nesses dados e em datações Re-Os realizadas recentemente por outros autores em folhelhos orgânicos da parte superior do Grupo Vazante (1.3 a 1.1 Ga), e a partir de mapeamento na escala 1:100.000 concluído pela equipe da CPRM de Belo Horizonte em 2011, foi possível a formulação de uma nova organização estratigráfica para o Grupo Vazante, que está sendo colocada em discussão desde 2009. A parte inferior (Formação Rocinha) poderia se correlacionar à Formação Serra da Saudade (Grupo Bambuí) e a parte superior, mais antiga, é alóctone e colocada naquela posição pela falha de Lagamar (falha de empurrão).

Se corretas as correlações propostas e os processos fosfogenéticos envolvidos, novas perspectivas certamente se abrirão para exploração mineral de fosfato nas bacias neoproterozóicas.

ABSTRACT

The Neoproterozoic successions of the São Francisco Craton are composed of thick layers of carbonate and siliciclastic rocks, accumulated in intracratonic marine basin (epicontinental) and passive margin basins, bordering the cratonic area. These sequences form the Bambuí and Una groups (intracratonic basins), besides the Vaza Barris/Miaba, Riacho do Pontal, Rio Preto, Rio Pardo and Macaubas groups, and part of what was named Vazante Group (passive margin basins). All of them show in their basal units, clear (glacio-marine diamictites) or indirect (negative $\delta^{13}\text{C}$ excursions or other) evidence of glacial events, probably related to the Sturtian global glaciation (between 750 and 700 Ma). Furthermore, a second glacial event possibly related to the Marinoan glacial event (between 650 and 600 Ma) may be represented in some of these sequences.

The phosphate deposits (phosphorites) that occur in sedimentary Neoproterozoic basins of the São Francisco Craton are related to global phosphogenic episodes that occurred during the late Proterozoic Eon. These deposits occur within well-defined stratigraphic horizons of carbonate successions of the Bambuí and Una groups and the basal part of the succession called Vazante Group. The study of these deposits is of great importance, not only for economic implications, but also considering the possibility of paleo-environmental interpretations using stable isotopes (carbon, oxygen and sulfur), isotopic signatures of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and REE patterns, among others, in carbonate-fluorapatite or francolite, the main component of primary phosphorites.

In this work we have studied the phosphorites of Lagamar, Rocinha and Irecê. It comprises fieldwork, sampling and isotopic analysis of Sr, C, O and S and REE in carbonate-fluorapatite (CFA), in addition to Pb-Pb dating and of Sm-Nd determination. All samples were adequately purified.

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtained for Rocinha and Lagamar samples (better preserved, with Sr > 1000 ppm and Mn/Sr < 0.5 ppm) ranged between 0.70760 and 0.70791, within the expected interval of 650 Ma (Upper Cryogenian) in the evolution curve of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ during the Neoproterozoic and Cambrian. With respect to Irecê deposit, all the data obtained from the CFA samples show very high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values, except for one sample of CFA associated micrite with an excellent degree of preservation (Sr = 2384 ppm and Mn / Sr = 0.03) - whose value (0.70752) is close, but slightly below the lower limit of the range obtained for Rocinha and Lagamar. Irecê phosphogenesis is possibly an event slightly older, probably related to the Middle Cryogenian. $\delta^{13}\text{C}$ values obtained for all samples are between -8.54 and +7.40 ‰ VPDB, values which fall in the 700-600 Ma age range, when plotted the curve of evolution during the Neoproterozoic-Cambrian.

The $\delta^{13}\text{C}$ negative results for the CFA suggest subox-anoxic sub-environments in their formation, a hypothesis enhanced by the high values of $\delta^{34}\text{S}$ obtained in three samples from Irecê and Lagamar: 29.9 and

30.1 ‰ V-CDT (Irecê) and 64.6 ‰ V-CDT (Lagamar). These values, when plotted on the $\delta^{34}\text{S}$ sea water evolution curve, indicate age between 600-650 Ma.

The other data (REE, Pb-Pb and Sm-Nd), including field observations, validate the interpretations above. Based on these data and Re-Os dating recently performed by other authors in organic shales of the upper Vazante Group (1.3 to 1.1 Ga), and from the 1:100,000 scale mapping completed by the CPRM team from Belo Horizonte in 2011, it was possible to propose a new stratigraphic organization for Vazante Group, being placed in discussion since 2009. The lower part (Rocinha Formation) could be correlated to the Serra da Saudade Formation (Bambuí Group) and the upper units, older, are allochthonous and placed in that position by the Lagamar Thrust Fault.

If correct, the proposed correlation and the involved phosphogenic processes, certainly will open new opportunities for mineral exploration of other economic phosphate deposits in the Neoproterozoic basins.

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas contribuíram de forma significativa para o desenvolvimento e conclusão desta tese. A memória já não é tão boa assim e provavelmente serei faltosa com muitos. Que me perdoem.

- À compreensão, apoio e carinho de meus familiares, em especial ao meu filho Vicente, que sofreu tantas privações da minha presença por conta dos meus estudos, e à minha mãe, D. Ruth, pelo amor e apoio sempre dispensados.
- Ao meu orientador, Prof. Aroldo Misi, pelo incentivo, carinho, paciência, apoio nos momentos difíceis e suporte financeiro.
- Ao Prof. Tersandro Monteiro (†), querido mestre e amigo, que me introduziu ao mundo da pesquisa ao me colocar em contato com o Prof. Misi para começar a estudar os fosfatos.
- A Ana Cacilda Reis, pelo carinho e incentivo constante em seguir em frente no doutorado.
- À UESB (Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia), representada aqui pelos meus colegas do Departamento de Ciências Naturais, pelo incentivo, compreensão e dispensas de reuniões e aulas. Gostaria de agradecer em especial a Eduardo Bernardes e Maria Angélica Tasso, pelo apoio e amizade neste processo árduo.
- Ao IG-USP, em especial aos Professores Koji Kawashita e Marli Babinski, pela acolhida, pelo carinho e pelas discussões.
- À CBPM e CPRM, pelo apoio, em especial às colegas Ivana Pinho, Iona Bahiense e Cristina Burgos.
- A Anísia Castro e Silvania Neves, pelo carinho e apoio logístico em São Paulo.
- Ao CPGG, na pessoa de Joaquim Lago, sempre disposto a nos ajudar nas horas de aperto.
- Aos funcionários do IGEO/UFBA Nilton e Valdinéia, pela amizade e presteza.
- Enfim, a todos os meus amigos, companheiros de vida e de universidade e a todos aqueles que de alguma forma contribuíram na construção do trabalho.

Obrigada!

Dedico este trabalho a meu filho, Vicente Sanches, razão

da minha caminhada.

Índice

| | |
|---|----|
| Cap. 1 - Introdução | 1 |
| Apresentação..... | 2 |
| Objetivos..... | 4 |
| Justificativa | 4 |
| Localização e Acesso..... | 5 |
| | |
| Cap. 2 – Contexto Geológico | 8 |
| O Cráton do São Francisco | 9 |
| A Faixa de Dobramentos Brasília..... | 14 |
| | |
| Cap. 3- Fosfogênese | 28 |
| 3.1. Introdução | 29 |
| 3.2. Precipitação do Fosfato | 30 |
| 3.3. Fontes de Fosfato e Mecanismos de Concentração | 32 |
| 3.4. Sedimentologia e enriquecimento de fosfato em áreas atuais de formação do Fosforito | 34 |
| 3.5. Fosfogênese e Glaciações neoproterozóicas..... | 36 |
| 3.6. Depósitos de Fosfato Cambrianos e Proterozóicos no Mundo..... | 38 |
| | |
| Cap. 4- Os Fosforitos do Cráton do São Francisco | 40 |
| 4.1. Depósito de Irecê (BA)..... | 43 |
| 4.2. Fosforitos de Rocinha e Lagamar (MG)..... | 51 |

| | |
|---|-----|
| Cap. 5 - Métodos | 62 |
| 5.1. O carbonato fluorapatita: importante registro paleoambiental | 63 |
| 5.2. Preparação de Amostras..... | 78 |
| 5.3. Procedimentos Analíticos | 82 |
| 5.3.1. Razões Iniciais de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | 82 |
| 5.3.2. Razões Isotópicas de C e O..... | 82 |
| 5.3.3. Razões Pb/Pb..... | 83 |
| 5.3.4. Razões Sm/Nd..... | 84 |
| 5.3.5. Elementos Terras Raras (ETR) | 85 |
| 5.3.6. Enxofre ($\delta^{34}\text{S}$) | 85 |
| | |
| Cap. 6 – Resultados | 86 |
| Razões Iniciais de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | 87 |
| Variações Isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{34}\text{S}$ | 89 |
| Determinações de Sm-Nd | 95 |
| Datação Pb/Pb..... | 100 |
| Elementos Terras-Rara | 103 |
| | |
| Cap. 7 - Conclusões | 105 |
| 1. Origem dos fosforitos (fosfogênese)..... | 106 |
| 2. Idades | 109 |
| 3. Relação da fosfogênese com eventos glaciais | 110 |
| 4. Estratigrafia e correlações..... | 112 |
| | |
| Cap. 8 - Referências Bibliográficas | 115 |

Índice das Figuras

| | |
|--|-----------|
| Figura 1.1 – Distribuição espacial dos depósitos de fosforito no mundo | 2 |
| Figura 1.2 – Principais depósitos de fosfato sedimentar do Cráton do São Francisco | 3 |
| Figura 1.3 - Mapa de localização do depósito fosfático de Irecê/Ba | 6 |
| Figura 1.4 – Mapa de localização e acesso de Lagamar e Rocinha | 7 |
| Figura 2.1 - Localização das Bacias intracratônicas Neoproterozóicas (Una-Utinga, Irecê e São Francisco) e faixas de dobramentos do Cráton da São Francisco | 9 |
| Figura 2.2–Coluna estratigráfica simplificada mostrando as sequências marinhas e os ciclo de sedimentação do Grupo Una (Formação Salitre) na Bacia Irecê. | 11 |
| Figura 2.3 - Seção estratigráfica típica do Grupo Bambuí com os nomes das formações que foram propostos por Branco & Costa (1961)..... | 12 |
| Fig. 2.4 – Perfis estratigráficos do Grupo Una na Bacia de Irecê. Os intervalos amostrados foram lançados diretamente dentro dos logs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $\delta^{13}\text{C}$ estão indicados nos parêntesis. Todos os resultados são provenientes de amostras bem preservadas, isto é, de amostras altos valores de Sr total, e baixas razões Mn/Sr..... | 13 |
| Fig. 2.5 - Mapa geológico simplificado do Cráton do São Francisco | 16 |
| Fig. 2.6 - Mapa Geologico das unidades Paleo-Meso-Neoproterozoicas no cinturão dobrado Brasília | 17 |
| Figura 2.7 – Coluna Estratigrafica do Grupo Vazante..... | 23 |
| Figura 2.8 - Evolução geotectônica esquemática do segmento sul da Faixa de Dobramentos Brasília). | 25 |
| Fig. 2.9 – Perfil de composição de $\delta^{13}\text{C}$ do Grupo Vazante mostrando a posição estratigráfica dos picos negativos de $\delta^{13}\text{C}$, assinaturas isotópicas de Sr e idades radiogênicas estimadas referente às unidades glaciogênicas | 26 |

| | |
|---|-----------|
| Fig. 2.10 – Coluna estratigráfica mostrando a falha de Lagamar e reorganização do Grupo Vazante. | 27 |
| Fig. 2.11 – Seção geológica do Grupo Vazante e Bambuí passando pela Falha de lagamar..... | 28 |
| Fig. 3.2.1 – Variação na composição das águas intersticiais..... | 31 |
| Fig. 3.3.1 - Extensão da fosfogênese resultantes do bombeamento de Fe-redox nas plataformas do Pré-Cambriano e Fanerozóico..... | 35 |
| Fig. 4.1- Mapa geológico simplificado do Cráton do São Francisco com as bacias neoproterozóicas e os depósitos de fosfato..... | 42 |
| Figura 4.2 - Sucessões carbonáticas neoproterozóicas do Cráton do São Francisco com a localização dos depósitos de fosfato | 43 |
| Fig. 4.1.1 – Coluna estratigráfica e ciclos de sedimentação do Grupo Una na Bacia de Irecê com indicação do posicionamento das mineralizações de fosfato e de sulfetos.... | 44 |
| Fig. 4.2.1 - Coluna estratigráfica da base do Grupo Vazante com posicionamento dos níveis fosfáticos. | 52 |
| Fig. 5.1- Formula química da apatita e ferramentas geoquímicas (isotópicas e ETR) relacionadas a cada sítio da estrutura cristalina..... | 64 |
| Fig. 5.1.1- Variação de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar durante os últimos 1000 Ma..... | 68 |
| Figura 5.1.2- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em fosforitos e restos de peixes plotados na curva da composição isotópica de Sr na água do mar versus tempo..... | 69 |
| Figura 5.1.3- Mudanças seculares de $\delta^{18}\text{O}$ em fosfatos de fosforitos. | 72 |
| Fig. 5.1.4 - Resumo da curva de idade isotópica de S ao longo do tempo geológico. ... | 73 |
| Figura 5.2.1 – Lamina delgada metalizada do fosforito de Irecê (IL-66 29.60) analisada ao MEV, mostrando pontos de análises semi-quantitativas, que indicam a presença de: carbonato-fluorapatita (1, 4, 9 e 10); dolomita (2 e 5); calcita (3 e 7); quartzo (6) e pirita (?) (8). | 79 |
| Figura 5.2.2 – Análises semi-quantitativas dos pontos marcados na figura anterior..... | 80 |

| | |
|--|------------|
| Figura 5.2.3 – Imagens de MEV mostrando agregados de cristais de carbonato fluorapatita em amostras de Lagamar/MG (LG-AM 11) após tratadas com Solução de Silverman, evidenciando o grau de pureza obtido..... | 81 |
| Fig. 6.1 - Variação de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar durante os últimos 1000 Ma., com indicações dos eventos glaciais e plotagem das amostras de fosforitos.... | 89 |
| Figura 6.2 – Isótopos de C e O nos carbonatos e fosforitos de Rocinha, Lagamar e Irecê. Dados deste trabalho e de Misi e Kyle (1994) e Misi et al. (1997) (carbonatos associados)..... | 93 |
| Figura 6.3 - Variação dos isótopos de C e O em alguns depósitos de fosfato..... | 93 |
| Figura 6.5 – Variação de $\delta^{13}\text{C}$ durante o Neoproterozóico (atualizada por Shields & Och, 2011) com os valores obtidos para os depósitos estudados. | 94 |
| Fig. 6.6 - Resumo da curva de idade isotópica de S ao longo do tempo geológico de Claypool et al. 1980. Com a faixa de abrangência das amostras de fosforito dos depósitos estudados..... | 95 |
| Figura 6.7 – Isócrona utilizando dois pontos da amostra IL-39 (10,67) – SPS 1346 (<200#) e SPS 1349 (rocha total sem utilização da solução de Silverman)..... | 97 |
| Figura 6.8 - Gráfico e idade obtidos com as amostras de Rocinha (RO-AM-20A, RO-AM-20B, RO-AM-23, RO-AM-30, RO-AM-32, RO-AM-33)..... | 97 |
| Figura 6.9 - Modelo obtido utilizando amostras dos depósitos de Rocinha e Lagamar em conjunto (LG-AM-09, LG-AM-10, LG-AM-11, LG-AM-03A, RO-AM-20A, RO-AM-20B, RO-AM-30, RO-AM-32, RO-AM-33) | 98 |
| Fig. 6.10 - Variações isotópicas de Nd em sedimentos químicos..... | 99 |
| Fig. 6.11 – Dados de Nd (t) versus tempo em rochas sedimentares de granulação fina na Austrália e China Meridional e em carbonato-fluorapatita dos depósitos de fosforito de Rocinha e Lagamar (MG) e Irecê (Ba). Dados dos depósitos da Austrália e China compilados por Halverson et al. 2010..... | 99 |
| Figura 6.12 - Diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para os lixiviados da amostra LG-AM-11..... | 102 |

| | |
|--|------------|
| Figura 6.13 - Diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para os lixiviados da amostra LG-AM-11, sem o resíduo L4.. | 102 |
| Figura 6.14 – Distribuição dos ETR normalizado para os folhelhos para 2 amostras de carbonato-fluorapatita do fosforito de Irecê (CB e IL) e 2 do fosforito de Lagamar (LG-AM)..... | 103 |
| Fig. 7.1 – A) Extensão da fosfogênese resultante do bombeamento Fe-redox nas plataformas do Pré-Cambriano e localização possível dos depósitos de fosforito estudados, segundo o modelo de Nelson et al. (2010) B) No modelo proposto pelos autores os oxi-hidróxidos de Fe são levados para a zona abaixo do limite Fe-redox, liberando PO_4^{3-} , que passa a fazer parte da composição da água intersticial (interporos). A combinação com o carbonato e o fluor da água do mar dará origem à francolita..... | 109 |
| Fig. 7.2 – Possíveis precipitados de aragonita (pseudomorfos) nos dolomitos da Unidade B1, Irecê..... | 111 |
| Fig. 7.3 – A) Seção geológica do Grupo Vazante passando pela Falha de Lagamar, proposta por Dardenne & Freitas-Silva, (1999) e B) Seção modificada, com base em dados geocronológicos e verificações de campo.. | 113 |
| Fig. 7.4 – Correlação entre as sequências neoproterozóicas do Cráton do São Francisco e os depósitos de fosforito. 1- Irecê; 2- Cedro do Abaeté; 3- Lagamar; 4- Rocinha... .. | 114 |

Índice de Tabelas e Quadros

Cap. 2 – Contexto Geológico Regional

| | |
|---|-----------|
| Quadro 2.1 – Correlação entre as unidades litoestratigráficas definidas para os Grupos Bambuí e Una | 11 |
|---|-----------|

Cap. 5 - Metodologia

| | |
|--|-----------|
| Tabela 5.1.1.- Estudos isotópicos em carbonato-fluorapatita: o que podem revelar. (de acordo com Kolodny e Luz, 1992). | 65 |
| Quadro 5.1 - Procedimentos utilizados na preparação das amostras para análise geocronológica..... | 84 |

Cap. 6 – Resultados

| | |
|--|------------|
| Tabela 6.1 – Razões isotópicas de Sr e elementos maiores de amostras de calcário micrítico e fosforito dos depósitos de Rocinha (MG) – RO, Lagamar (Mg) – LG e Irecê (Ba) – IR e IL..... | 88 |
| Tabela 6.2 – Razões isotópicas de C, O e S dos depósitos de Rocinha (MG) – RO, Lagamar (MG) – LG e Irecê (Ba) – IR e IL. | 90 |
| Tabela 6.3 – Razões isotópicas de C, O dos depósitos de Irecê e Rocinha (Misi e Kyle, 1994 e Misi et al 1997).. | 92 |
| Tabela 6.4– Dados de Sm/Nd dos depósitos de Rocinha e Lagamar (MG) e Irecê (Ba). | 96 |
| Tabela 6.5 – Dados isotópicos de Pb para amostra de Lagamar (LGAM.-11)..... | 101 |
| Tabela 6.6 – Análises de ETR para amostras de Irecê (CB e IL) e de Lagamar (LG). | 103 |

Índice das Fotografias

| | |
|--|-----------|
| Foto 4.1.1 – Estromatólitos colunares fosfáticos do depósito de Irecê-BA..... | 46 |
| Foto 4.1.2 – testemunho de sondagem mostrando o minério primário de Irecê associado a estruturas estromatolíticas colunares e intraclastos. | 47 |
| Prancha 1- Fotomicrografias do depósito de Irecê (Ba) : 4.1.3 a 4.1.6. | 49 |
| Prancha 2 - Fotomicrografias do depósito de Irecê (Ba): 4.1.7 a 4.1.10. | 50 |
| Foto 4.2.1 – Lentes de fosforito enriquecidos em P ₂ O ₅ (bandas cinza escura a clara) intercalados com os argilitos fosfáticos (bandas amarelas)..... | 54 |
| Foto 4.2.2 – Amostra coletada em campo do minério de Rocinha com lentes fosfáticas (cinza) dobradas e falhadas..... | 55 |
| Foto 4.2.3 – Amostra de mão da rocha fosfática de Lagamar. Intercalações de níveis fosfáticos claros e escuros, ambos enriquecidos em P ₂ O ₅ | 57 |
| Foto 4.2.4 – Massa fosfática e pellets com coloração amarronzada. Fotomicrografia em luz plana. | 58 |
| Foto 4.2.5 – Intraclastos fosfático alongado e fraturados, de tamanhos variados, parcialmente substituídos por carbonato. Fotomicrografia em luz polarizada... .. | 58 |
| Foto 4.2.6 – Intraclastos fosfáticos do depósito de Lagamar truncados e substituídos por dolomita carbonato. Fotomicrografia em luz polarizada... .. | 59 |
| Foto 4.2.7 – Veios de calcita cortando a amostra de fosforito, onde se observa peletes fosfáticos sendo truncados pela dolomita. Fotomicrografia em luz polarizada..... | 59 |
| Foto 4.2.8 – Presença de minerais opacos e óxido de ferro na rocha fosfática, bem como silicificação. Fotomicrografia em luz plana..... | 60 |
| Foto 4.2.9– Peletes fosfáticos de tamanhos e formatos variados em associação com carbonatos. Fotomicrografia em luz plana..... | 60 |

Foto 4.2.10 – Cristais de dolomita truncando e substituindo os grãos fosfáticos (amostra RO-AM-04). Fotomicrografia em luz polarizada..... **61**

Foto 4.2.11 – Dolomitização na rocha fosfática, com peletes parcialmente e totalmente substituídos (amostra RO-AM-01). Fotomicrografia em luz polarizada..... **61**

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Dentre os depósitos de fosfato, os de origem sedimentar (fosforitos) constituem as mais importantes fontes de fósforo. Eles fornecem cerca de 80 % do total da produção fosfática mundial e contêm 95 % ou mais das reservas de fosfato do mundo (Howard, 1979) (Fig. 1.1). Devido à importância destes depósitos o estudo dos mesmos é fundamental, no sentido de nortear descobertas futuras, já que as demandas mundiais são cada vez maiores.

Os depósitos de fosfato que ocorrem nas bacias sedimentares Neoproterozoicas do Cráton do São Francisco (Fig. 1.2) estão relacionados a eventos de fosfatização global que ocorreram durante o final do Eon Proterozóico. O estudo desses depósitos é de grande importância, não somente pelas implicações econômicas, mas também por se considerar a possibilidade de interpretações paleo-ambientais, usando isótopos estáveis (carbono, oxigênio e enxofre), assinaturas isotópicas de razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e padrões de ETR, além de outras, em francolita ou carbonato-fluorapatita, o principal componente mineralógico de fosforitos marinhos. Esta complexa associação mineralógica preserva várias assinaturas geoquímicas originais que podem ser usadas para reconstruções paleo-ambientais e para correlações, se adequadamente usadas.

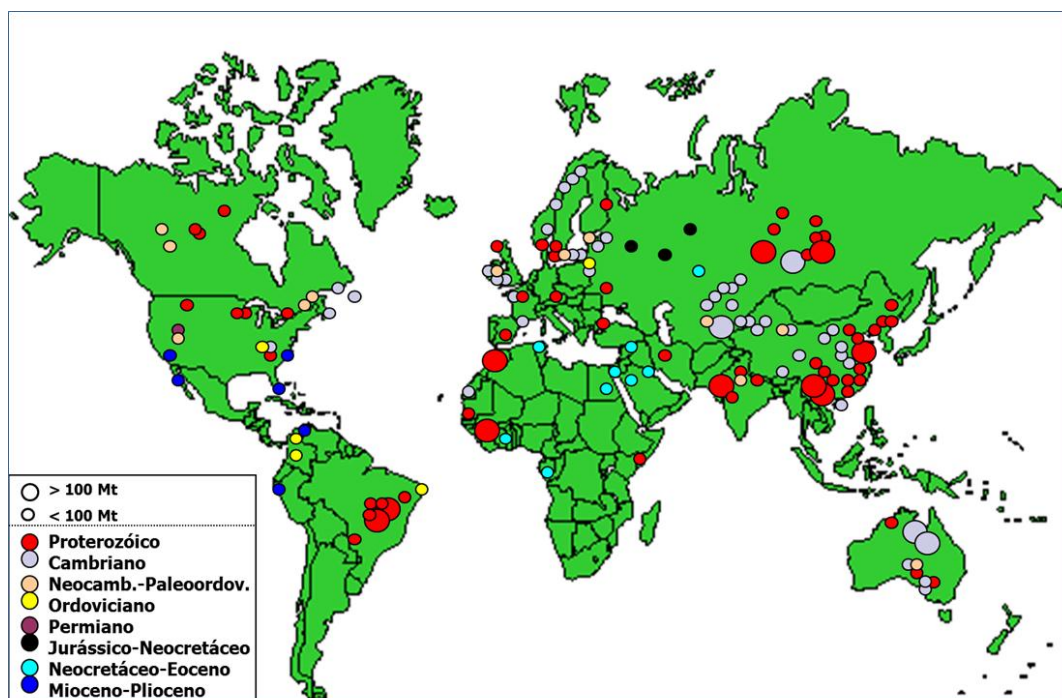


Figura 1.1 – Distribuição espacial dos depósitos de fosforito no mundo (mod. de Cook e Shergold, 1986).

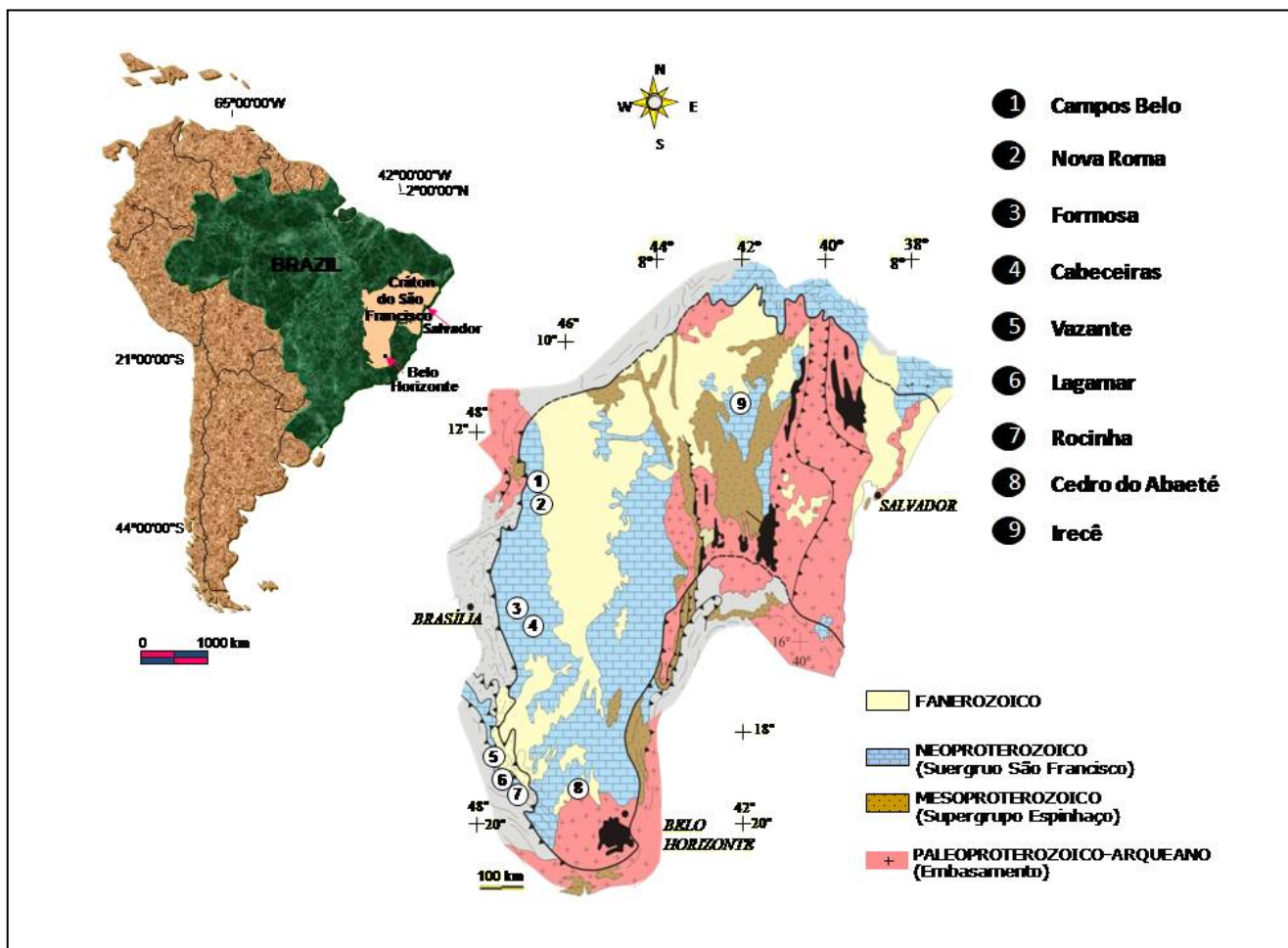


Figura 1.2 – Principais depósitos de fosfato sedimentar do Cráton do São Francisco.

Sanches (1998) estudou o fosforito de Irecê e fez algumas comparações preliminares com outros depósitos, fazendo uso, principalmente, da caracterização cristalográfica e química do carbonato fluorapatita. Muitos trabalhos têm evidenciado a importância do carbonato-fluorapatita (francolita) em estudos quimioestratigráficos e paleo-ambientais, frequentemente ocorrendo em associação com outras fases minerais, o que às vezes torna muito difícil a sua separação. Foram desenvolvidos e aprimorados procedimentos para obter material mais puro possível, visando alcançar dados mais confiáveis.

Neste trabalho pretende-se aplicar outras metodologias de estudo e ampliar o número de depósitos envolvidos. Os fosforitos estudados estão compreendidos nos Grupos Una e Vazante. A maior parte deste trabalho foi desenvolvida no âmbito do Projeto “Hidrocarbonetos, Fosforitos e Evolução das Bacias Neoproterozóicas do Cráton do São Francisco” (CNPq, Projeto nº 4886416/2006-2), sob a coordenação do Professor Aroldo Misi.

OBJETIVOS GERAIS

Esta tese tem como objetivo definir, com maior grau de precisão, os processos envolvidos na formação das concentrações de fosfato e as possíveis correlações entre as seqüências Proterozóicas dos Grupos Bambuí, Una e Vazante.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir parâmetros mais precisos para estabelecer correlações estratigráficas possíveis;
- Caracterizar os eventos fosfogenéticos
- Determinar a relação da fosfatização com as glaciações neoproterozóicas

JUSTIFICATIVAS

A idade das seqüências carbonáticas do Grupo Bambuí, Una e Vazante tem sido objeto de controvérsia, desde a primeira datação Rb-Sr em folhelhos da região de Vazante, em Minas Gerais, por Amaral e Kawashita (1967). Estes autores mostraram uma isócrona com pontos bem alinhados, indicando uma idade de 580 ± 35 Ma. Contudo, a alta razão inicial obtida e a proximidade, no local amostrado, de grandes estruturas de falhas de empurrão atribuídas à tectônica Brasiliana, levaram muitos estudiosos a admitir a idade obtida como sendo do evento metamórfico. Determinações subsequentes através dos métodos K-Ar e Rb-Sr indicaram uma larga faixa de variação de idades, de 400 a 800 Ma, não permitindo assim uma definição precisa sobre as idades da sedimentação dessas importantes seqüências carbonáticas do continente sul-americano. Com relação ao Grupo Vazante, as idades e a organização estratigráfica originalmente propostas (Dardenne, 2000 e 2001) vêm sendo questionadas, conforme será discutido nos capítulos seguintes.

As seqüências Bambuí, Vazante e Una abrigam importantes depósitos minerais, destacando-se as mineralizações de sulfetos de Zn e Pb de Vazante-Morro Agudo, os depósitos de ouro de Paracatú e os depósitos de fosfato de Rocinha, Lagamar e Irecê. Inúmeras outras ocorrências, cujo potencial não é conhecido, pontuam em diversas regiões, nos estados de Minas Gerais, Goiás e Bahia. Na busca de uma definição de modelos metalogenéticos para esses depósitos minerais e a fim de nortear futuros programas de exploração mineral, a determinação da origem, bem como das idades precisas das mineralizações e de suas

encaixantes, constituem peças fundamentais. Neste sentido, a utilização do fosforito, ou melhor, do carbonato-fluorapatita, se constitui uma poderosa ferramenta. Muito mais do que a rocha carbonática, que tem sido utilizada para datação, o carbonato-fluorapatita preserva muito bem as condições da sedimentação, prestando-se para este objetivo.

As ocorrências de fosforito Proterozóico no Brasil distribuem-se principalmente nos estados de Minas Gerais, Goiás e Bahia. Dardenne *et al.* (1986) assinalaram a existência dos seguintes depósitos, todos associados a metassedimentos carbonáticos que foram atribuídos ao Neoproterozóico: Nova Roma, Campos Belo, Monte Alegre e Cabeceiras, no estado de Goiás; Cedro do Abaeté, Rocinha e Lagamar, em Minas Gerais. No Estado da Bahia, foram descobertos em 1985 os depósitos de Irecê-Lapão, na Bacia de Irecê, que foram objeto de estudos detalhados por Monteiro (1989), Misi & Kyle (1994) e Sanches (1998). Aparentemente, conforme sugerido por Misi & Kyle (1994), a presença de fosforito nesses locais representa um fenômeno global, relacionado a uma fase de alta proliferação orgânica. Misi & Kyle (1994) e Sanches (1998) também demonstraram que a formação do fosforito de Irecê se deu numa fase cedo-diagenética da sedimentação, antes mesmo da dolomitização precoce que afetou os sedimentos da bacia. Nestas circunstâncias os fosforitos conteriam bons indicadores do ambiente de sedimentação e da idade aproximada da sedimentação.

LOCALIZAÇÃO E ACESSO

A área de estudo compreende três depósitos minerais sedimentares das Coberturas Proterozóicas Carbonáticas, sendo um na Bahia (Bacia de Irecê) e dois em Minas Gerais (Rocinha e Lagamar – Patos de Minas).

A Bacia de Irecê está situada na região central do Estado da Bahia, na unidade fisiográfica denominada Chapada Diamantina. O depósito de fosfato está situado entre as cidades de Irecê e Lapão (Fig. 1.3), onde o acesso pode ser feito pela BA-052 (Estrada do Feijão).

Os depósitos de Rocinha e Lagamar ocorrem em rochas metassedimentares da Faixa de Dobramentos Brasília, na região oeste de Minas Gerais juntamente com outros importantes depósitos de fosfato. O acesso pode ser feito, saindo de Belo Horizonte, através da BR-282 até Araxá, pegando a BR-148 até Patos de Minas. De Patos de Minas para Lagamar o acesso é feito pela BR-354 (Fig. 1.4).

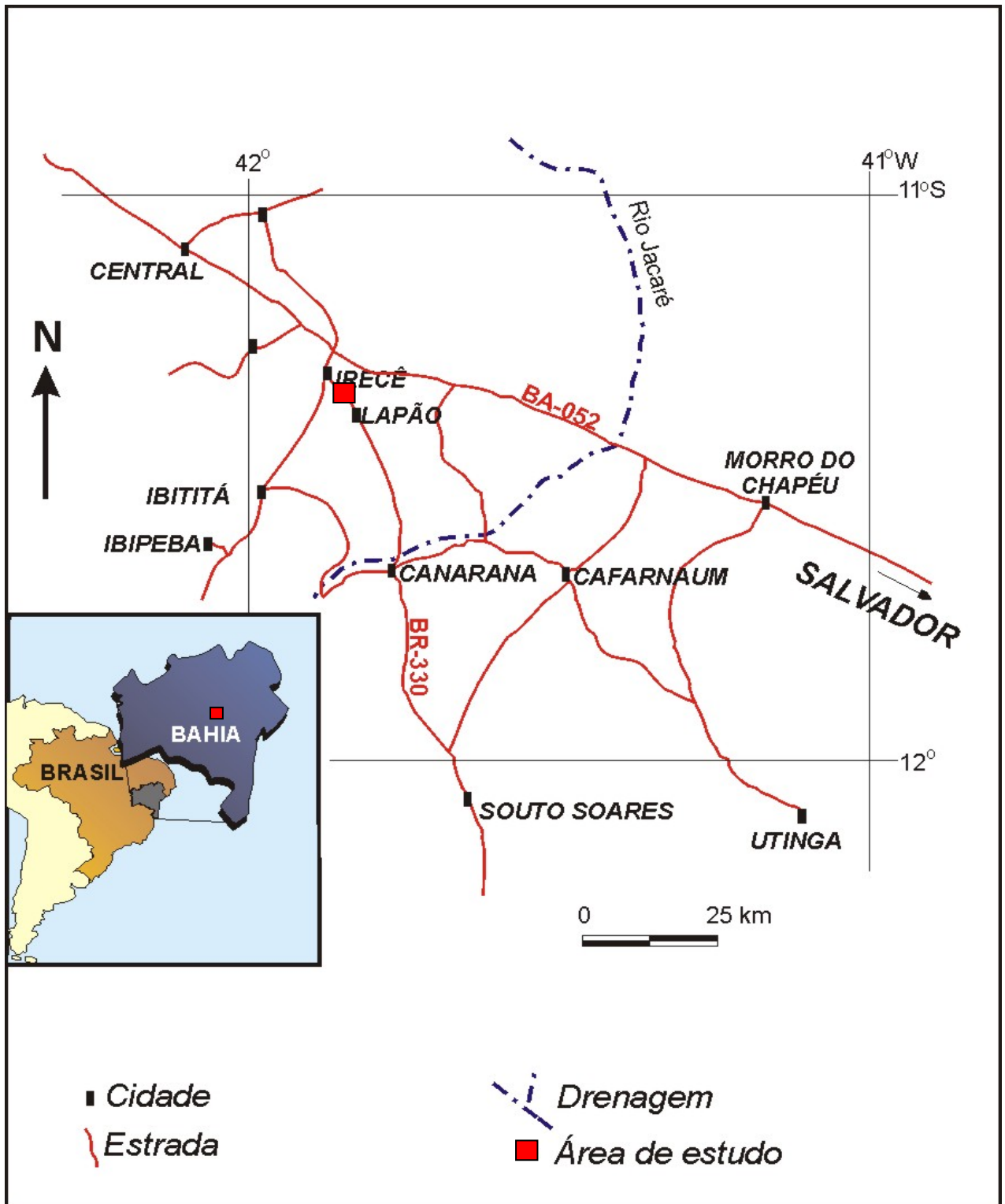


Figura 1.3 - Mapa de localização do depósito fosfático de Irecê/Ba.

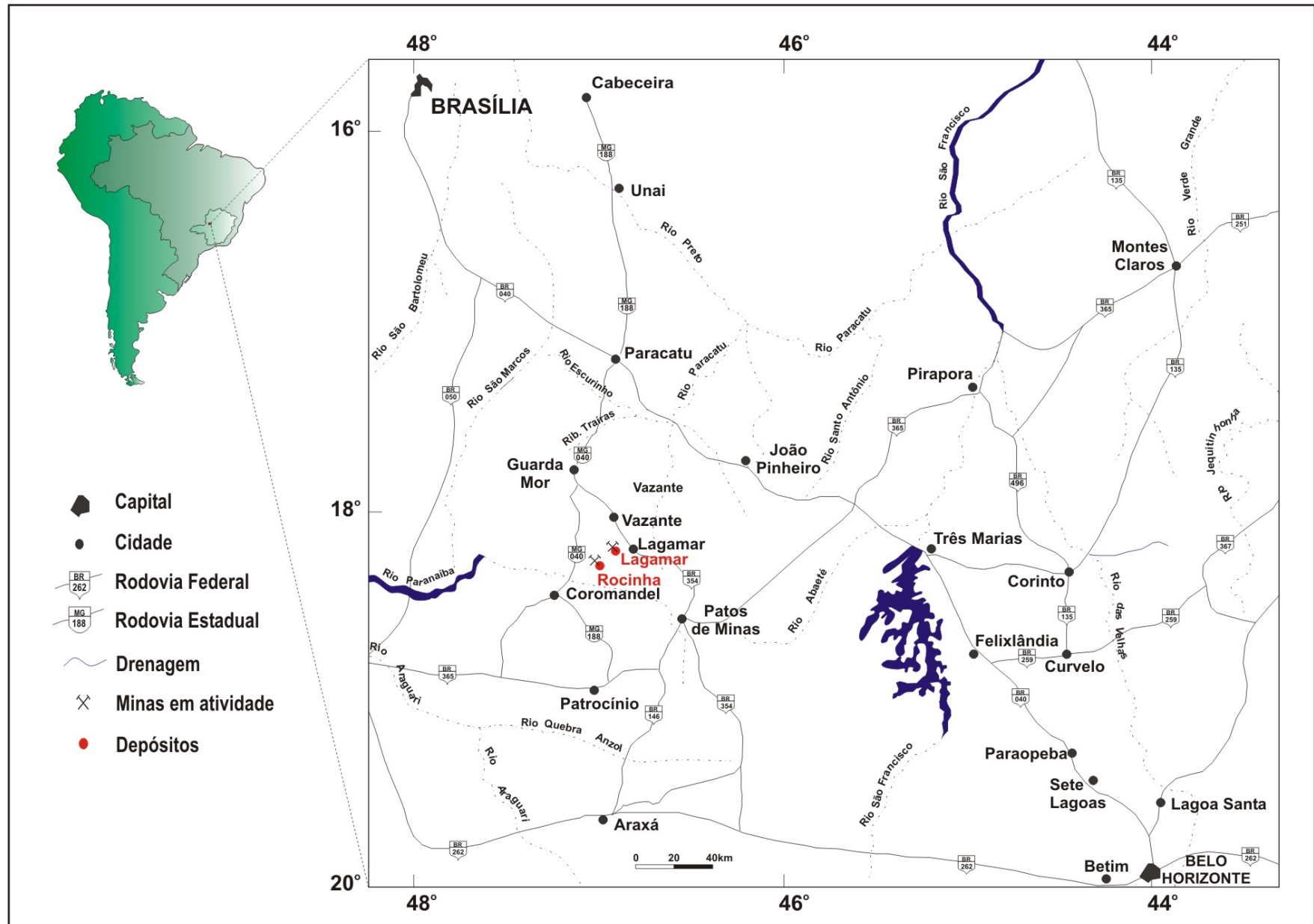


Figura 1.4 – Mapa de localização e acesso de Lagamar e Rocinha (Modificado de Romagna e Costa, 1989).

CAPÍTULO 2
CONTEXTO GEOLÓGICO

O CRÁTON DO SÃO FRANCISCO

O Cráton do São Francisco (Almeida, 1967) (Fig. 2.1) foi formado durante o Paleoproterozóico pela aglutinação de blocos Arqueanos. A história de formação do Cráton envolve uma evolução policíclica através de movimentos de massas litosféricas que sofreram sucessivos processos de fissão (tafrogênese e dispersão) e fusão (aglutinação/colagem), responsáveis pela sua atual configuração interna e forma. Quatro processos de fissão e fusão são caracterizados por Brito Neves (1999), sendo três deles de idade proterozóica (Paleoproterozóico, Mesoproterozóico e Neoproterozóico) e o último, iniciado no Permo-Triássico, tem continuidade até hoje. Estes processos de fissão e fusão são caracterizados abaixo com base, principalmente no autor supracitado.

Junto com os seus cinturões marginais dobrados e suas coberturas sedimentares o Cráton do São Francisco forma uma das mais importantes unidades geotectônicas da América do Sul, considerando os aspectos econômicos e científicos envolvidos.

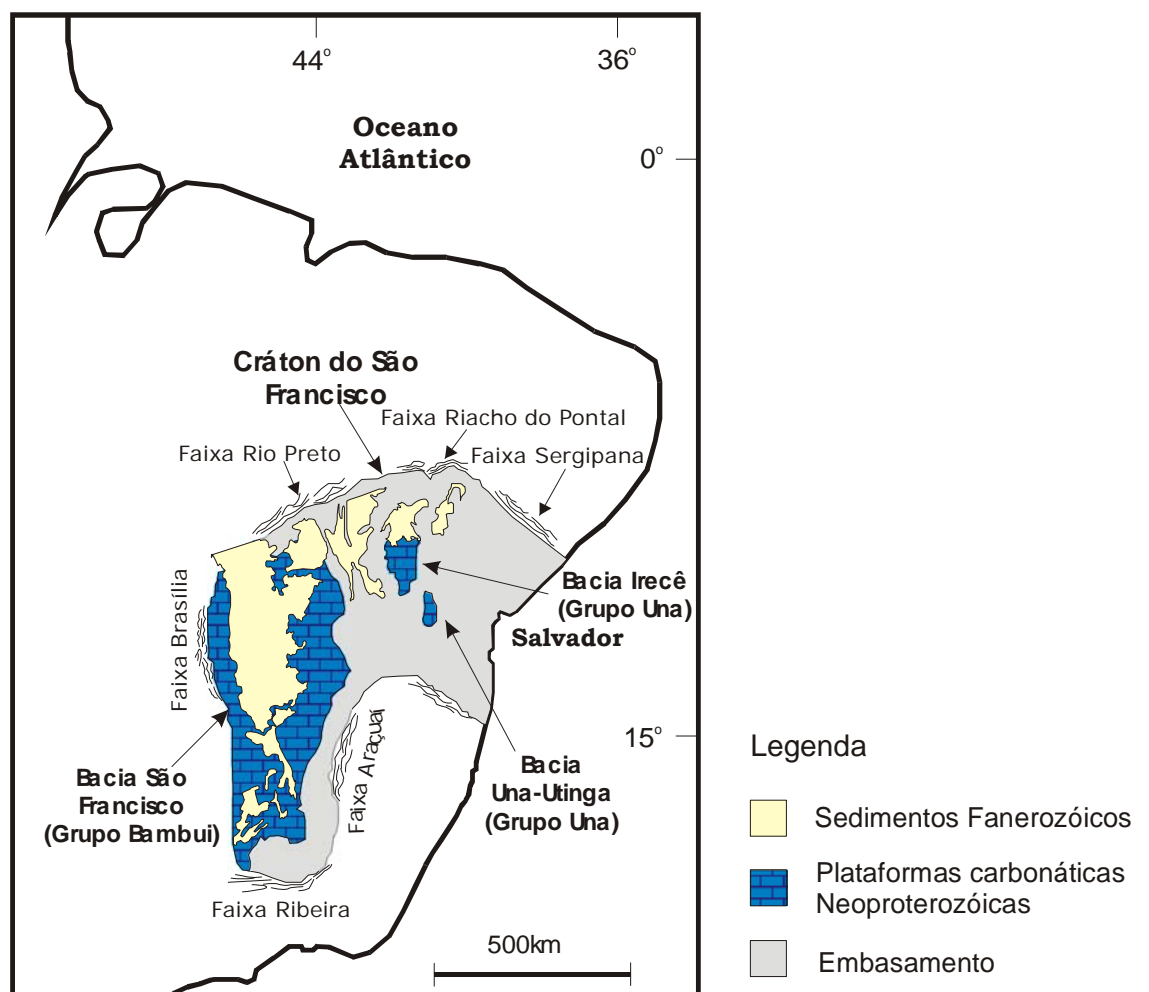


Figura 2.1 - Localização das Bacias intracratônicas Neoproterozóicas (Una-Utinga, Irecê e São Francisco) e faixas de dobramentos do Cráton da São Francisco. Modificado de Misi & Kyle (1994).

As bacias sedimentares neoproterozóicas do Cráton do São Francisco formaram-se como uma consequência de eventos extensionais ocorridos entre 900 e 600 Ma (Condie, 2002), relacionados à separação do Rodinia. As sequências sedimentares depositadas durante estes eventos foram distribuídas nos seguintes ambientes geotectônicos:

- a) Estratos carbonáticos e siliciclasticos depositados em zonas tectonicamente estáveis (bacias intracratônicas ou epicontinentais), representados pelo Grupo Bambuí na Bacia do São Francisco, e Grupo Una, nas sub-bacias de Irecê e de Una-Utinga;
- b) Estratos carbonáticos e siliciclasticos intensamente deformados em ambiente de margem passiva ao redor do cráton (bacias de margem passiva), incluindo o Grupo Vazante e o Ibiá (Cinturão de Dobramento Brasília), Grupos Miaba, Canudos e Vaza-Barris (Cinturão de Dobramento Sergipe) e Grupo Macaúbas (Cinturão de Dobramento Araçuaí), além de outras unidades correlacionáveis nas faixas Rio Preto, Riacho do Pontal e Rio Pardo.

Essas unidades são separadas entre si por inconformidades reconhecidas ao longo das bacias Neoproterozóicas, mas, dentro de cada uma dessas mega-sequências, existem limites de parasequências adicionais que podem ser úteis para correlações regionais (Misi, 2001). Em todas as seções, as sequências carbonáticas mostram os dois últimos ciclos de fácies cada vez mais rasas para o topo (“shallowing upward”).

Vale salientar que a reconstrução da história evolutiva do Cráton São Francisco baseia-se em importantes registros paleomagnéticos, geocronológicos, isotópicos, litológicos, tectônicos, estratigráficos, geoquímicos e paleogeográficos, os quais conduziram à configuração de complexos e diversos estágios de acreção, associada à destruição e consumo de crosta oceânica e processos colisionais (fechamento de oceanos e convergência de placas litosféricas) com grande retrabalhamento crustal.

As Bacias de Irecê e São Francisco mostram sequências estratigráficas perfeitamente correlacionáveis (Quadro 2.1 e Figura 2.2): uma sequência siliciclástica basal composta principalmente de diamictitos, de origem predominantemente glacio-marinha, compreendidas pelas Formações Bebedouro e Jequitáí, depositadas em discordância erosiva sobre o Supergrupo Espinhaço (Paleo- a Mesoproterozóico) e sobre o embasamento Arqueano-Paleoproterozóico.

| LITOTIPOS | GRUPO | BAMBUÍ (Formações) * § | | UNA (Unid.) (Form.) # & | |
|--|-------|---------------------------|--|----------------------------|------------------|
| | | | | | |
| Arcóseos, siltitos | | Três Marias | | — | |
| Siltitos, pelitos e calcários intercalados | | Serra da Saudade | | — | |
| Calcarenitos e calcilitos pretos ricos em M.O. oolíticos e psolíticos, intercalados com pelitos e margas | | Lagoa do Jacaré | | Unid. A1 | Formação Salitre |
| Margas verdes (verdetes), pelitos e siltitos com calcários negros | | Serra de Santa Helena | | Unid. A | |
| Dolarenitos cinza claros com estromatolitos e estrutura <i>tee pee</i> (superior) | | Sete Lagoas 3 | | Unid. B1 | |
| Calcários laminados e folhelhos (médio) | | Sete Lagoas 2 | | Unid. B | |
| Dolomitos argilosos vermelhos - <i>cap dolomites</i> - (inferior) | | Sete Lagoas 1 | | Unid. C | |
| Rochas diamictíticas, arcóseas e pelíticas | | Jequitai | | Bebedouro | |

*Dardenne (1978), §Misi (1978), #Misi e Souto (1975) e &Branner (1911)

Quadro 2.1 – Correlação entre as unidades litoestratigráficas definidas para os Grupos Bambuí e Una (Misi et al. 2011)

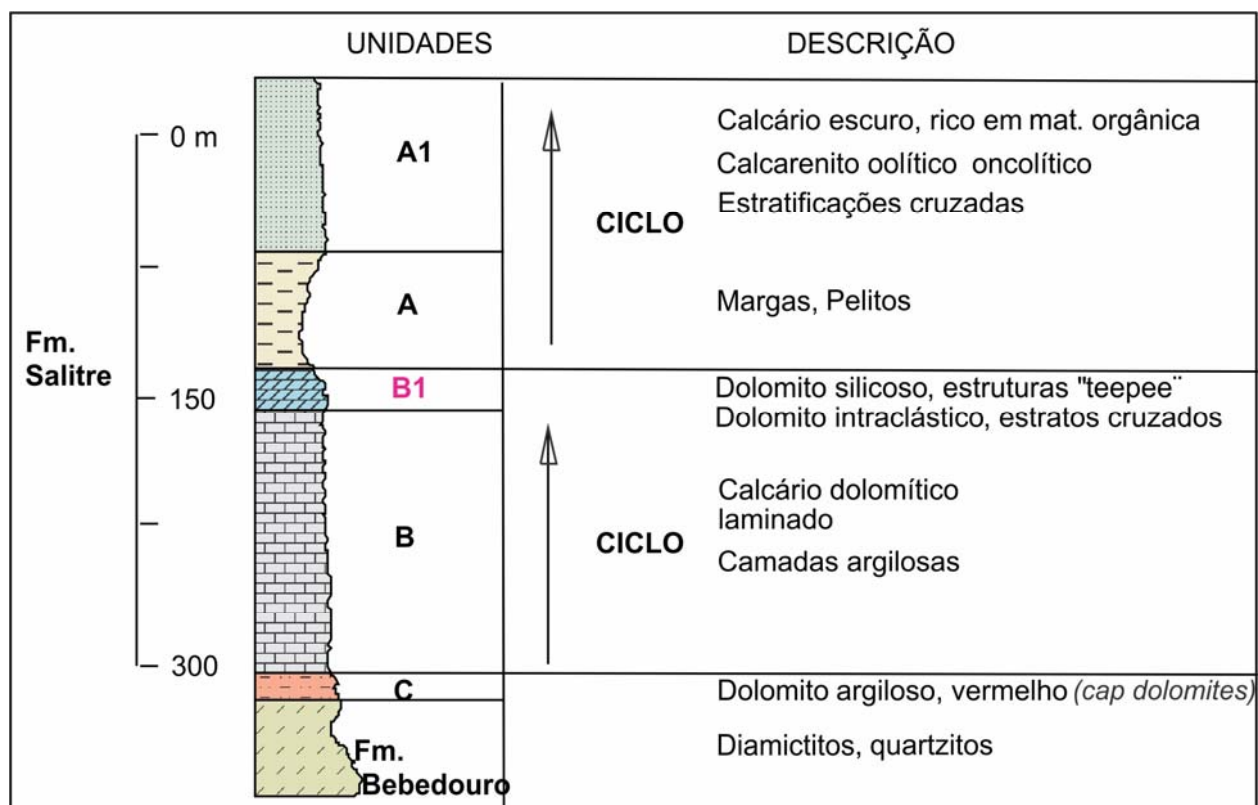


Figura 2.2–Coluna estratigráfica simplificada mostrando as sequências marinhas e os ciclo de sedimentação do Grupo Una (Formação Salitre) na Bacia Irecê. (modificado de Misi & Silva, 1996).

A sedimentação da plataforma carbonática do Grupo Bambuí estende-se por mais de 200 mil quilômetros quadrados nos estados de Minas Gerais, Goiás e Bahia. Uma seção típica do Grupo Bambuí é mostrada na figura 2.3.

A espessura é variável e isto provavelmente é controlado por um sistema de falhas no embasamento que foram reativadas durante a sedimentação (Misi et al., 2007). A espessura na parte central da bacia pode chegar a mais de 1000m (Teixeira et al. 1993), conforme levantamentos sísmicos regionais realizados pela Petrobrás. Na região de Sete Lagoas, próximo a Belo Horizonte, Pedrosa Soares et al. (1994) estimaram uma espessura de 600m e, na região de Serra do Ramalho (borda leste da bacia), uma sequência de furos de sondagens feita pela Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM), cobrindo a seção inteira, as espessuras alcançam 400m.

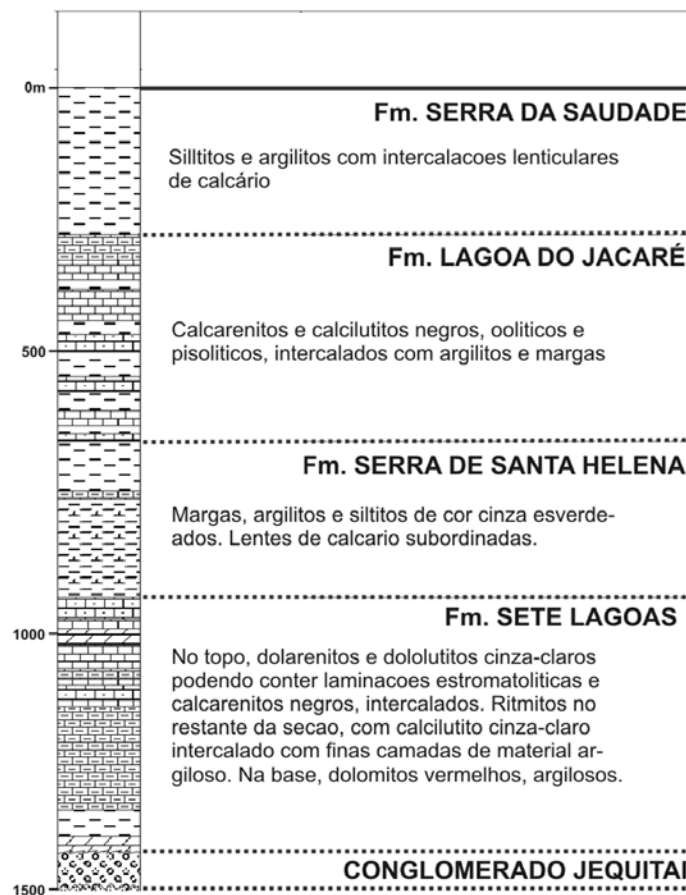


Figura 2.3 - Seção estratigráfica tipo do Grupo Bambuí com os nomes das formações que foram propostos por Branco & Costa (1961).

O Grupo Una é composto de uma sucessão carbonática e pelítica com menos de 1000 m de espessura repousando sobre uma unidade siliciclástica basal composta por lentes ou corpos descontínuos

de meta arcóseos (Formação Salitre), e por diamictitos glaciais da Formação Bebedouro. Quartzitos e pelitos do Mesoproterozóico (Grupo Chapada Diamantina) formam o embasamento local dos sedimentos neoproterozóicos na Bacia de Irecê.

A sucessão de carbonatos da Formação Salitre começa com um dolomito argiloso vermelho (Unidade C), com sedimentos marinhos de água rasa superpostos representando dois ciclos transgressivo/regressivo: Calcário laminado basal e calcário dolomítico (unidade B) que grada em direção ao topo para dolomitos e dolomitos quartzosos com estromatólitos colunares e laminares, estruturas teepee, nódulos de quartzo length slow e pseudomorfos de sulfatos (unidade B1); uma sequência mediana de calcários argilosos cinza e siltitos (unidade A); e uma sequência superior de calcários negros organicamente ricos com texturas oolíticas e psolíticas e marcas de corrente (unidade A1) (Misi e Souto, 1975; Misi e Veizer, 1998) (fig. 2.4).

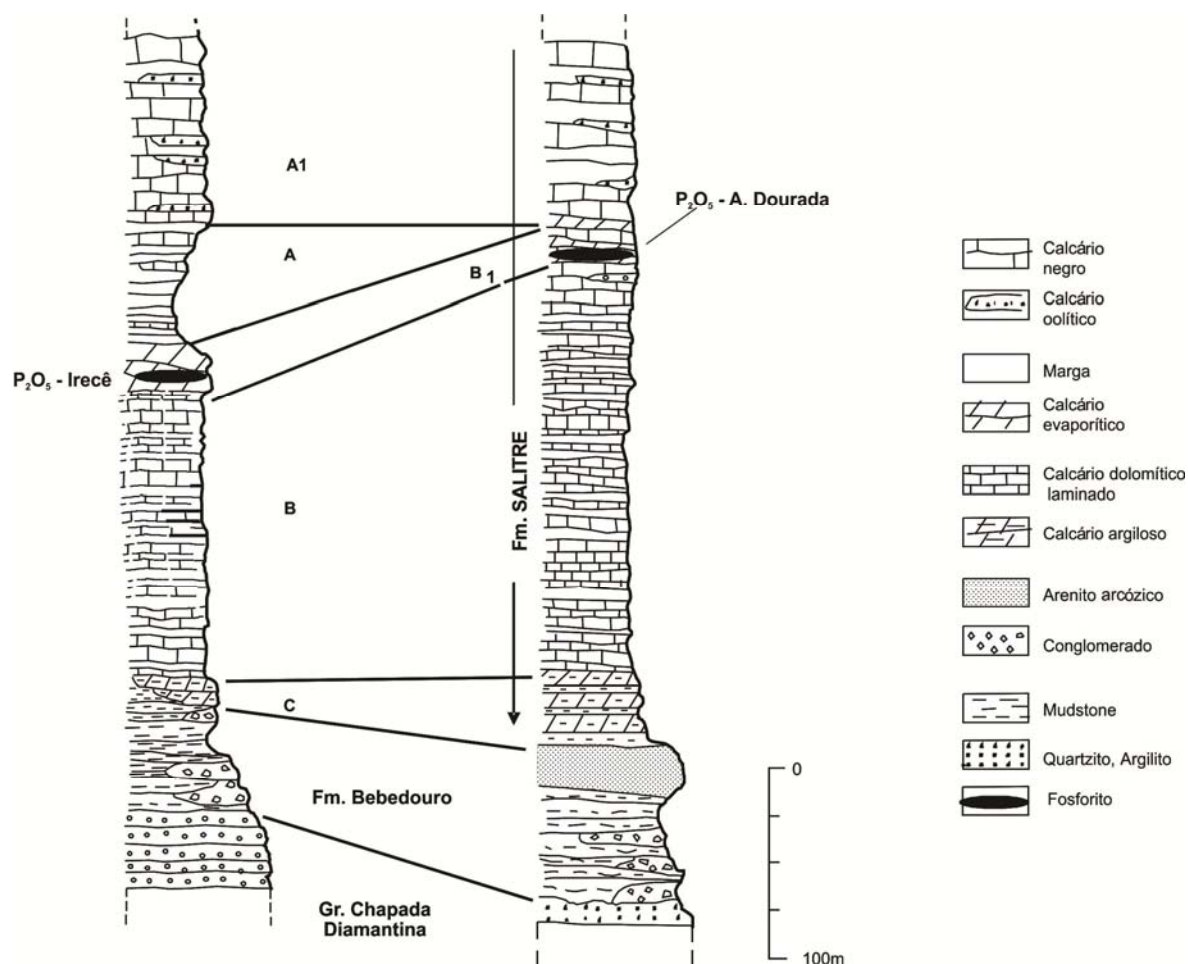


Figura 2.4 – Perfis estratigráficos do Grupo Una na Bacia de Irecê. Correlações feitas à partir de análises de $\delta^{13}\text{C}$ e razões iniciais $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, em amostras bem preservadas, isto é, com altos valores de Sr total ($> 1200\text{ppm}$), e baixas razões Mn/Sr. Modificado de Misi e Veizer (1998).

Estas unidades foram formadas durante dois ciclos tectono-sedimentares (Misi et al 2007):

Ciclo 1 – Sucessão *Shallowing upward* composta por dolomitos rosados na base acima de diamictitos da megasequência glacial, e terminando com dolomitos evaporíticos, com estruturas *teepee*, bem como nódulos de calcita e quartzo, sulfetos pseudomorfos de sulfatos e uma superfície erosional principal.

Ciclo 2 – Nova transgressão marinha, com a deposição de margas e pelitos, iniciando uma nova sucessão *Shallowing upward* que termina com calcários oolíticos e psolíticos organicamente ricos da Formação Lagoa do Jacaré.

Estudos quimioestratigráficos em carbonatos de diferentes áreas da Bacia do São Francisco e do Grupo Una foram realizados por: Torquato e Misi (1977); Torquato (1980); Misi e Veizer (1998); Kawashita (1998); Kiang et al. (1993); Kiang (1997), Santos et al. (2000); Kaufman et al. (2001); Powis (2006); Misi et al. (2007) e Sanches et al. (2007). As seguintes variações ao longo dessas sucessões foram salientadas por Misi et al. (2007) e Sanches et al. (2007):

1. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos carbonatos dos Grupos Bambuí e Una passam de aproximadamente -5 a -6 ‰ VPDB na base (sobre os diamictitos glaciais das Formações Jequitá e Bebedouro) para cerca de +8 a +14‰ VPDB próximo ao topo do segundo ciclo da sedimentação. Valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$ (em torno de -4 ‰ VPDB) podem também ser observados no final do primeiro ciclo, em algumas seções. Por outro lado, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ destas amostras são relativamente mais espalhados e não exibem uma tendência notável em direção ao topo da seção.
2. Amostras de calcário (micrita) bem preservadas ($\text{Mn}/\text{Sr} \leq 0,02$ e $\text{Sr total} > 300\text{ppm}$), ao longo das sucessões, apresentam uma estreita variação com valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, que variam entre 0,70721 e 0,70780.

A FAIXA DE DOBRAMENTOS BRASÍLIA

A Faixa de Dobramentos Brasília se constitui em um extenso sistema de dobramentos Neoproterozóicos (Fuck, 1994), situada na parte leste da Província Tocantins (Almeida, 1977), que se estende por mais de 1000 km, na direção N-S, ao longo da margem oeste do Cráton do São Francisco (Fig. 2.5 e 2.6).

Equivalentes do Supergrupo São Francisco constituem a unidade estrutural externa do Cinturão Brasília, que exibem as mesmas características litológicas das coberturas sedimentares do Cráton do São Francisco. Localmente, a Formação ou complexo Ibiá (Dardenne, 1979), equivalente ao Grupo Jequitaiá, consiste em sequência xistosa grossa, interpretada como depósitos glacio-marinhos. A Formação ou Complexo Unaí seria equivalente ao Grupo Bambuí.

As unidades que formam a cobertura do Cráton do São Francisco são também encontradas nas rochas metassedimentares da Faixa Brasília. Ambas as unidades estão cavalgadas para leste, em direção ao Cráton, mas a intensidade de deformação e metamorfismo aumenta em direção a oeste.

Baseados em evidências paleontológicas (estromatólitos) e radiométricas, o Supergrupo São Francisco, no Cráton do São Francisco, e seus equivalentes, no Cinturão Brasília, são datados como Neoproterozóicos (1100-1000 a 600 Ma; Bonhome *et al.* 1982; Macedo e Bonhome, 1984).

Segundo Marini *et al.* (1981), a Faixa de Dobramentos Brasília representa um bloco crustal instável que foi afetado por sucessivos estágios de reativação das estruturas continentais antigas até a sua diferenciação estrutural final durante a Orogenia Brasileira (~600 Ma) (Pimentel *et al.*, 1999).

A mega inflexão do Lineamento de Pirineus (Marini *et al.*, 1981), de direção WNE-ESE, permite dividir a Faixa de Dobramentos Brasília em dois segmentos. No segmento norte as unidades sedimentares não estão metamorfasadas ou apresentam metamorfismo na fácies xisto verde; e no segmento sul a deformação e o metamorfismo associado são muito mais intensos, com desenvolvimento de sistema de *nappes* e empurrões. As principais unidades sedimentares e metassedimentares da Faixa de Dobramentos Brasília mostram deformação progressivamente mais intensa para oeste, acompanhada pelo aumento do metamorfismo (Marini *et al.*, 1981), refletindo a vergência em relação ao Cráton do São Francisco (Dardenne, 2000).

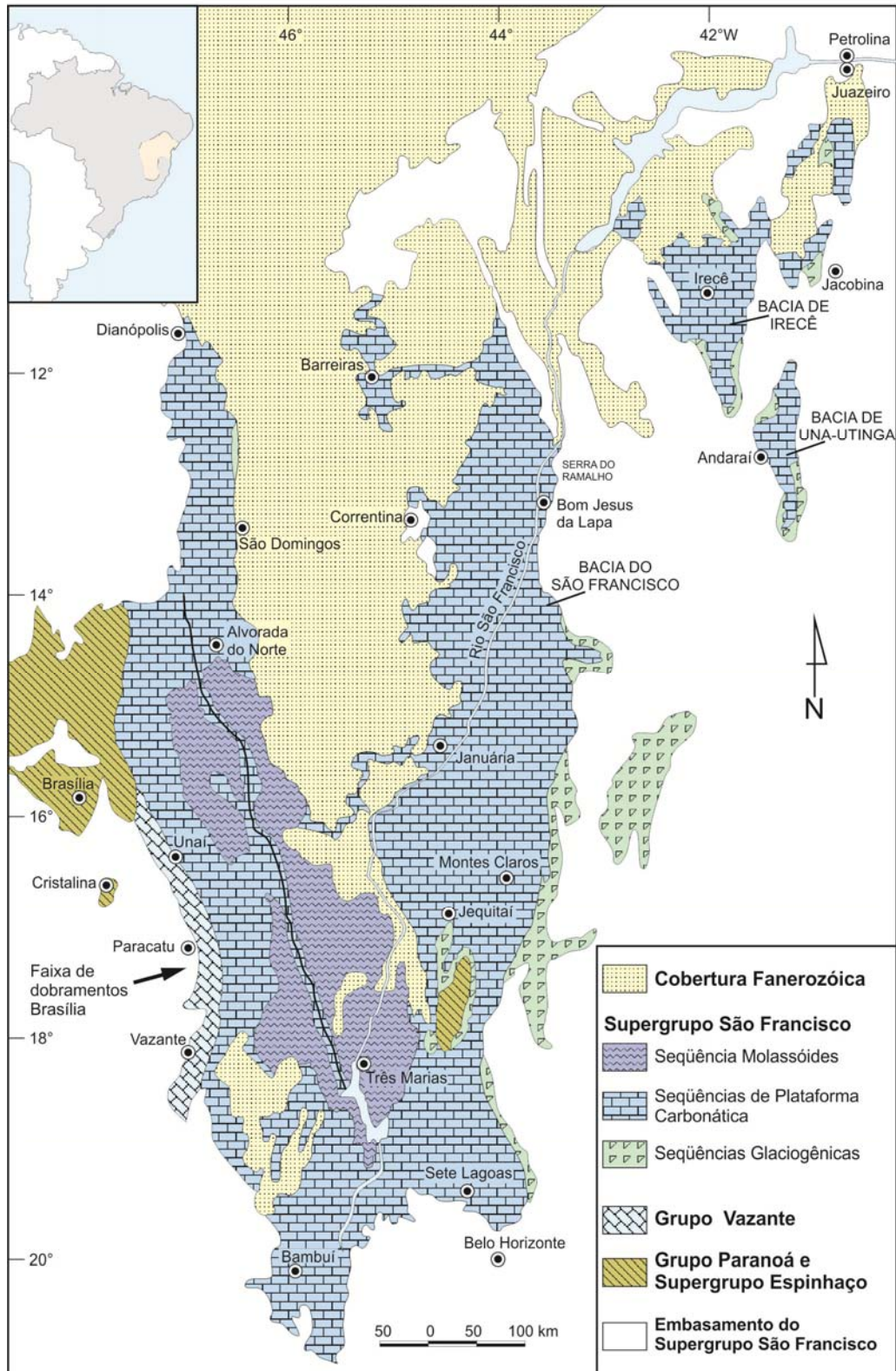


Fig. 2.5 - Mapa geológico simplificado do Cráton do São Francisco.
(modificado de Misi et al. 2002)

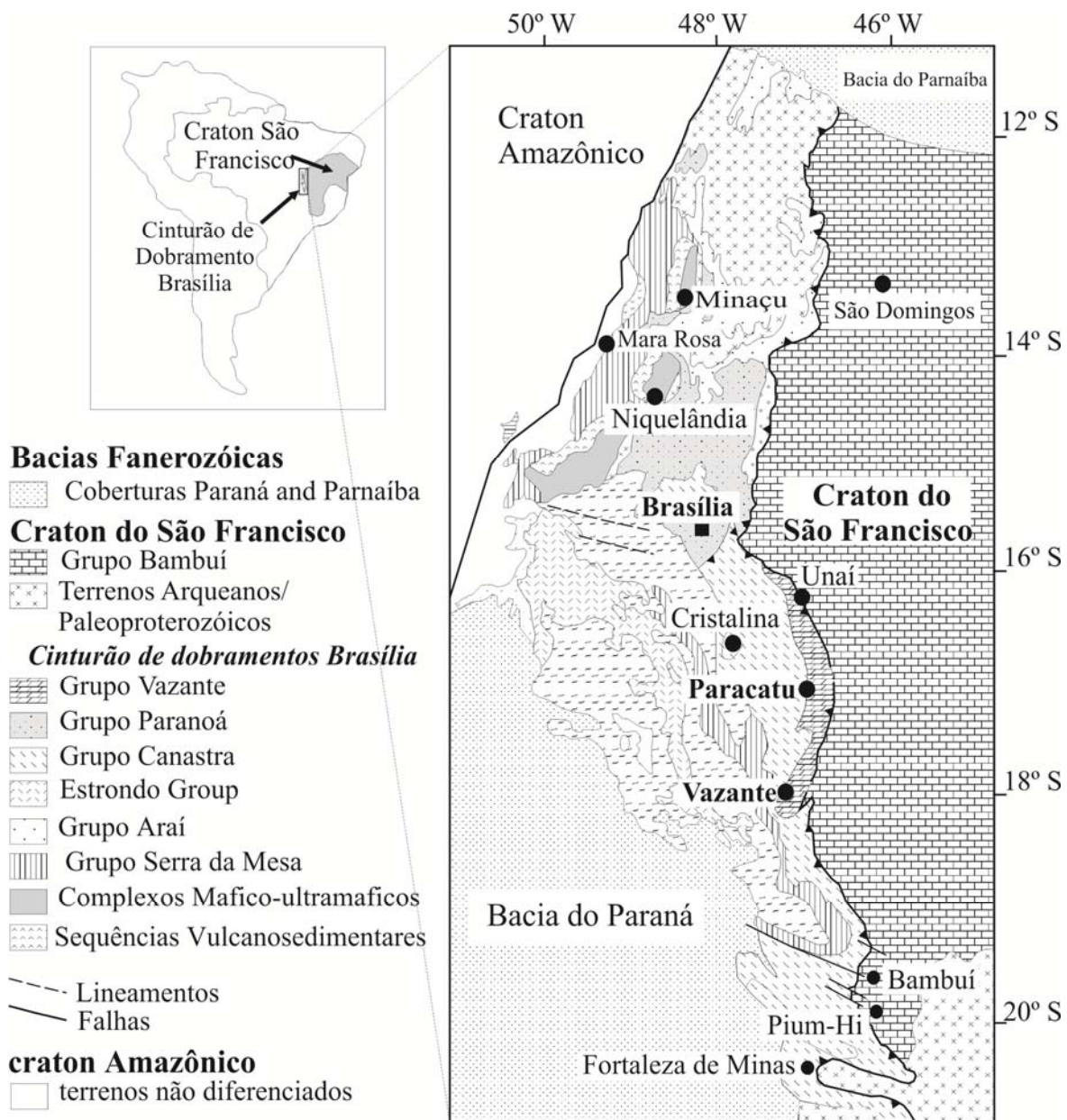


Figura 2.6 - Mapa Geológico simplificado do Crátons no e Cinturão de Dobramento Brasília (Misi et al., 2011)

De acordo com Dardenne (2000), as principais unidades da Faixa de Dobramentos Brasília são:

- Espessas seqüências sedimentares e metassedimentares: Grupos Araí e Serra da Mesa (Paleo-Mesoproterozóico); Paranoá e Canastra (Mesoproterozóico); Araxá, Ibiá e Vazante (Meso-Neoproterozóico) e Bambuí (Neoproterozóico).

- Intrusões ígneas e sequências vulcano-sedimentares de várias idades: Complexos máficos e ultramáficos de Niquelândia, Cana Brava e Barro Alto (Paleo-Mesoproterozóico); granitos anorogênicos do Rio Paraná e Rio Tocantins (Paleo-Mesoproterozóico); sequências vulcano-sedimentares de Juscelândia, Palmeirópolis e Indianópolis (Mesoproterozóico); granitos tardios e pós-orogênicos e magmatismo (Neoproterozóico).
- Arco magmático de Goiás (Neoproterozóico): formado pela sequência vulcano-sedimentar de Mara Rosa e Chapada, e pelas rochas tonalíticas/granodioríticas de origem juvenil que ocorrem na parte oeste da Faixa de Dobramentos Brasília.
- Sequências arqueanas do Maciço de Goiás.

As unidades aflorantes no segmento norte da Faixa de Dobramentos Brasília são os Grupos Araí, Serra da Mesa e Paranoá e as sequências vulcano-sedimentar de Juscelândia-Indianópolis-Palmeirópolis, enquanto no segmento sul afloram as unidades dos Grupos Canastra, Araxá, Ibiá e Vazante.

Grupo Araí

O Grupo Araí (Barbosa *et al.*, 1969) representa uma espessa sequência de sedimentos clásticos e pelíticos, que é associada ao desenvolvimento de um *rift* Paleoproterozóico (Dardenne, 2000; Dardenne *et al.*, 1997; Pimentel *et al.*, 2001). A sequência continental pré-*rift* é constituída por sedimentos continentais eólicos e fluviais. A sequência de *rift* consiste de conglomerado aluvial, brechas intraformacionais e intercalações de rochas vulcânicas (basaltos, andesitos, dacitos e riolitos), que representam a Formação Arraias. A sequência pós-*rift*, marinha e transgressiva, é representada pela Formação Traíras, composta por pelitos, carbonatos intercalados com quartzitos, localmente com lentes de calcários e dolomitos. Esta é interpretada por Dardenne (2000) como de ambiente plataformal dominado por correntes de maré e tempestade.

Grupo Serra da Mesa

O Grupo Serra da Mesa (Marini *et al.*, 1984) consiste de uma espessa sequência de quartzito conglomerático, na base, que gradam para quartzito fino, laminado, rico em muscovita, intercalado com micaxisto com granada, estaurolita e cianita, indicativa de metamorfismo de Fácies Anfibólito. No topo, ocorrem lentes de cálcio-xistos e mármore. Dardenne (2000), com base em datações realizadas por

Pimentel *et al.*(1991); Rossi *et al.* (1996) e Araújo *et al.*(1995), considera que os metassedimentos deste grupo foram depositados entre 1,574 e 1,47 Ga., podendo corresponder ao período pós-rift do Grupo Araí.

Grupo Paranoá

O Grupo Paranoá (Barbosa *et al.* 1969; 1970) encontra-se separado por inconformidades do Grupo Araí, na base, e do Grupo Bambuí, no topo (Dardenne, 1978; 1979; 1981). Esta unidade litoestratigráfica é constituída, na base, pelo conglomerado São Miguel, que consiste de clastos de quartzito, calcários e siltitos em matriz pelítico-carbonática. Sobrepostos a estes, ocorrem ritmitos com quartzo e *mudcracks* e lentes de evaporitos, característicos de ambiente de maré a supramaré. Além de ritmitos marinhos, e espessas zonas de quartzito, depositados em plataforma dominada por correntes de maré. Na porção superior do Grupo Paranoá ocorrem pelitos de água profunda; quartzito e ritmitos de maré; intercalações de calcários micríticos, intraclásticos e oolíticos, além de dolomitos estromatolíticos, refletindo significantes flutuações do nível do mar. Estromatólitos colunares identificados como *Conophyton Metula Kirichenko* (Dardenne *et al.*, 1976) sugere sedimentação entre 1,2 Ga e 900 Ma correspondendo ao intervalo entre as deposições dos Grupos Araí e Bambuí (Dardenne, 2000). Arcóseos e intercalações de dolomitos estromatolíticos ocorrem no topo da sequência. Guimarães (1997) sugere sedimentação em margem continental passiva.

Grupo Canastra

O Grupo Canastra (Barbosa, 1955; Barbosa *et al.*, 1970) representa uma sequência de metassedimentos pelíticos e psamíticos, contendo carbonato, metamorfisada na fácies xisto verde. A base do Grupo Canastra é representada pela Formação Serra do Landim (Madalosso, 1980), constituída por cálcio-filitos e cálcio-xistos rico em clorita. Sobrepostos, ocorrem quartzitos e filitos carbonosos das Formações Paracatu e Chapada dos Pilões, que mostram uma grano-crescência ascendente, sugerindo um megaciclo regressivo, onde na base ocorrem sedimentos de água profunda que gradam para turbiditos depositados em talude por corrente de gravidade. Próximo ao topo ocorrem fácies típicas de plataforma dominada por ação de correntes de tempestade (*hummocky* e estratificação cruzada) (Dardenne, 2000). O Grupo Canastra é considerado como um equivalente lateral, mais metamorfisado, do Grupo Paranoá (Dardenne. 1978; 1979; Pereira, 1992; Pereira *et al.*, 1994; Pedrosa-Soares *et al.*, 1994).

Grupo Araxá

O Grupo Araxá (Barbosa, 1955; Barbosa *et al.*, 1970) consiste de quartzitos micáceos e micaxistos, incluindo cálcio-xistos, muscovita-quartzo xistos, muscovita-clorita xistos, biotita-granada

xistos, estaurolita xistos e xistos feldspáticos. Na base dessa unidade de xistos ocorrem paragnaisses e lentes de mámore. Em algumas áreas, são descritos anfibolito (metabasalto), metandesito e metariolito associado com os micaxistos (Lacerda Filho & Oliveira, 1995). Lentes de serpentinito, anfibolito, actinolita e talco-xistos com cromitito podiforme associado, tectonicamente imbricados nos micaxistos, foram interpretados por Strieder & Nilson (1992) entre outros como representativos de melange ofiolítica.

Grupo Ibiá

O Grupo Ibiá (Barbosa *et al.*, 1970) é constituído, na base, por uma espessa sequência de diamictitos glacio-marinho depositados em condições de fluxo de gravidade que representa a Formação Cubatão, sendo considerada correlata à Formação Jequitaiá. A unidade de topo é composta por filitos calcíferos, cálcio-xistos com laminações de quartzito que representa a Formação Rio Verde, considerada como equivalente dos metassedimentos do Grupo Macaúbas e Araxá (Dardenne *et al.*, 1979; Pereira, 1992, Pedrosa-Soares *et al.*, 1994).

Grupo Vazante

O Grupo Vazante (Dardenne *et al.*, 1998) representa uma espessa sequência marinha pelítica-dolomítica, que cobre uma área de aproximadamente 250 km², em uma faixa de direção N-S. A unidade basal, a Formação Santo Antônio do Bonito (antiga Fm. Retiro), é constituída por conglomerados, quartzitos, diamictito e folhelho, depositados em ambiente glacio-marinho, de águas relativamente profundas por correntes de gravidade (Dardenne *et al.*, 1998). Dardenne (2000) considera o diamictito semelhante ao encontrado na Formação Jequitaiá, favorecendo a correlação com o Grupo Bambuí. Esta unidade grada para ritmitos, pelitos e folhelhos carbonáticos com pirita, que representam a Formação Rocinha, e uma unidade carbonato psamo-pelítica composta por conglomerado, quartzito, metassiltito e folhelho, além de brechas dolomítica e dolomito estromatolítico que representa a Formação Lagamar. Sobreposto, ocorre uma sequência de ardósias, localmente rítmicas, carbonáticas com pirita e intercalações de quartzito, representando a Formação Serra do Garrote, seguida por uma sequência predominantemente dolomítica representada pelas Formações Serra do Poço Verde e Morro do Calcário, onde estão hospedadas as mineralizações de Pb e Zn. O topo do grupo Vazante é marcado pela presença de filitos carbonáticos, metassiltito carbonáticos, lentes de dolomitos e quartzitos que constituem a Formação Serra da Lapa (Dardenne, 2000).

Geologia da Faixa Vazante-Paracatu

As seqüências aflorantes na Faixa Vazante-Paracatu foram tradicionalmente incorporadas ao Grupo Bambuí por Branco & Costa (1961); Braun (1968); Barbosa (1965) e Costa et al. (1970), sendo correlacionada por Braun (1968) à Formação Paraopeba e subdividida por Dardenne et al. (1976) nas unidades A, B e C. Madalosso & Valle (1978) distinguiram cinco fácies na unidade B. Dardenne (1978) denominou-a formação. Estudos posteriores voltaram a correlacioná-la ao Bambuí (Madalosso, 1980) e outras unidades como os grupos Canastra (Campos Neto, 1984) e Paranoá (Rigobello et al., 1988). Dardenne *et al.* (1998) e Dardenne (2000) redefiniram a Formação Vazante, e esta passou a ter *status* de Grupo, composto por sete formações (Fig. 2.7), da base para topo:

- **Formação Santo Antônio do Bonito:** Consiste de níveis métricos de quartzito branco, localmente conglomerático, intercalado com níveis ardosianos. Horizontes restritos de diamictitos podem ser localizados (Rios Santo Antônio do Bonito e Santo Inácio), com seixos de quartzitos, calcários, dolomitos, metassiltitos e rochas graníticas em matriz pelítica, por vezes fosfatada;

- **Formação Rocinha:** Na sua base é representada por uma seqüência rítmica areno-pelítica, recoberta por um pacote espesso de ardósias e metassiltitos, regularmente intercalados. Na seqüência, ocorrem ardósias cinza escuras, carbonáticas e piritosas, com finas laminações fosfáticas, que transicionam para um intervalo de fosfarenitos ricos em intraclastos, que constituem o depósito de Rocinha (Dardenne *et al.*, 1998). Nos ritmitos do topo da formação (siltito e quartzito) são encontrados níveis fosfareníticos que originaram o depósito de Lagamar (Nogueira, 1993);

- **Formação Lagamar:** Conglomerados, quartzitos, metassiltitos e ardósias formam a base da unidade, sendo sobrepostos por brechas intraformacionais dolomíticas, recobertas por calcários cinza escuros, bem estratificados, com intercalações de brechas lamelares. No topo da unidade são localizados dolomitos estromatolíticos, biohermas do gênero *Conophyton* (Cloud & Dardenne, 1973), que interdigitam-se lateralmente com metassiltitos carbonáticos e metapelitos ardosianos;

- **Formação Serra do Garrote:** Consiste num espesso pacote de ardósias cinza escuras a cinza esverdeadas, às vezes rítmicas, carbonosas e piritosas, com finas intercalações de quartzitos (Madalosso & Vale, 1978, Madalosso, 1980, Dardenne, 1978; Campos Neto, 1984; Dardenne *et al.*, 1998);

- **Formação Serra do Poço Verde:** Esta formação é representada por dolomitos laminados cinza a rosa, ardósias cinza a esverdeada, sericita filito, dolomitos cinza escuro com *bird eyes*, margas e filitos carbonos a pirita (base para o topo) (Babinski *et al.*, 2005);

• **Formação Morro do Calcário:** Sequência predominantemente dolomítica constituída por biostromos e biohermas com laminações convexas, doloruditos, dolarenitos oolíticos e oncolíticos. Na porção norte (Paracatu-Unaí) o pacote chega a atingir 900 m. Nesta área concentram-se doloruditos, possivelmente resultado do retrabalhamento dos biohermas estromatolíticos. Dardenne (2000) sugere que esta espessura anormal represente uma deposição contínua das formações Morro do Calcário e Serra do Poço Verde, não permitindo as individualizações, como ocorre em Vazante;

• **Formação Lapa:** Nas região de Vazante ela ocorre como uma sequência de filitos carbonosos, metassiltitos carbonáticos, lentes de dolomitos (esteiras de cianobactérias, estromatólitos colunares e brechas intraformacionais) e níveis de quartzitos. Na região de Unaí é composta por arenitos e conglomerados líticos intercalados com ardósias escuras. Um nível diamictítico recentemente descrito na interfície das formações Morro do Calcário e Lapa (Brody *et al.*, 2004) associado a valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$ levaram Azmy *et al.* (2006) a interpretar os carbonatos da Formação Lapa como sendo um carbonato de capa (*cap carbonate*). Importantes mineralizações de Pb-Zn estão hospedadas nestas formações predominantemente dolomíticas (Lapa e Morro do Calcário).

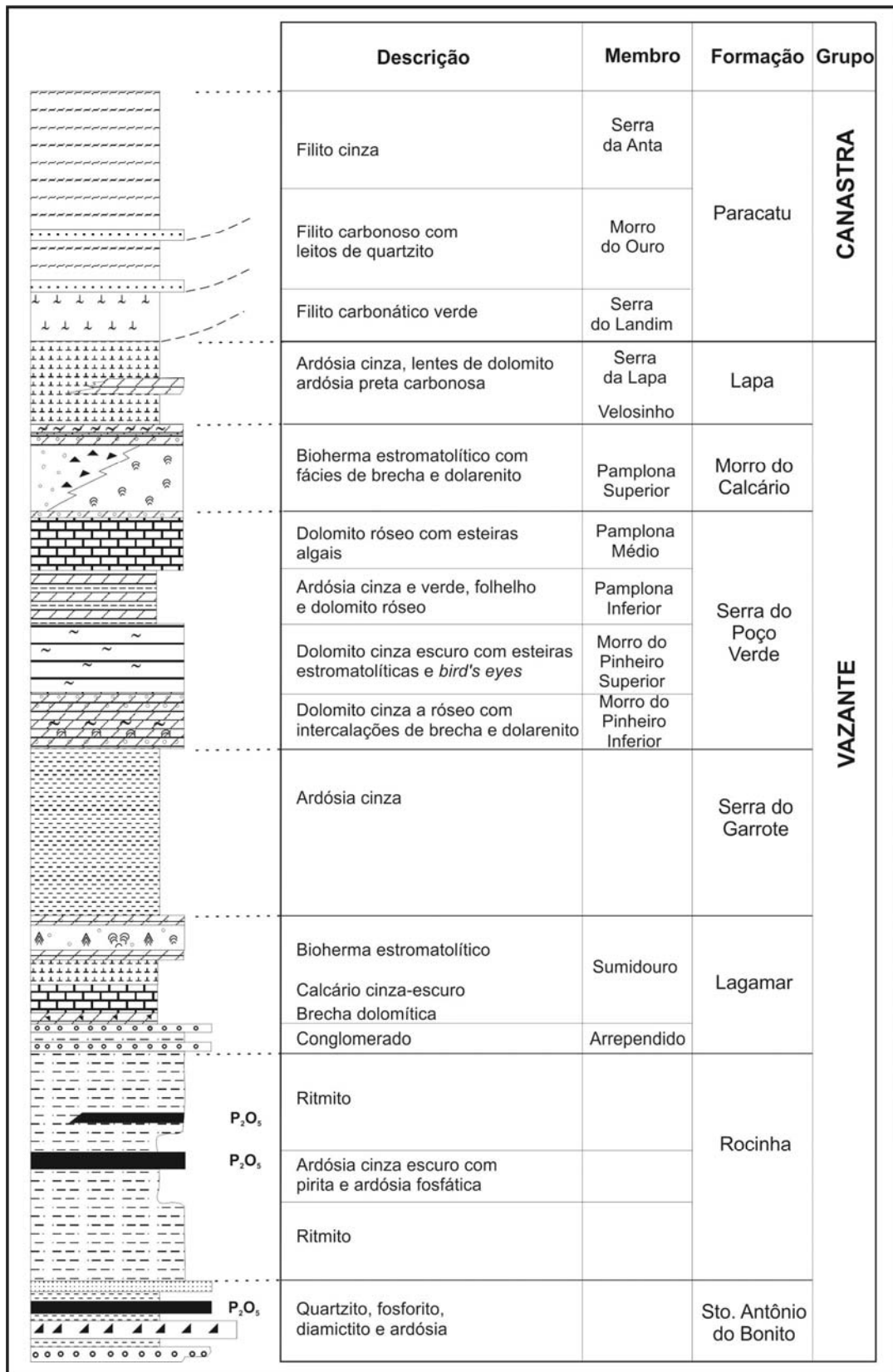


Figura 2.7 – Coluna Estratigráfica do Grupo Vazante segundo Dardenne (2001)

Segundo Hitzman (1997), o contato superior da seqüência dolomítica com a Formação Lapa é marcado por uma inconformidade, sendo caracterizada por um nível de paleossolo ou conglomerado vermelho. Sobrepostos à Formação Lapa, ocorrem sericita-clorita-quartzo-filito intercalados com metapelitos carbonáticos rítmicos, filito com porfiroblasto de ankerita, denominados como Membro Serra do Landim (Madalosso & Valle (1978) e Madalosso (1980)).

De acordo com Bettencourt *et al.* (2001), em comunicação verbal com Tolentino Flávio de Oliveira (Companhia Mineira de Metais), a Fm. Lapa pode representar uma tectono-fácies associada ao sistema de nappes que superpõem os Grupos Vazante e Canastra. Deste modo, o posicionamento desta formação não é um consenso, sendo considerada como unidade de topo do Grupo Vazante, e também incorporada por Dardenne *et al.* (1998) ao Grupo Canastra.

O contexto geotectônico em que o Grupo Vazante está inserido tem sido discutido por vários autores. A sua deposição é considerada como de margem continental passiva (Campos Neto, 1984; Almeida, 1993; Fuck, 1994), devido à grande espessura dos sedimentos da faixa Vazante-Paracatu (>2500m) em relação às demais unidades Proterozóicas. Segundo Dardenne (1981) e Marini *et al.* (1981) pode estar relacionada com a deposição na borda de bacia em condições de acentuada subsidência.

Dardenne *et al.* (1998) e Dardenne (2000) consideram ainda que a deposição desta seqüência se deu em uma bacia afetada por subsidência rápida, com elevada taxa de sedimentação, que se instalou nos primeiros *fronts* de cavalgamento da Faixa de Dobramentos Brasília, caracterizando-a como uma bacia de ante-país (*Foreland*) (Fig. 2.8).

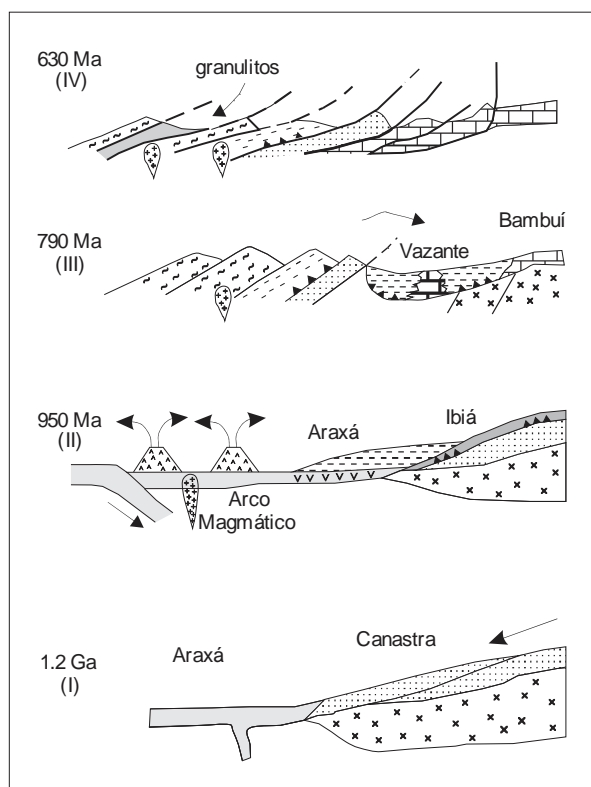


Figura 2.8 - Evolução geotectônica esquemática do segmento sul da Faixa de Dobramentos Brasília (Dardenne, 2000). (I) deposição do Grupo Canastra (meso-neoproterozóico), em margem passiva; (II) desenvolvimento do arco magmático a oeste, relacionado à zona de subdução intra-oceânica e deposição dos grupos Araxá, durante estágio de expansão oceânica, e Ibiá, em bacia de retro-arco; (III) início do evento colisional brasileiro, e deposição dos Grupos Vazante e Bambuí em grande depressão formada no Front dos cavalgamentos; (IV) início de novo evento colisional, responsável por empurrões de baixo ângulo que colocam os Grupos Araxá, Ibiá e canastra sobre o Grupo Bambuí.

Trabalhos mais recentes realizados por Geboy (2006), Rodrigues et al. (2008), Azmy et al. (2008) e Misi et al. (2010a, b) e Misi et al., (2011) indicam que as unidades superiores do Grupo Vazante (acima da Formação Rocinha) são mais antigas e, portanto, aloctones. Geboy (2006) datou folhelhos orgânicos da Formação Serra do Garrote, obtendo idades Re-Os de 1353 ± 69 Ma. Datações Re-Os em folhelhos orgânicos situados entre a base da Formação Lapa e o topo da Formação Morro do Calcário foram também realizadas por Azmy et al. (2008), fornecendo idades de 1126 ± 47 Ma. Zr detríticos da Formação Serra do Garrote foram também datados pelo método U-Pb (schrump) por Rodrigues et al. (2008), indicando idade máxima de 1,95 Ga para as rochas-fonte.

Por outro lado, os estudos de quimio-estratigrafia realizados por Azmy et al. (2001) nas unidades superiores do Grupo Vazante sugeriram (ainda que com dúvidas) uma possível correlação dessas unidades com o Grupo Bambuí. Uma revisão desses estudos foi conduzida em 2009 em workshop interno do Projeto *Hidrocarbonetos, Fosforitos e Evolução das Bacias Neoproterozóicas do Cráton do São Francisco: Correlações, Estudo de Biomarcadores e Banco de Dados Georreferenciados* (CNPq nº 486416), realizada em Vazante (MG), com a participação do Prof. Márcio Pimentel e de geólogos da Votorantim Metais e do Serviço Geológico do Brasil (CPRM). As conclusões podem ser assim resumidas: (i) Apesar da extensiva dolomitização, os carbonatos das unidades superiores do Grupo Vazante retêm a assinatura original de $\delta^{13}\text{C}$, mostrando significativas excursões negativas (-4% e -8% VPDB) acima dos diamictitos glaciais definidos por Olcott et al. (2005) e Azmy et al. (2006). As

variações obtidas nas demais seções flutuam em torno de -2‰ VPDB; (ii) Diferentemente das medidas de $\delta^{13}\text{C}$, as assinaturas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são fortemente afetadas pela presença de inclusões siliciclásticas. Algumas delas, entretanto, foram obtidas em amostras bem preservadas e guardam as assinaturas originais: os menores valores variam entre 0,706144 e 0,706841; (iii) Embora o valor de 0,706841 possa sugerir correlação a Formação Rasthof (Criogeniano) da Namíbia, o outro valor (0,706144) não tem equivalente no registro global do Criogeniano. A Fig. 2.9 resume os dados apresentados.

A partir dos dados acima e com base em resultados do presente trabalho, a serem apresentados e discutidos com mais detalhe nos capítulos 6 e 7, Misi et al. (2010a, b) e Misi et al (2011) sugeriram uma nova organização estratigráfica para o chamado “Grupo” Vazante (Fig. 2.10). A Falha de Lagamar (Pinho & Dardenne, 1994), no contato entre a Formação Rocinha (abaixo) e a Formação Lagamar (acima) teria um papel mais importante do que foi atribuído originalmente.

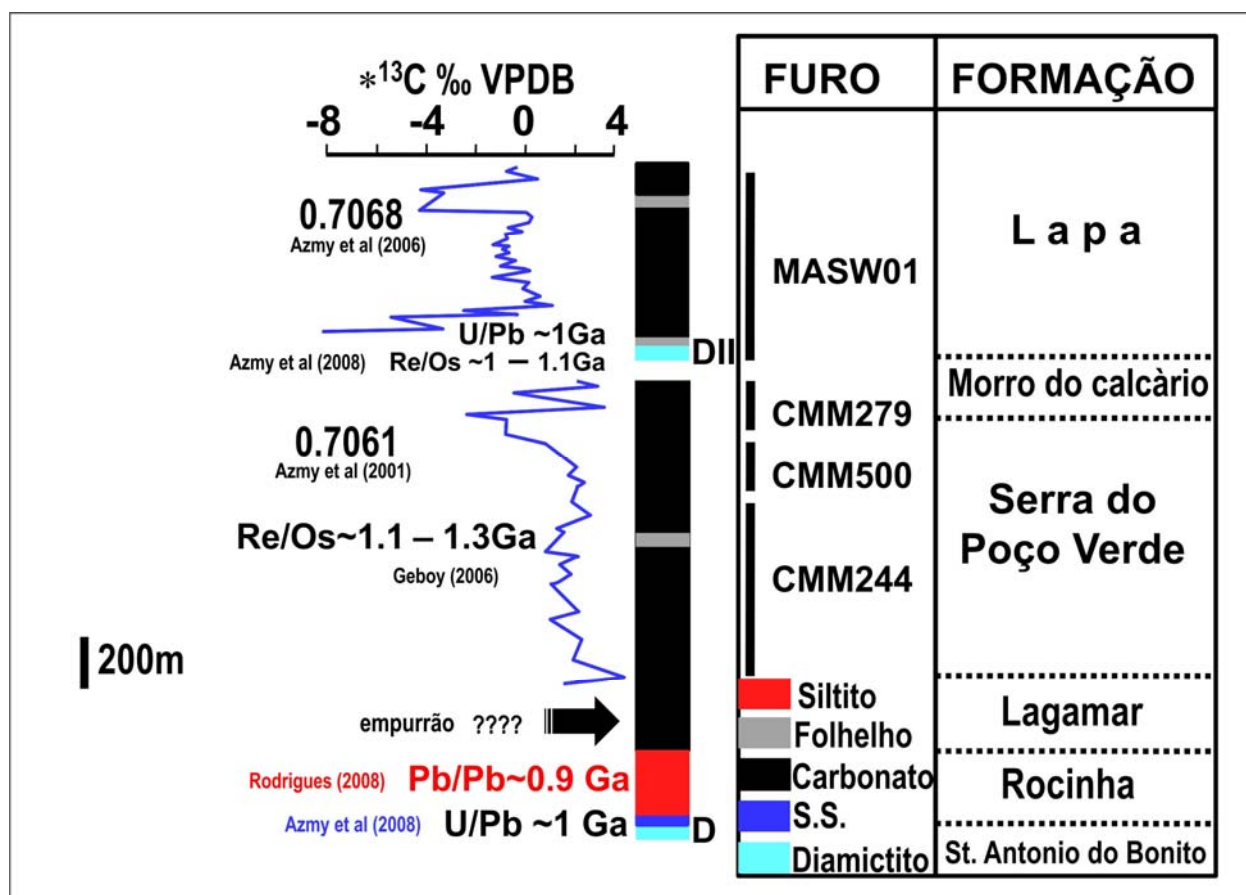


Figura 2.9 – Perfil de composição de $\delta^{13}\text{C}$ do Grupo Vazante mostrando a posição estratigráfica dos picos negativos de $\delta^{13}\text{C}$, assinaturas isotópicas de Sr e idades radiogênicas estimadas referente às unidades glaciogênicas (mod. Azmy et al. 2008).

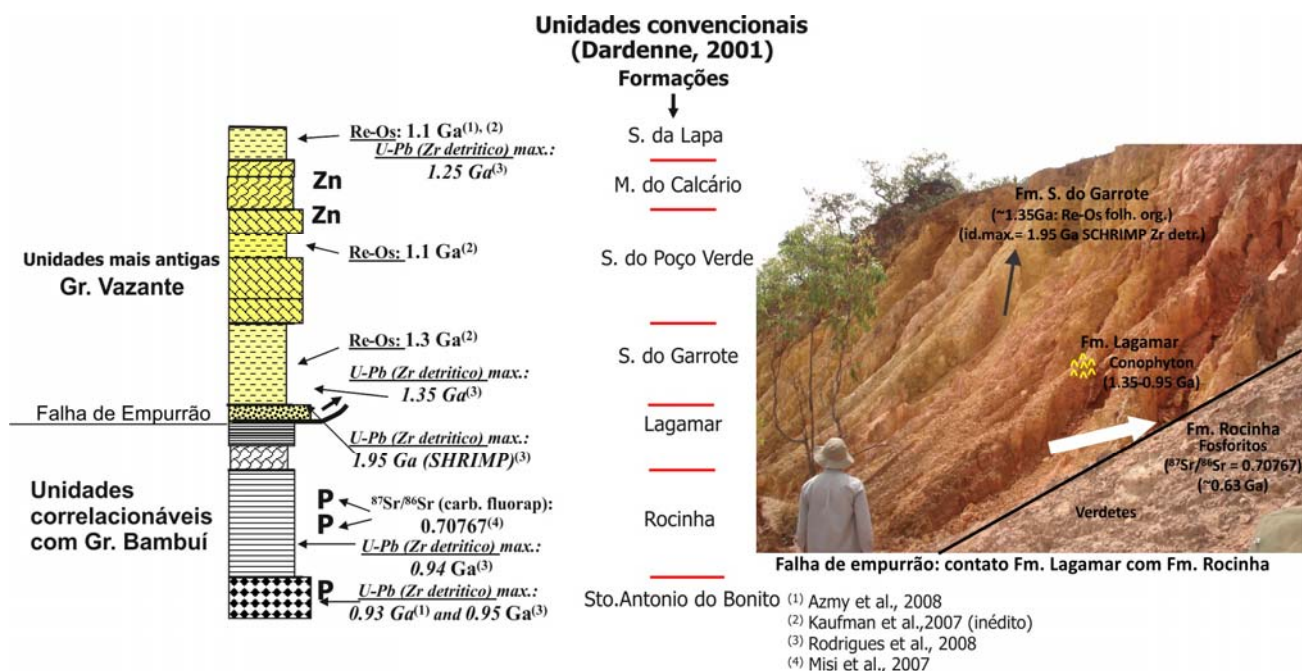


Figura 2.10 – Coluna estratigráfica mostrando a falha de Lagamar e reorganização do Grupo Vazante (mod. Dardenne, 2001). Foto mostrando o contato entre as Formações Rocinha e Lagamar na zona da falha.

Esta falha inversa subdivide o Grupo Vazante em duas partes. Metassedimentos do Grupo Vazante calvagam a Formação Rocinha e a Formação Santo Antônio do Bonito. Se correto, o diamictito basal do Grupo Vazante seria provavelmente equivalente aos depósitos de diamictitos glaciais da base do Grupo Bambuí (base da Fm. Sete Lagoas). A figura 2.11 mostra, esquematicamente, o posicionamento da falha.

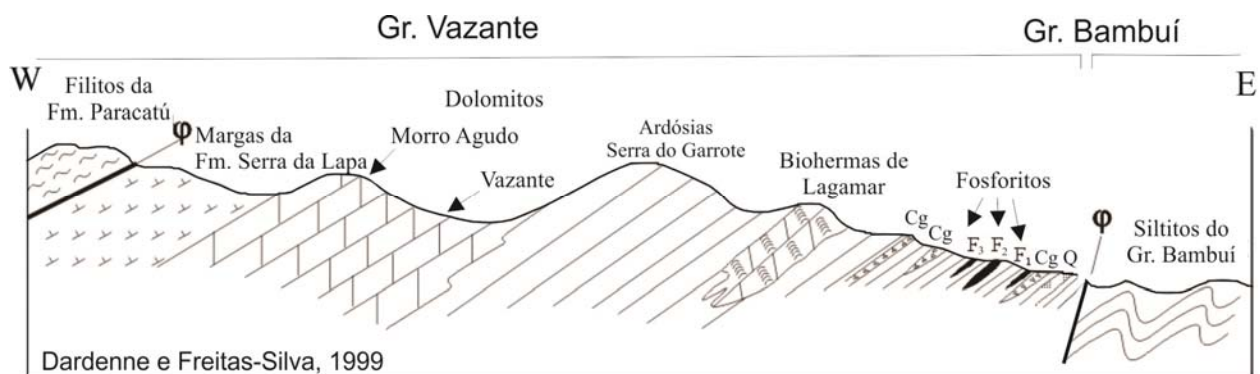


Figura 2.11 – Seção geológica do Grupo Vazante e Bambuí passando pela Falha de lagamar (Dardenne Freitas-Silva, 1999).

CAPÍTULO 3
FOSFOGÊNESE

3.1. INTRODUÇÃO

A maioria das rochas sedimentares observadas no registro geológico apresentam concentrações de fósforo muito baixas, inferiores a 0,3%. Os fosforitos são rochas sedimentares formadas em ambiente marinho, sob condições muito peculiares e ainda pouco entendida, que apresentam teores de P_2O_5 acima de 10%. O entendimento dos pré-requisitos e condições necessárias para se formarem concentrações economicamente importantes envolve questões complexas que interagem através do tempo. Esses pré-requisitos para a sedimentação dos fosforitos definem o que se chama de sistema fosfogenético, controlado amplamente pelo ambiente tectônico (Föllmi, 1996).

Os fosforitos são, portanto, produto de condições marinhas excepcionais e ocorrem associados a sedimentos igualmente anômalos, aos quais se misturam e com os quais se encontram interestratificados; o conjunto desses sedimentos consiste na assembleia fosfogenética. Dentre os minerais fosfáticos autigênicos e biogênicos mais comuns encontra-se a francólita (carbonato-fluorapatita), formada em ambiente marinho, num estágio bastante precoce da diagênese.

Importantes fontes de fósforo em ambientes marinhos incluem a atividade hidrotermal e o intemperismo submarino dos basaltos das cadeias meso-oceânicas, que fornecem quantidades significantes de fosfato primordial. Além disso, como pode ser observado no ciclo do fósforo, o intemperismo continental de rochas ígneas e sedimentares ricas em fosfato constituem a fonte mais importante desse elemento. Porém, a mobilidade deste fósforo vai depender do tipo e qualidade do solo, do tipo de água que percola o solo, a temperatura, o pH, a oxigenação e a atividade orgânica (Smeck 1985; Walkers e Syers, 1976; Zanin, 1989 – apud Föllmi, 1996).

Uma vez removido das rochas por processos intempéricos mecânicos ou bioquímicos, o fosfato é lixiviado e transportado pela água ou pelo vento, e transferido para lagos, rios e oceanos. Segundo Froelich (1984) após ser transferido do ambiente continental para o marinho, cerca de 90% do fosfato é soterrado sem nenhuma interação com a biosfera. Em ambientes marinhos todo o fosfato de fonte fluvial e eólica é utilizado na zona superficial de produtividade primária e incorporado à matéria orgânica. Eventualmente, pode ser transferido para o fundo dos oceanos na forma de agregados e matéria orgânica, e, em condições oxidantes, como fosfato inorgânico

dissolvido. A maior parte do fosfato é levada para zonas superficiais, pelas correntes intermediárias e profundas, e assim reintroduzido na zona fótica pelo processo de ressurgência marinha.

3.2. PRECIPITAÇÃO DO FOSFATO

Sob condições de pH em torno de 7,1 a 7,8 e temperaturas de 5 a 20°C estima-se valores de precipitação de fluorapatita em torno de 5×10^{-8} g/l e $2,5 \times 10^{-7}$ g/l, valores estes que podem ser modificados consideravelmente em função da composição do fosfato precipitado (especialmente o conteúdo de carbonato), das propriedades do sedimento, presença de oxigênio e interferência da atividade orgânica (Janke, 1984).

Existem regiões onde a água do mar tem, em média, 6×10^{-5} g/l de fosfato dissolvido (Van Cappellen and Berner, 1991), e, em função disto, é muito comum saturação em francolita nessas áreas. Porém, devido à cinética lenta de precipitação da francolita, esta se forma mais comumente na interface água-sedimento (fig. 3.2.1), principalmente se as taxas de acumulação são lentas e baixas o suficiente para permitir a transferência de quantidades substanciais de fosfato dissolvido, e/ou se existirem partículas de fosfato previamente formadas na interface, que favoreçam ou sirvam de superfície reativa onde se dê a acreção de material. A presença de bactérias é fundamental no processo. Normalmente as águas intersticiais são mais enriquecidas em fosfato que a água do mar.

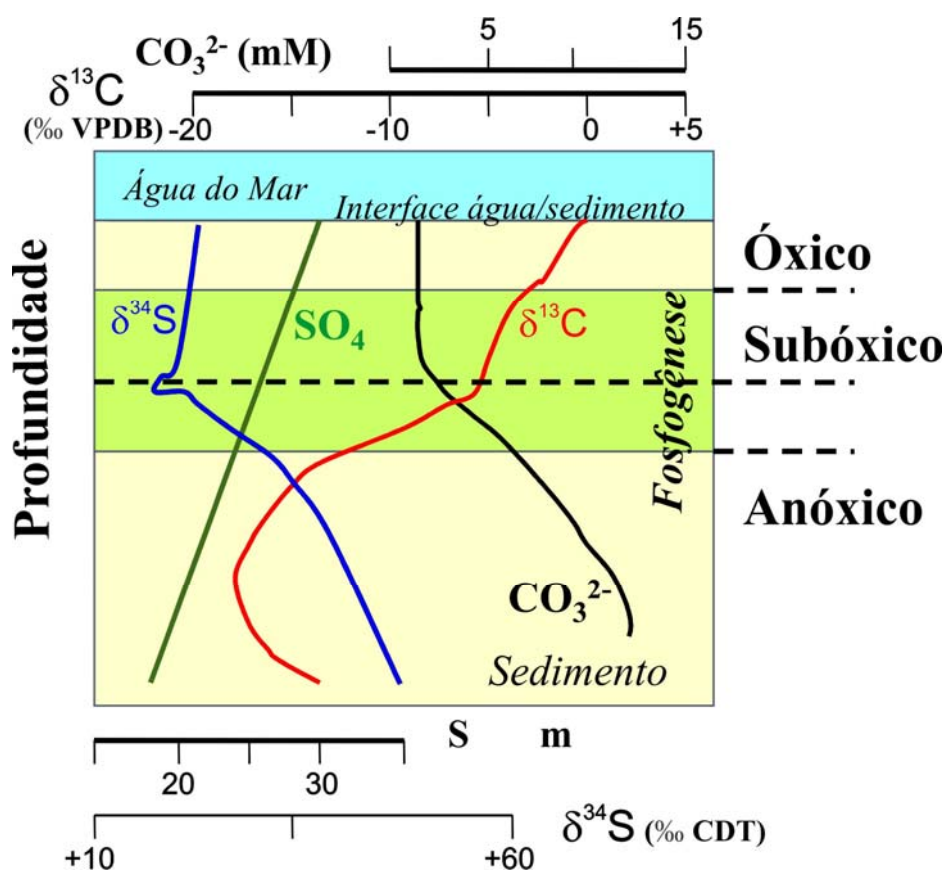


Figura 3.2.1 – Variação da composição das águas intersticiais com a profundidade. A precipitação do carbonato-fluorapatita comumente ocorre na interface água-sedimento, em ambiente sobóxico a anóxico, o que é evidenciado através da composição isotópica de C e S (mod. McArthur et al., 1986)

A precipitação da apatita nas águas intersticiais é regulada pelo mecanismo de bombeamento Fe-redox (Heggie et al, 1990; Nelson et al., 2010), que é um mecanismo cíclico que enriquece a água de poro em fosfato através do transporte de fosfato adsorvido ao ferro de águas oceânicas óxicas a subóxicas. Durante o soterramento ocorre a dissolução dos oxi-hidróxidos de Fe abaixo do limite redutor subóxico-anóxico, liberando o fosfato para a água de poro ou intersticial (Nelson et al., 2010). A presença de estromatólitos associados com os fosforitos indica que águas marinhas rasas e subóxicas são um pré-requisito para a fosfogênese, além da importância da presença dos microorganismos na formação desses fosforitos.

Dados da literatura indicam definitivamente que os pre-requisitos necessários para a precipitação de fosfato autigênico ocorrem somente nas águas intersticiais de sedimentos de fundo em áreas de produtividade biológica máxima. De acordo com Savenko (2010), nessas áreas, de águas relativamente rasas, o P é biologicamente concentrado a partir de águas subsaturadas em apatita. Detritos biogênicos herdam altas concentrações de P dos organismos e alcançam o fundo rapidamente sem perdas significativas de fósforo, por causa da profundidade do fundo. Altas taxas

de sedimentação garantem o soterramento dos detritos biogênicos nos sedimentos do fundo e facilitam a liberação do P durante a destruição da matéria orgânica.

A precipitação da francolita normalmente ocorre por duas vias: precipitação direta através da nucleação e cristalização nas superfícies minerais, partes biológicas duras e moles (francolita autigênica); e pela dissolução/precipitação por substituição de um mineral pré-existente, o que ocorre mais comumente com carbonato de cálcio (francolita formada por substituição diagenética).

Na maioria dos depósitos conhecidos o fosfato se precipita por uma dessas vias, ou até mesmo pelas duas.

3.3. FONTES DE FOSFATO E MECANISMOS DE CONCENTRAÇÃO

Estudos geoquímicos e sedimentológicos importantes foram realizados em depósitos recentes, onde a precipitação do fosfato e formação do fosforito está acontecendo atualmente, como os da costa do Peru-Chile (Burnett et al. 1980, 1982, 1983; Burnett & Froelich, 1988), da plataforma da Namíbia (Baturin, 1982; McArthur et al., 1988) e os depósitos da margem leste da Austrália (Riggs & Sheldon 1990), tem fornecido dados para um melhor entendimento acerca dos mecanismos de concentração de fósforo em ambientes marinhos. Informações adicionais têm sido obtidas através de estudos em depósitos antigos, como análise de microestruturas, reconstrução de ambientes sedimentares e inferências geoquímicas, além da utilização de isótopos estáveis em francolita, que fornecem informações preciosas sobre as condições diagenéticas durante a fosfogênese (Kolodny & Luz, 1992; Jarvis et al., 1994).

A Formação dos fosforitos está relacionada a uma série de eventos que concentram fósforo, como alta produtividade orgânica, processos diagenéticos associados a sedimentos organicamente ricos e acúmulo ou precipitação bacteriana direta. Papineau (2010) apresenta um modelo consistente com observações geológicas, geocronológicas, geoquímicas e geobiológicas globais que ocorreram do paleo ao Neoproterozóico, e que levaram à oxigenação da atmosfera e a mudanças fundamentais na evolução dos ciclos biogeoquímicos globais. Segundo Papineau (2010) as causas

da oxigenação atmosférica foram semelhantes e dependentes do fornecimento de nutrientes para os oceanos nestes períodos, onde altas taxas de intemperismo químico podem ter levado ao aumento do fluxo de fósforo dos rios para os oceanos e, conseqüentemente, da taxa de produtividade primária, produzindo assim quantidades significativas de oxigênio atmosférico. Esse acúmulo de oxigênio atmosférico propiciou importantes saltos na evolução biológica no Paleoproterozóico, com o aumento de organismos aeróbicos macroscópicos e surgimento de animais no Neoproterozóico-Cambriano.

O enriquecimento de fosfato nos sedimentos ocorre através de diferentes caminhos. A quebra da matéria orgânica por bactérias e o acúmulo de fosfato orgânico em águas intersticiais representam a fonte interna de fosfato de maior importância. Esse fosfato pode também estar associado a óxidos de ferro e manganês nos sedimentos, que ao serem atacados por bactérias podem retornar às águas intersticiais. Esse retorno do fósforo além de estar controlado pela ação bacteriana, também está relacionado à taxa de acumulação e propriedades físicas dos sedimentos, à presença de tapetes algais na interface água-sedimento, ausência ou presença de bioturbação e a condições termodinâmicas e cinéticas da fosfogênese. Além desse, ainda temos mais outros dois processos importantes de suprimento de fósforo dissolvido para águas intersticiais, que são a liberação de fósforo de oxihidróxidos de ferro e manganês em condições de soterramento ou bioturbação abaixo do limite de redução (mais difícil de ocorrer); e fosfato da água do mar diretamente precipitado na interface água-sedimento (com interferência microbiana) ou transferido para o sedimento por difusão (Nelson et al., 2010).

Shields et al. (2000) correlacionam os episódios fosfogenéticos com o ciclo global de fósforo, que pode ser influenciado pelo aumento na taxa de intemperismo, correspondendo a períodos de aumento de desgaste continental, aumentando assim a quantidade de P no sistema.

O bombeamento Fe-redox em ambientes não ressurgentes (Heggie et al. 1990) é um mecanismo cíclico que enriquece as águas intersticiais em fosfato e, normalmente, é o mecanismo que regula estes processos, como descrito em Nelson et al. (2010). Na precipitação dos fosforitos primários Proterozóicos é muito comum à presença de retrabalhamento dos sedimentos, o que vem sendo descrito em diversos depósitos do mundo. Uma diferença marcante entre as acumulações Fanerozóicas e Proterozóicas é que estas últimas ocorrem exclusivamente em ambientes de águas

rasas, enquanto que os Fanerozóicos se formam ao longo de toda a plataforma, por conta da boa oxigenação do fundo oceânico (Fig. 3.3.1).

3.4. SEDIMENTOLOGIA E ENRIQUECIMENTO DE FOSFATO EM ÁREAS ATUAIS DE FORMAÇÃO DO FOSFORITO

Áreas marinhas onde o fosforito está se formando atualmente mostram um conjunto de condições sedimentológicas muito características, que são tomados como padrões para um melhor entendimento sobre taxas de enriquecimento e formação de fosforitos.

Na costa da Califórnia, as taxas são muito baixas ou zeradas, o que foi atribuído por D'Anglejan (1967) a um processo de retrabalhamento e erosão dos sedimentos relacionados a mudanças do nível do mar e à presença de atividade de correntes ao longo da costa.

Na Costa Pacífica do Peru-Chile, os fosforitos foram datados como sendo do Mioceno ao Holoceno, expostos no assoalho oceânico. São constituídos por nódulos fosfáticos friáveis, partículas fosfáticas endurecidas e crostas fosfáticas (Burnett et al., 1980). Os processos de retrabalhamento desses sedimentos, tais como erosão, seleção por processos eólicos e escorregamentos, têm um importante papel nestas áreas.

A fosfogênese nesses ambientes normalmente ocorre quando há uma saturação de fósforo nas águas intersticiais, onde há uma baixa oxigenação e atuação microbiana intensa mediando as reações químicas. O fosfato então é precipitado nessas lamas organicamente ricas, frequentemente associado à redução de sulfatos (Nelson et al., 2010).

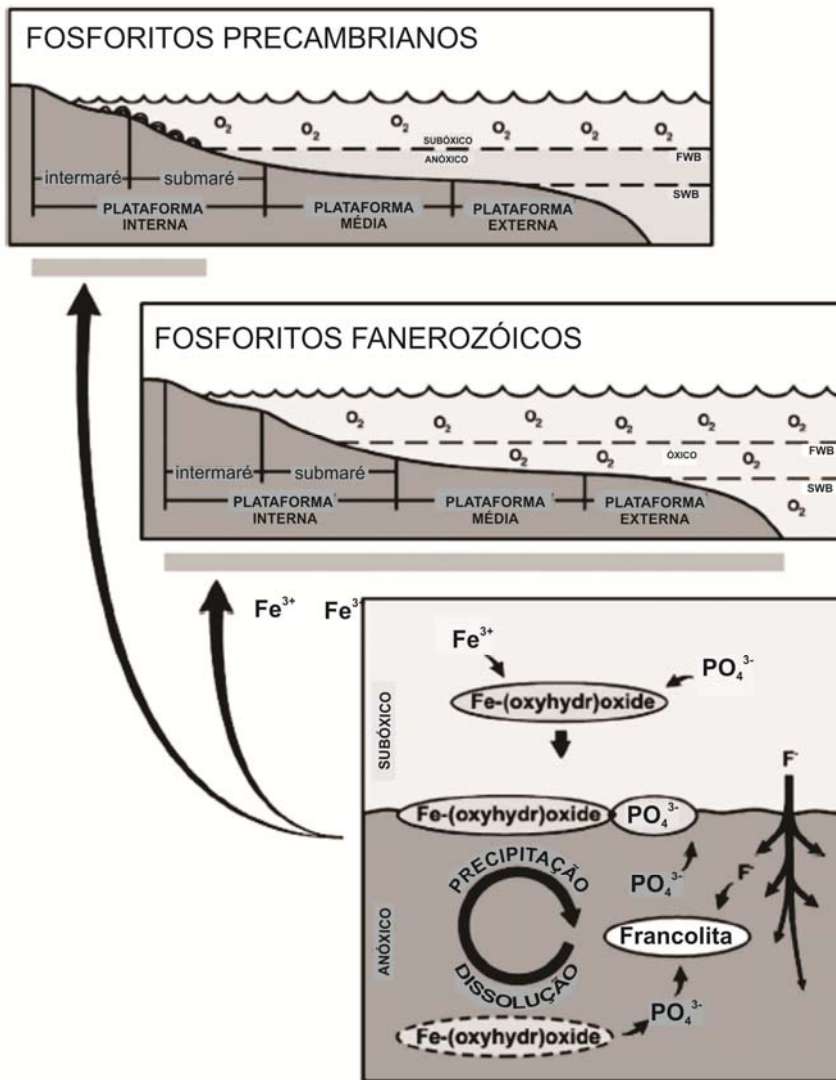


Figura 3.3.1 - Extensão da fosfogênese resultantes do bombeamento de Fe-redox nas plataformas do Pré-Cambriano e Fanerozóico. Como oxihidróxidos de Fe são soterrados sob a interface Fe-redox, são dissolvidos e liberam PO_4^{3-} adsorvido na água intersticial. A fosfogênese é limitada no sedimento pela disponibilidade de Ferro derivados da água do mar. A diferença em tamanho das regiões fosfogénicas no Pré-Cambriano e Fanerozóico é atribuída à disparidade no estado de oxigenação do fundo do mar. No Pré-Cambriano, estromatólitos fotossintéticos em ambientes próximos à costa produziram um assoalho subóxico que facilitou o bombeamento de Fe-redox e, portanto, a fosfogênese. Esta não poderia ocorrer na plataforma média e distal, porque estas regiões situam-se abaixo da chemoclina de oxigênio. Esta transição é interpretada por ter aproximadamente coincido com o nível de base da onda. A fosfogênese no Fanerozóico ocorre através de todo o ambiente da plataforma porque o fundo do mar é geralmente bem oxigenado. Neste modelo, o termo "subóxicos" é usado como uma medida relativa dos níveis de oxigênio na coluna de água e sedimentos e não se refere a reações autigênicas específicas ou concentrações de oxigênio (cf. Canfield e Thamdrup, 2009). FWB = nível de base da onda de clima justo, SWB = base de ondas de tempestade (de acordo com Nelson et al., 2010).

3.5. FOSFOGÊNESE E GLACIAÇÕES NEOPROTEROZÓICAS

Duas das mais severas glaciações na história de Terra ocorreram no Criogeniano, em torno de 710 Ma, e no Marinoano, que terminou em 635 Ma (Hoffmann et al., 2004; Condon et al., 2005), além de uma glaciação posterior, a Gaskier, ocorrida a aproximadamente 580 Ma atrás (Hoffman, 2005; Halverson et al., 2005).

O Sturtiano é classicamente associado ao reaparecimento de formações ferríferas bandadas. Contudo, o intervalo de variação dessas idades é muito amplo, entre 750 e 670 Ma. Essa variação nos dados geocronológicos gera muitos questionamentos quanto à contemporaneidade dos depósitos glaciais correlacionados ao evento Sturtiano, bem como da extensão temporal deste evento.

Sucessões correlatas aos eventos Marinoano e Gaskiers, apresentam um número reduzido de datações em relação ao evento Sturtiano, porém com idades mais coincidentes. Dados obtidos em depósitos do norte Namíbia e do sul da China mostram excelentes correlações.

Datações no Sul da Austrália indicam idades de aproximadamente 540 Ma. para o Ediacarano (fim do Neoproterozóico), em rochas que ocorrem imediatamente acima do diamictito Marinoano (Hoffman et al. 2004).

Na América do Sul, os diamictitos glaciogênicos e fácies associadas ocorrem em duas posições estratigráficas nas sequências Neoproterozóicas correspondentes ao Sturtiano e Marinoano (ou Varanger), e são superpostos por carbonatos de capa (como definido por Kennedy, 1996; Kaufman et al., 1997; Hoffman et al., 1998) e sucessões de fácies de ambiente marinho raso misturados. A associação de sedimentos glaciais, fosforitos e a ocorrência de formações ferríferas têm colaborado na correlação dos eventos glaciais de altitude e do Ediacarano (Gonzaga 2001), a exemplo dos fosforitos que ocorrem na Faixa Brasília, associados a rochas da Formação Samburá e da base do Grupo Vazante em Minas Gerais.

Mega-sequências carbonáticas sobre diamictitos presumidamente Marinoanos ocorrem no Grupo Corumbá (Bacia de Corumbá), no Grupo Araras e Arroyo del Soldado no Uruguai (Gaucher et al., 2003). Esta mega-sequência não só evoluíram semelhantemente ao exemplo Sturtiano como também contém dois ciclos marinhos transgressivo-regressivos. Fosfatos também se concentraram em alguns carbonatos da Bacia de Corumbá (Boggiani, 1998, Gaucher, 2000; Gaucher et al., 2003a). Estas camadas mais jovens contêm evidência fóssil de cerca de 550 milhões de anos (Gaucher et al., 2003).

No Brasil, unidades correspondentes às glaciações Sturtianas (idades variando entre 804 e 650 Ma.) possuem várias denominações: Bebedouro, Jequitaiá, Carrancas, e Macaúbas (base dos Grupos Bambuí e Una/ Bacias do São Francisco, Irecê, Una-Utinga); Santo Antônio do Bonito (base do Grupo Vazante); Panelinha e Salobro (base do Grupo Rio Pardo) (Gonzaga e Walde, 2007).

Para estudo dos episódios fosfogenéticos e glaciais globais diversas ferramentas importantes são utilizadas, como as razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$ e padrões de ETR, o que tem possibilitado correlações seguras e a caracterização de tais eventos em diversas partes do mundo.

Essas correlações existentes são indicativas de que após períodos glaciais instalam-se condições favoráveis à implantação de sistemas fosfogenéticos, conforme citado acima (Cook & Shergold, 1986). Além da alta produtividade favorecer a produção e concentração do P, mudanças nas condições climáticas podem levar a um grande aumento na disponibilidade de nutrientes, como o P, em águas sub-óxicas a anóxicas (Shields et al. 2000).

Outro fator ligado às glaciações que pode influir na fosfogênese (principalmente precambriana) além da proliferação orgânica e da mudança climática, seria a exposição de enormes áreas continentais após o degelo, o que propiciaria intemperismo continental em larga escala. Fe e P seriam lixiviados e transportados para as áreas oceânicas.

Os dois principais episódios fosfogenéticos Precambriano-Cambriano e Cretácio-Recente foram períodos onde as razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar tiveram seus valores bastante influenciados pelo intemperismo continental. Além disso, as principais fases de formação de

fosforitos nestes períodos estão associadas a valores mais baixos de $\delta^{13}\text{C}$, que, segundo Shields e Stille (2001), podem ser atribuídos a uma transferência muito precoce na diagênese do P orgânico para a francólita. Valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$ das rochas carbonáticas encaixantes são também indicativos de eventos glaciais.

3.6. DEPÓSITOS DE FOSFATO CAMBRIANOS E PROTEROZÓICOS NO MUNDO

Na última metade do século XIX e início do século XX os principais depósitos de fosforito foram encontrados e explorados no Norte da África e sudoeste e oeste dos EUA. Em contrapartida, vários pequenos depósitos foram descobertos na Europa. Todos estes depósitos são de idade Ordoviciano ou recente. Um conceito de que os principais depósitos de fosfato foram depositados tardiamente na história geológica tem prevalecido, bem como a exploração tem sido restringida a rochas recentes, enquanto que os pequenos depósitos, todos não econômicos, encontram-se em sedimentos antigos (Notholt & Sheldon, 1986).

As principais descobertas de depósitos de fosfato sedimentar em rochas Proterozóicas e Cambrianas ocorreram em 1930, na União Soviética (Kazaquistão), Polônia, Coreia, China e Norte do Vietnã. Logo após, importantes descobertas foram feitas na Mongólia, Austrália, Índia, Brasil e no oeste da África, bem como alguns pequenos depósitos em diversos continentes. As primeiras descobertas ocorreram ocasionalmente, em trabalhos de mapeamento e exploração de depósitos de metais base, mas os últimos depósitos foram descobertos utilizando técnicas de exploração mais direta, guiados pelos aspectos geológicos estudados nos já conhecidos.

No continente asiático, têm-se as maiores concentrações de depósitos de rocha fosfática de grande porte (Mongólia, Coreia do Sul, China, Vietnã, Índia e Israel. Na Europa, episódios fosfogenéticos Proterozóicos são mais amplos sobre a Plataforma Báltica, com importantes depósitos na Suécia, Finlândia e Espanha.

O episódio fosfogenético global do Proterozóico e Cambriano são geograficamente muito amplos e parecem estar associados a um episódio glacial, que o antecede. Embora esses depósitos encontram-se dobrados, falhados e frequentemente metamorfisados por atividades tectônicas

posteriores, de forma a diminuir seu valor econômico, a maioria deles são agora depósitos econômicos, somando mais de 90 grupos ou ocorrências individuais divididas igualmente entre idade Proterozóica e Cambriana. Enquanto que os depósitos Proterozóicos são caracterizados por argilitos fosfatizados (microsporitos) e fosforitos estromatolíticos (maioria dos depósitos localizados nos Crátons da Sibéria e China) os de idade Cambriana são comumente fosforitos peletais (Austrália, Índia, China, Mongólia e Vietnam) (Notholt & Sheldon, 1986).

Segundo Parrish et al. (1983) a maioria dos depósitos fosforíticos do Ediacarano está associado a fenômenos de ressurgência oceânica, com exceção dos depósitos do noroeste da África (Ilyin, 1977; Lucas, Prévôt e Trompette, 1980), que podem ainda ter alguma influência de correntes de ressurgência a depender do comportamento do supercontinente Gondwana.

Os depósitos de fosforito Proterozóicos e Cambrianos tem sido amplamente estudados, e o conhecimento desses depósitos tem fornecido detalhes importantes sobre os processos fosfogenéticos e potenciais exploratórios, já que nos dão subsídios para encontrar ambientes deposicionais favoráveis à formação de fosforitos.

CAPÍTULO 4

OS FOSFORITOS DO CRÁTON DO SÃO FRANCISCO

As ocorrências de fosforitos Proterozóicos no Brasil distribuem-se principalmente nos estados de Minas Gerais, Goiás e Bahia (figura 4.1). Dardenne et al. (1986) assinalaram a existência dos seguintes depósitos, todos associados aos sedimentos carbonáticos atribuídos ao Neoproterozóico do Brasil: Nova Roma, Campos Belo, Monte Alegre e Cabeceiras, no estado de Goiás; Cedro do Abaeté, Rocinha e Lagamar, em Minas Gerais. Os depósitos dos estados de Minas Gerais e Goiás ocorrem em rochas metassedimentares do cinturão Brasília, exceto os depósitos de Felixlândia; os depósitos de Irecê, na Bahia, ocorrem em sedimentos dolomíticos. Os fosforitos de Lagamar, Rocinha e Irecê serão descritos com mais detalhe nos itens seguintes.

Nos depósitos fosfáticos de Goiás encontramos as ocorrências de Nova Roma, Campos Belos, Monte Alegre e Formosa que ocorrem na parte inferior da Fm. Sete Lagoas e a ocorrência de Cabeceiras, que ocorre no limite entre Fm. Lagoa do Jacaré e Fm. Serra da Saudade. Geralmente são associados a folhelhos e margas, com exceção de Cabeceiras e Campos Belos, onde a associação sedimentar consiste em folhelhos e siltitos intercalados com dolomitos, formando lentes de poucas dezenas de metros de comprimento e cerca de 2m de espessura. Todas as ocorrências são intemperizadas, o que gerou um minério terroso, amarronzado, friável com desenvolvimento local de crosta silicosa contendo wavelita. Os fosforitos são capeados por dolomitos estromatolíticos.

A ocorrência de Cedro do Abaeté (MG) está localizada na transição entre as formações Lagoa do Jacaré e Serra da Saudade. Ocorrem como laminações de poucos centímetros à cerca de 3m de espessura intercaladas em folhelhos verde-escuros e siltitos (verdetes), distinguindo-se destes últimos pela sua coloração amarronzada a ocre e sua estrutura finamente bandada. A origem desses fosfatos é cedo-diagenética, depositada em plataforma estável coberta por águas rasas em ambiente parcialmente redutor, que recebeu influxo de material detrítico fino com pequena contribuição carbonática.

Esses depósitos possuem características semelhantes entre si e diversas correlações entre os mesmos têm sido propostas, como mostra a figura 4.2, onde seções dos Grupos Vazante, Bambuí e Una são correlacionados de acordo com a litoestratigrafia e posicionamento dos depósitos de Pb, Zn e fósforo.

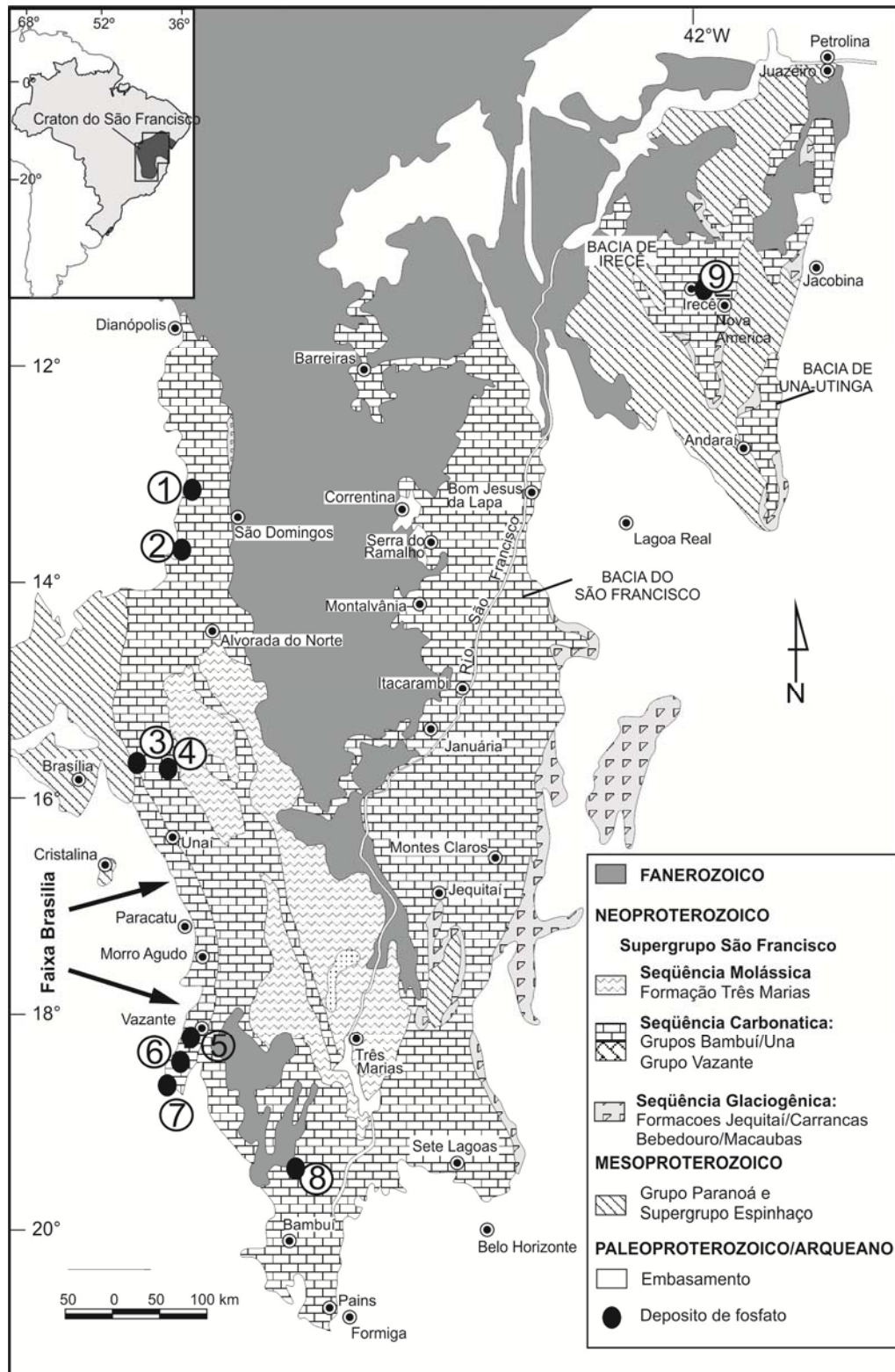


Figura 4.1- Mapa geológico simplificado do Cráton do São Francisco com as bacias neoproterozóicas e os depósitos de fosfato. 1: Campos Belo e Monte Alegre; 2: Nova Roma; 3: Formosa; 4: Cabeceiras; 5: Lagamar; 6: Rocinha; 7: Coromandel; 8: Cedro do Abaeté; 9: Irecê e América Dourada (Sanches et al., 2007).

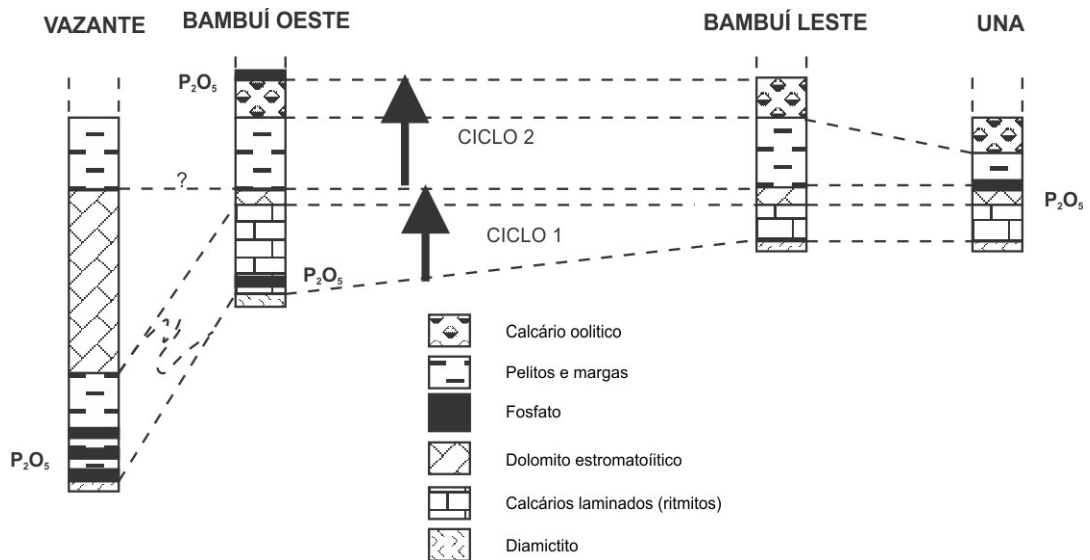


Figura 4.2 - Sucessões carbonáticas neoproterozóicas do Cráton do São Francisco com a localização dos depósitos de fosfato (Sanches et al., 2007).

4.1. DEPÓSITO DE IRECÊ (BA)

O fosforito de Irecê foi descoberto em 1985 pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), a partir dos projetos Bacia de Irecê I e II (Bonfim *et al.*, 1985), contratados pela Superintendência de Geologia e Recursos Minerais (SGM) do Governo do Estado. Tais projetos visavam o mapeamento geológico da Bacia de Irecê. No mesmo ano, a Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM), detentora das áreas de pesquisa, conduziu os trabalhos de avaliação do depósito, através do Projeto Irecê- Lapão. Estes trabalhos indicaram reservas que totalizam cerca de 40 milhões de toneladas de rocha fosfática, com teor médio de 14% de P_2O_5 para o minério primário e de até 38% de P_2O_5 para o minério secundário ou intemperizado. Do ponto de vista econômico, assim como do científico, a importância da descoberta desses depósitos foi muito grande, visto que poucos depósitos similares eram, até então, conhecidos no mundo. Existe hoje uma empresa sediada no Polo Petroquímico de Camaçari, a CIBRAFERTIL, que foi implantada em função da existência dessas reservas de rocha fosfática. A CIBRAFERTIL está produzindo atualmente 60.000 toneladas/ano de Superfosfato Simples (SSP), abastecendo cerca de 50% do mercado baiano.

O fosforito de Irecê está associado às fácies dolomíticas e calcíticas da Unidade B1 (Fig.4.1.1), anteriormente descritas. A associação predominante com estruturas estromatolíticas colunares e com fácies carbonáticas com estratos cruzados, indica que foram geradas em zonas de alta energia na planície de maré, provavelmente equivalentes a zonas de intermaré inferior a submaré superior (Misi & Silva, 1996).

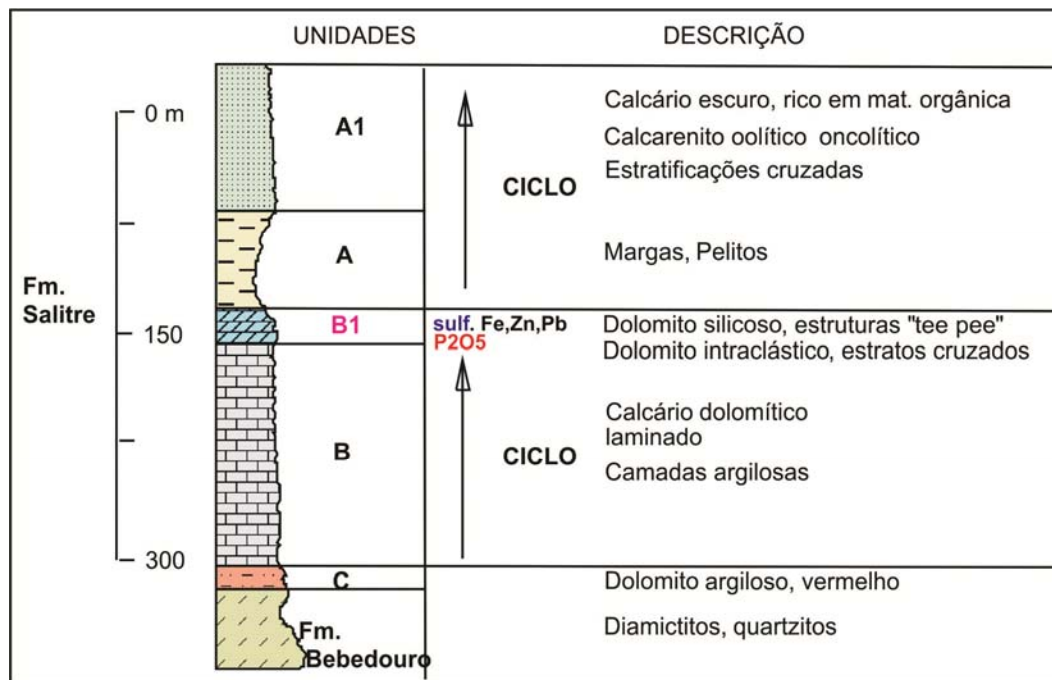


Figura 4.1.1 – Coluna estratigráfica e ciclos de sedimentação do Grupo Una na Bacia de Irecê com indicação do posicionamento das mineralizações de fosfato e de sulfetos (Misi e Silva, 1996).

O mapeamento geológico detalhado e as sondagens realizadas pela CBPM (Monteiro *et al.*, 1989), demonstraram a existência de três subunidades carbonáticas dobradas com eixos orientados na direção E-W, e com *plunge* para W. A partir desse estudo, e de trabalhos complementares realizados pela UFBA, essas subunidades foram redefinidas (Misi & Kyle, 1994), fazendo parte do final do primeiro ciclo transgressivo-regressivo (unidades B e B1). Segue abaixo as descrições das subunidades da Unidade B1, de acordo com os autores supracitados:

Subunidade 1

Constituída por três diferentes fácies, bem distintas nos furos de sondagem realizados pela CBPM na área, particularmente no furo IL-53. A porção superior do perfil estratigráfico do furo IL-53, é constituída por dolossiltitos laminados cinza claros, com concentrações variáveis de quartzo e microclina detríticos, distribuídos irregularmente numa massa dolomítica. A porção intermediária da Subunidade 1 é constituída por dolossiltito laminado, com laminações paralelas e regulares, com calcita e barita ausentes. A porção inferior da Subunidade é constituída de dolossiltitos cinza a avermelhados, de caráter maciço, possuindo estratificações cruzadas e marcas de ondas, aos quais se associam abundantes intraclastos. A principal característica desta fácies é a presença de estruturas estromatolíticas colunares ricas em fosfato. Os intervalos nos quais ocorrem as estruturas estromatolíticas colunares estão invariavelmente

associados, acima e abaixo, às estruturas sedimentares referidas anteriormente, indicativas de alta energia na época da sedimentação. Estromatólitos laminares são menos comuns.

Subunidade 2

É constituída principalmente de calcilutitos cinza-escuros e calcarenitos peloidais com estratificação paralela. A fácies dominante é formada por calcarenitos peloidais e oncolíticos, parcialmente neomorfisados (Misi, 1992). A Subunidade 2 não mostra grande continuidade lateral na área estudada.

Subunidade 3

É formada por calcário dolomítico laminado, com laminações milimétricas a decimétricas constituídas por carbonatos escuros finos e mais grossos intercalados. Em muitos locais, as laminações parecem representar estruturas estromatolíticas, e estão frequentemente truncadas por estilólitos subparalelos. Algum enriquecimento em fluorapatita pode ser observado eventualmente associado às estruturas estromatolíticas dessa Subunidade.

Três tipos de fosforito primário foram descritos (Misi, 1992; Sanches, 1998): O **colunar estromatolítico** (foto 4.1.1), com as concentrações de carbonato-fluorapatita associadas a estromatólitos colunares do tipo *Jurussania krilov* (Srivastava, 1986); o **laminar estromatolítico**, associado a camadas estromatolíticas milimétricas e de ocorrência mais localizada; e o **intraclástico** (foto 4.1.2), associados à intraclastos fosfáticos derivados da ação erosiva de correntes, localizado nos espaços intercolunares e interlaminares. Os dois primeiros são mais importantes e ocorrem sempre associados no depósito.

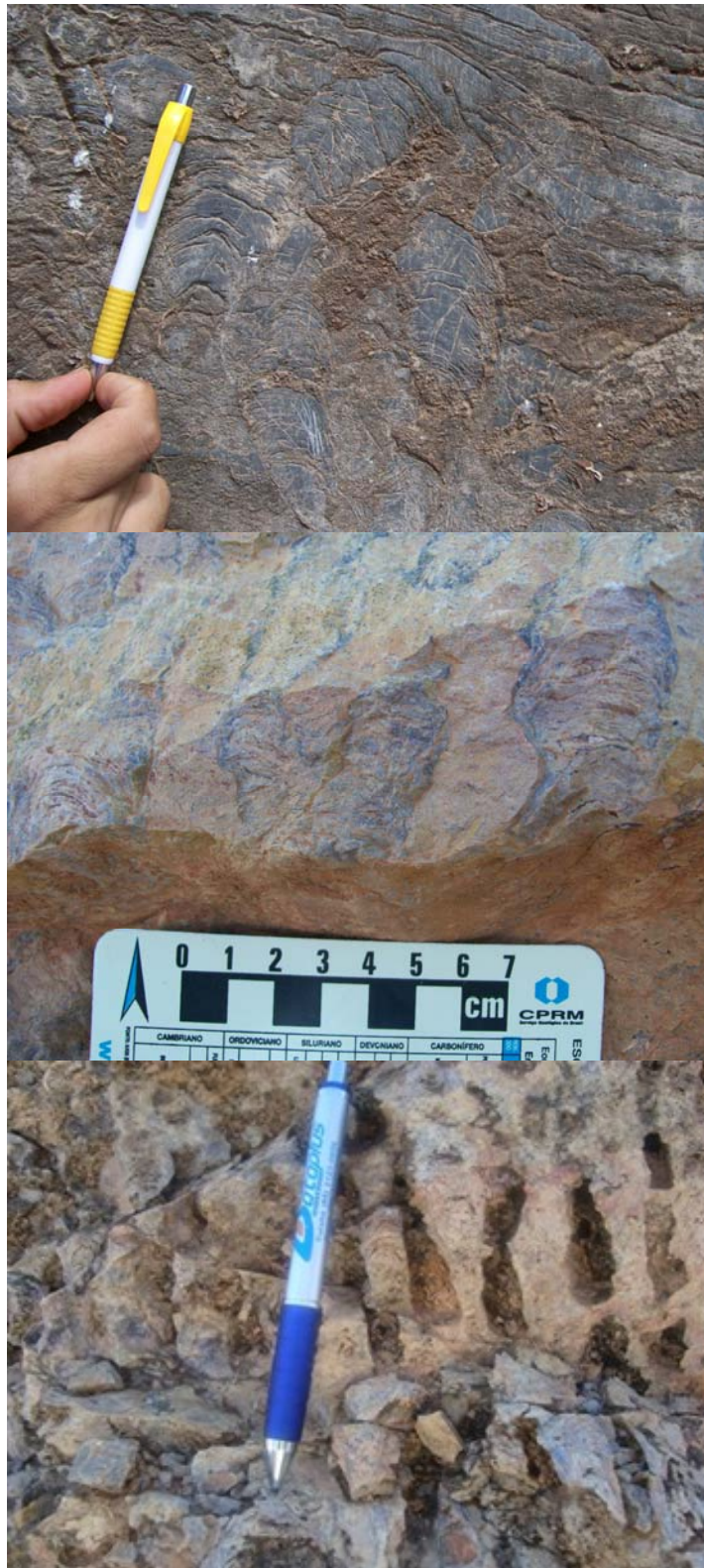


Foto 4.1.1 – Estromatólitos colunares fosfáticos do depósito de Irecê-BA.

Na área da Fazenda Três Irmãs o fosforito ocorre em três intervalos diferentes, onde as camadas estromatolíticas ricas em carbonato-fluorapatita estão associadas a dolomitos e calcários com estratificações cruzadas, marcas de onda e intraclastos, podendo alcançar espessuras de 2 a 10 metros.

Estratigraficamente acima ocorrem fácies dolomíticas muito rasas ou que sofreram exposição subaérea, com estruturas *teepee*, nódulos de sulfatos substituídos por calcita e quartzo fibroso, microcristalino, além de gipsita e barita, mineralizadas em sulfetos de ferro, zinco e chumbo.

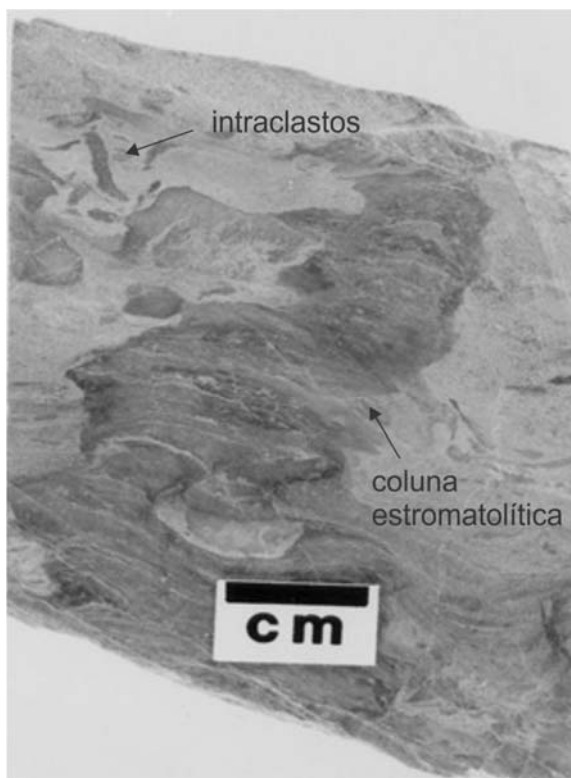


Foto 4.1.2 – testemunho de sondagem mostrando o minério primário de Irecê associado a estruturas estromatolíticas colunares e intraclastos.

Conforme demonstrado por Misi (1992) e Misi & Kyle (1994), a fosfatização em Irecê precede a dolomitização, sendo, portanto, um fenômeno muito precoce no processo diagenético. Estes mesmos autores salientaram que esta observação contraria o conceito de Martens e Harris (1969), segundo o qual os íons Mg^{++} inibem a formação da apatita. Desta forma, o carbonato-fluorapatita deveria se formar após a dolomitização precoce que afetou os sedimentos, quando o magnésio já teria sido removido para a formação da dolomita. Porém, como foi demonstrado por Lucas & Prévôt (1984), na presença de microrganismos o efeito inibidor do magnésio cessa.

Assim, é possível admitir que o fosforito primário de Irecê tenha sua origem relacionada aos microrganismos formadores das estruturas estromatolíticas. Uma parcela desses microrganismos teria ação destrutiva ou anaeróbica, agindo no sentido de destruir a matéria orgânica, liberando o PO_4 , e permitindo a precipitação da fluorapatita, conforme o modelo de Compton (1989). Segundo Misi & Kyle (1994), o ambiente em torno desse meio teria de ser anóxico, o que efetivamente foi comprovado pelo estudo de isotópicos de carbono, oxigênio e enxofre feitos em Irecê.

Petrografia

A petrografia detalhada das rochas fosfáticas de Irecê foi previamente realizada por Sanches (1998), a partir de amostras de furos de sondagem realizados pela CBPM, no decorrer do Projeto Irecê-Lapão.

As amostras de furos de sondagem selecionados para estudo situam-se nas proximidades da Fazenda Três Irmãs, entre os municípios supracitados. É nesta localidade que ocorrem os níveis fosfáticos mais ricos em P_2O_5 , bem como as mineralizações de sulfetos. Nesta área afloram principalmente as litofácies carbonáticas correspondentes à unidade B1.

As concentrações fosfáticas ocorrem em estromatólitos colunares (principalmente) e laminares, onde os níveis, enriquecidos em carbonato-fluorapatita encontram-se intercrescidos com níveis carbonáticos (dolomíticos e calcíticos). Além dos estromatólitos, ocorrem também intraclastos fosfáticos, principalmente nos espaços intercolunares, provenientes da destruição dos estromatólitos colunares, por correntes.

O estudo microscópico mostra que, independente do tipo de ocorrência - estromatolítica laminar, estromatolítica colunar ou intraclástica intercolunar - os agregados cristalinos de carbonato-fluorapatita são sempre cripto a microcristalinos, de coloração amarronzada e mostram relevo baixo e birrefringência muito baixa, dando, muitas vezes, a impressão de serem isotrópicos. Estão sempre associados ou intercrescidos com calcita e dolomita e, localmente, com quartzo e microclina detríticos (fotos 4.1.3 e 4.1.4).

Dentro do contexto microscópico, algumas interrelações podem ser salientadas, como a associação do carbonato-fluorapatita a agregados cristalinos de calcita microespática, aparentemente sendo invadidos pelo carbonato (foto 4.1.6). Além disso, os romboedros de dolomita, relacionados ao processo de dolomitização precoce que afetou os sedimentos, cortam ou truncam nitidamente os agregados de carbonato-fluorapatita (fotos 4.1.5 e 4.1.6).

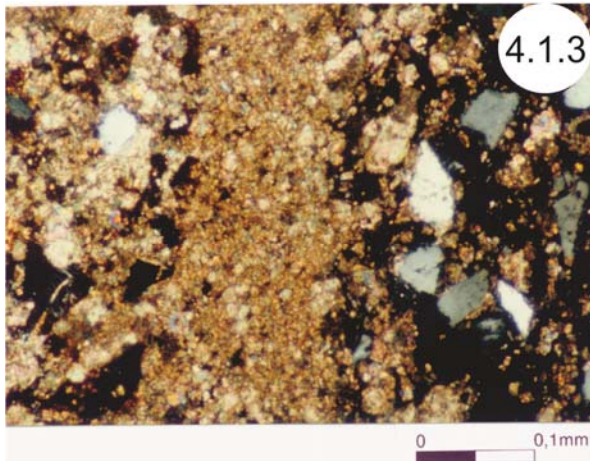


Foto 4.1.3 - Intercalação de níveis estromatolíticos fosfáticos (cor escura) com níveis carbonáticos. Fragmentos angulosos de quartzo detrítico associados aos níveis fosfáticos e à rocha carbonática. Fotomicrografia em nicóis cruzados.

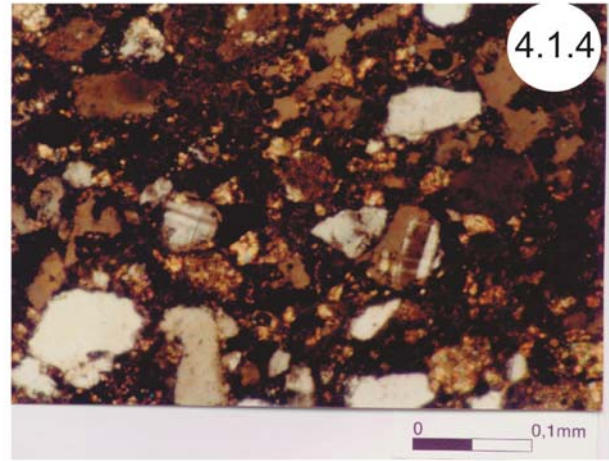


Foto 4.1.4 - Níveis estromatolíticos fosfáticos com quartzo e microclina detríticos, além de algum carbonato preenchendo espaço poroso e intercolunar dos estromatolitos. Fotomicrografia em nicóis cruzados.

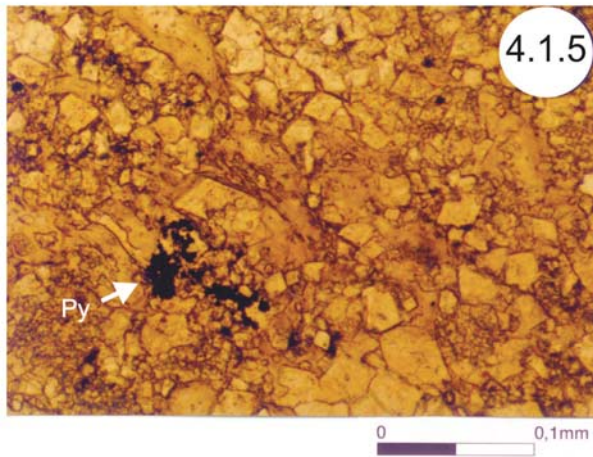


Foto 4.1.5 - Cristais de dolomita truncando a massa fosfática. Observa-se a presença de pirita (Py) limonitizada associada aos mesmos. Fotomicrografia em luz plana.

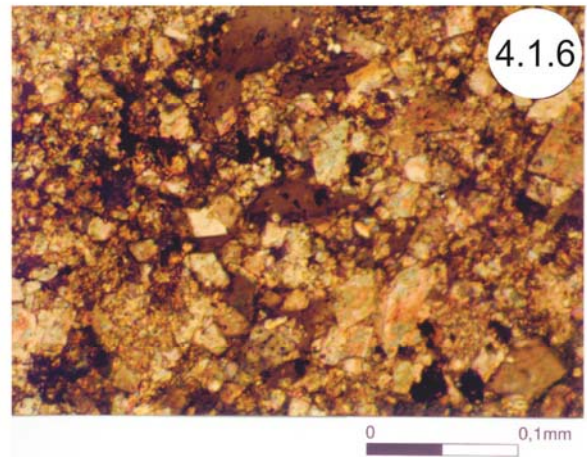


Foto 4.1.6 - Dolomita truncando agregados e intraclastos fosfáticos. Observa-se um processo de dedolomitização parcial da rocha carbonática. Fotomicrografia em nicóis cruzados.

Prancha 1- Fotomicrografias do depósito de Irecê (Ba) : 4.1.3 a 4.1.6.

A presença de intraclastos fosfáticos, igualmente cortados por romboedros de dolomita (foto 4.1.7), indica também a natureza precoce da fosfatogênese.

Ocorrem pelo menos cinco gerações de calcita nas rochas estudadas, entre elas a calcita microcristalina, constituindo os halos micríticos preservados em tornos dos pelóides carbonáticos; a calcita neomórfica, formando a parte central dos pelóides, ou constituindo, junto com dolomita, o arcabouço principal da rocha carbonática encaixante (fotos 4.1.8 e 4.1.9); a calcita drusiforme, do tipo *bladed*, de granulação média a grossa (neomórfica), em torno dos grãos peloidais e intraclastos fosfáticos; a calcita espática, do tipo *random*, de granulação grossa, equigranular, que ocorre comumente cimentando os grãos peloidais; e a calcita espática, grossa, preenchendo as microfaturas e os veios (foto 4.1.10). Os

diversos tipos de calcita observados refletem uma complexa evolução diagenética, que foi descrita e interpretada por Misi (1992) e Misi e Kyle (1994).

A dolomitização que afeta as rochas carbonáticas encaixantes e o próprio fosforito, embora generalizada ou pervasiva, é parcial. O cimento calcítico está sempre associado, seja através da preservação do cimento calcítico anterior, seja por processos de cimentação ou por calcitização da dolomita (dedolomitização). Os romboedros de dolomita se destacam na massa carbonática, mostrando-se com tamanhos variáveis, desde inferiores a 0,025 mm até 0,2 mm de diâmetro maior. O nítido e freqüente truncamento dos agregados de carbonato-fluorapatita por romboedros de dolomita sugere que o processo de dolomitização se deu após a fosfatização.

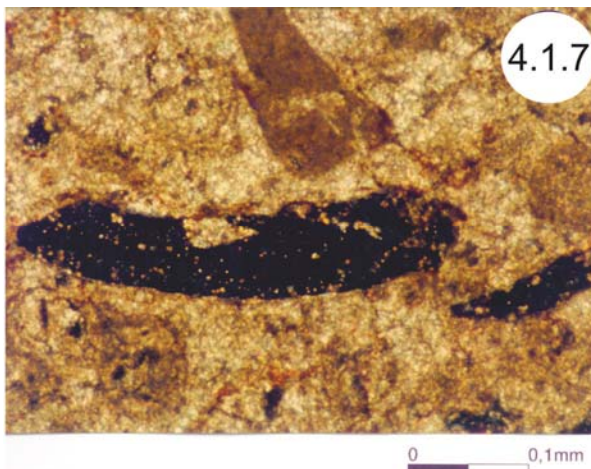


Foto 4.1.7 - Detalhe de um intraclasto fosfático com fragmentos da própria encaixante dentro, denotando o caráter precoce da fosfogênese na bacia. Fotomicrografia em nicóis cruzados

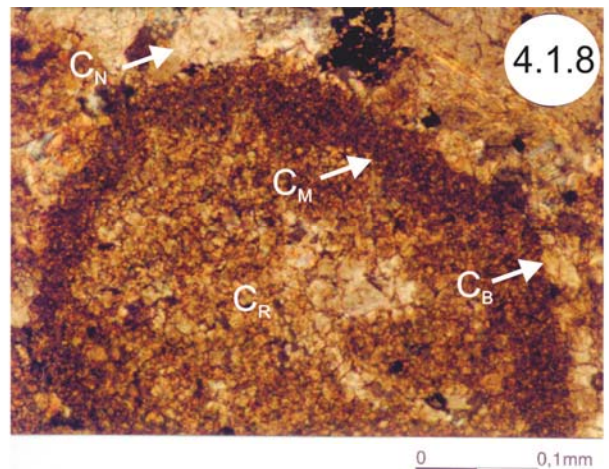


Foto 4.1.8 - Diversas gerações de cimento carbonático, do centro do pelóide para fora: calcita recrystalizada microesparítica que forma a parte central dos pelóides e constitui o arcabouço principal da rocha carbonática encaixante (C_R); neomórfica (C_N); halo micrítico preservado da lama original (C_M) e calcita drusiforme do tipo *bladed* (C_B) em torno do grão peloidal. Fotomicrografia em nicóis cruzados

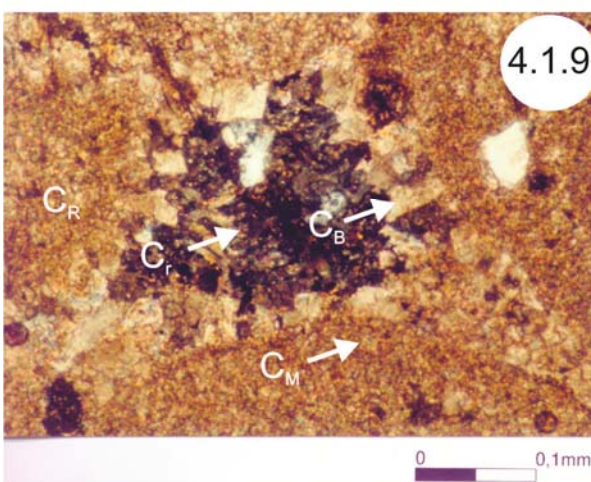


Foto 4.1.9 - Gerações de cimento calcítico: halos micríticos em torno do grão peloidal (C_M); calcita recrystalizada (C_R); calcita *bladed* (C_B) e equidimensional *random* (C_r). Fotomicrografia em nicóis cruzados

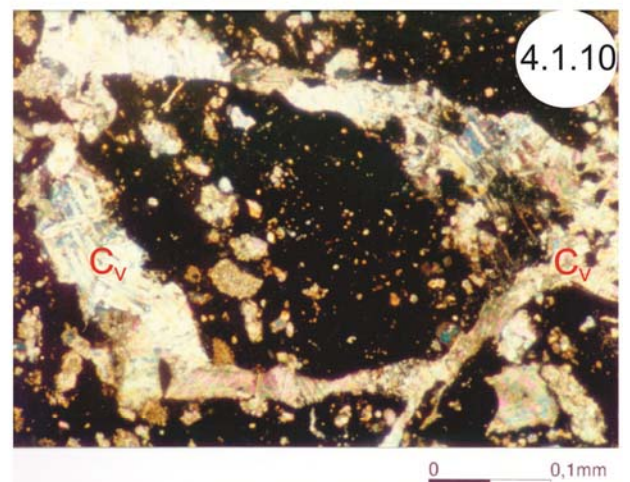


Foto 4.1.10 - Venulações de calcita espática (C_v) cortando o agregado fosfático. Fotomicrografia em nicóis cruzados

Além da calcita, dolomita e quartzo, ocorre também associado ao carbonato-fluorapatita fluorita, pirita e esfalerita, além de óxi-hidróxidos de ferro.

4.2. FOSFORITOS DE ROCINHA E LAGAMAR (MG)

Os depósitos de Rocinha e Lagamar estão localizados no contexto da Faixa de Dobramentos Brasília (Figura 2.6). São constituídos por lentes de fosforito e folhelho fosfático. Os fosfatos estão associados a pelitos escuros. Estas rochas são intercaladas com níveis carbonáticos. A Figura 4.2.1 mostra coluna estratigráfica da base do Grupo Vazante, com a localização dos depósitos de fosfato.

Em Rocinha o fosforito possui coloração ocre a acinzentada, estrutura bandada e o carbonato-fluorapatita ocorre em quatro hábitos distintos: laminações amarronzadas, intraclastos e grãos, massas amarronzadas amorfas e em cristais pequenos e transparentes desenvolvidos em fissuras e cavidades. A fosfogênese ocorreu principalmente por substituição cedo-diagenética de sedimentos carbonáticos organicamente ricos e argilosos.

Em Lagamar o fosforito ocorre dentro do calcário argiloso escuro, intercalado com folhelho carbonático cinza escuro, com altos teores de P_2O_5 (> 15%). Os fosfatos estão presentes como grãos, pelotas e intraclastos, e, menos frequentemente, como camadas homogêneas, mas descontínuas de espessuras centimétricas. Ocorrem ainda associados, biohermas estromatolíticas desenvolvido em ambiente oxidante, relativamente quente, indicando fácies de águas relativamente rasas a pouco profundas, associados a plataforma ou altos estruturais. As fácies granulares e intraclásticas são mais abundantes.

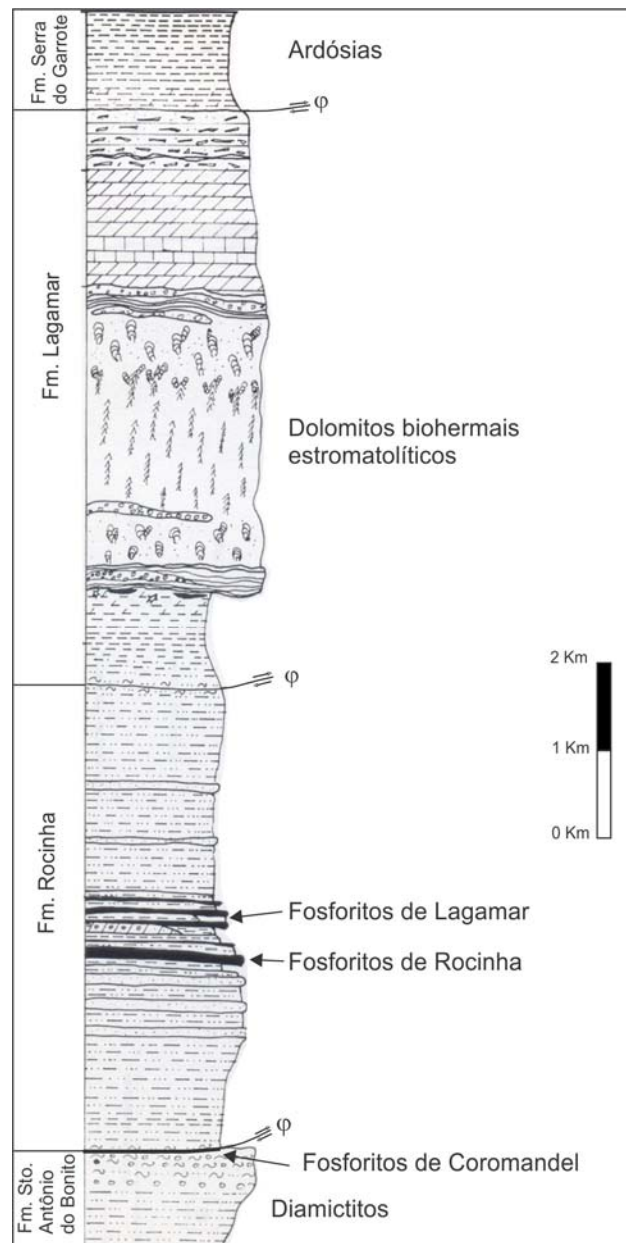


Figura 4.2.1 - Coluna estratigráfica da base do Grupo Vazante com posicionamento dos níveis fosfáticos, de acordo com Nogueira (1993). Dardenne (2000 e 2001) elevou os membros Rocinha e Lagamar a formações, e os diamictitos, originalmente considerados como do Grupo Bambuí, foram inseridos pelo autor no Grupo Vazante com o nome de Formação Santo Antônio do Bonito (Dardenne, 2001)

Depósito de Rocinha

O depósito de Rocinha foi descoberto em 1970, e foi estudado detalhadamente através de 267 furos de sondagem pela CPRM. As reservas foram estimadas em 415 Mt, com média de 5% de P_2O_5 (Albuquerque & Gianerini, 1980), e 200 Mt a 11-13 % de P_2O_5 (Lima, 1976). A produção anual, que em 1976 era de 150.000 tons, rapidamente cresceu para 250.000 de um minério contendo 24% de P_2O_5 . O minério extraído, com média de 12% de P_2O_5 , é muito argiloso e relativamente enriquecido em

hidróxidos. O concentrado obtido por flotação é vendido na mina e diretamente usado no plantio de cana-de-açúcar, apesar da sua reputação de insolubilidade. Somente uma pequena parte do minério era beneficiada com ácido sulfúrico para produzir fertilizantes fosfatados mais solúveis (Fusaro *et al.* 1987). Em 2010 a Vale adquiriu a empresa que explorava o minério em Rocinha, Fosfértil, agora denominada Vale Fertilizantes S/A.

Segundo os estudos realizados pela CPRM (Chaves *et al.*, 1976), baseado em mapeamento geológico na escala 1:10.000, foram distinguidas três unidades estruturais orientadas N/NE-S/SW (unidades inferior, média e superior, de leste para oeste), separadas por falhas reversas geralmente subverticais. A unidade inferior é caracterizada por xistos e siltitos metassedimentares vermelhos. A unidade média é enriquecida em fosforitos, e dividida por uma falha em duas subunidades. A principal lente fosfática, localizada mais a leste das subunidades, tem comprimento de 10 km na direção NE-SW, largura de 250 a 500 m, e espessura média de 50 m, incluindo os xistos com baixo conteúdo de P_2O_5 . De acordo com a CPRM, as unidades litoestratigráficas foram deformadas por dobras do tipo *chevron* com direção e mergulho da xistosidade. O metamorfismo é do tipo Xisto-Verde.

Desta forma, os fosfatos estão localizados na unidade estrutural mediana, na sequência litoestratigráfica média. Eles formam corpos bandados de coloração marrom, com espessura centimétrica a decimétricas, intercamadados com xistos pobremente fosfáticos (fotos 4.2.1 e 4.2.2). As três litofácies são distinguidas pelo conteúdo de P_2O_5 . A CPRM (Chaves *et al.*, 1976) ainda interpretou a gênese como sendo resultado de enriquecimento secundário por intemperismo meteórico de folhelhos negros com baixos teores de P_2O_5 . Estes folhelhos, desconhecidos em afloramentos, são encontrados no fundo dos furos de sondagem mais profundos. Este modelo foi apoiado por Dardenne *et al.* (1986).

Estudos realizados por Da Rocha Araújo (1988), propõem uma nova sucessão litoestratigráfica, onde quatro fácies litoestratigráficas são reconhecidas: Ardósias, transição, xistos fosfáticos e xistos glauconíticos. Essas fácies refletiriam uma transição gradual de uma sedimentação detrítica em ambiente anóxico (ardósias) para uma sedimentação química indo de dentro da bacia (carbonatos, fosfatos e glauconitas) em direção ao mar aberto localizado mais a W ou SW. A fosfatização se desenvolveu no limite entre uma zona interna detrítica e uma rampa rasa a profunda de topografia variada. A seguir a descrição das fácies conforme o autor supracitado:

Fácies Ardosiana – espessura ligeiramente maior que 100 m. A parte superior é formada por xistos carbonáticos com poucas intercalações de dolomitos metassedimentares, e margas dolomíticas dentro de xistos siltosos. A parte inferior é caracterizada por xistos rítmicos e alternâncias de metassiltitos

feldspáticos. Estudos difratométricos revelaram que as argilas são do tipo illita e clorita férrica. A pirita é observada dentro dos xistos carbonáticos e na parte superior das margas, refletindo condições redutoras em sistema fechado. Os microcristais de pirita são associados com filmes orgânicos negros com espessuras de 10 µm de largura e possuem poucos milímetros de continuidade. Segundo Da Rocha Araújo (1988), alguns destes filmes orgânicos podem ser remanescentes de tapetes algais.

Fácies de Transição – Possui espessura variando de 25 a 30 m e mostra características intermediárias entre a fácies ardósiana e o xisto fosfático. É composta de xistos com finos corpos fosfáticos e dolomitos metassedimentares fosfáticos contendo laminações claras e escuras alternadas. Dentro das laminações escuras, os cristais de dolomita têm tamanho máximo de 10 µm, quando comparados aos de 90 µm das laminações claras. É caracterizada também por grande quantidade de minerais de argila, microcristalitos de pirita e um material escuro muito fino disseminado sobre os cristais de dolomita, como um fino filme descontínuo. Esses filmes são ricos em matéria orgânica e idênticos ao material descrito nas rochas carbonáticas metassedimentares da fácies ardósiana.

Fácies Xisto Fosfático – Possui 50 m de espessura e consiste de corpos fosfáticos milimétricos a centimétricos, de coloração acinzentada a amarelada, localmente pirítica, xistos quartzosos e corpos granulares fosfáticos cinza a negros, freqüentemente homogêneos, contendo entre 12 a 21 % de P₂O₅, localmente chegando a 30 % P₂O₅ (foto 4.2.1). Minerais de argila que acompanham a apatita são esmectitas, intercamadas com clorita-esmectita e illita. A apatita aparece onde as esmectitas estão presentes. A caolinita é também presente, com pequenas quantidades de goetita e crandalita (fosfatos de Al e Ca) ou wavelita (fosfato de Al), provavelmente de origem supergênica.



Foto 4.2.1 – Lentes de fosforito enriquecidos em P₂O₅ (bandas cinza escura a clara) intercalados com os argilitos fosfáticos (bandas amarelas).

Fácies Glauconítica – Os carbonatos estão ausentes e é caracterizada por xistos marrom a amarelo escuros, mostrando raros corpos milimétricos de apatita ou glauconita. A glauconita aparece como grãos verdes com 300 µm de diâmetro, e teores médios de P₂O₅ em torno de 1 %. A assembléia de minerais de argila, especialmente a abundância de esmectitas, é muito semelhante à da Fácies Xisto Fosfático.

De acordo com Da Rocha Araújo *et al.* (1992), a relação entre estas quatro fácies contemporâneas indica uma transição lateral, ao longo da borda externa da plataforma, de deposição terrígena (fácies ardosiana), em um ambiente sedimentar redutor, para sedimentação onde a influência marinha (mar aberto) é dominante (Fácies Glauconítica). A fosfogênese se dá na mudança da Fácies de Transição para a Fácies Xistosa e Glauconítica (ambiente raso para rampa profunda e calma).

Duas texturas distintas foram evidenciadas, intimamente relacionadas à litologia, e, portanto, à posição paleogeográfica da rocha hospedeira. Na rocha carbonática da Fácies de Transição os grãos fosfáticos (fosfarenitos) dominaram, alguns dos quais parecem resultar do retrabalhamento de tapetes algais. Na rocha xistosa não carbonática, o fosfato apresenta-se em corpos de espessura micrométrica a centimétrica de textura homogênea fina (fosfolutitos).

Os corpos fosfáticos (foto 4.2.2) frequentemente aparecem esticados, boudinados e fragmentados, adquirindo um aspecto secundário falsamente granular, que corresponde a uma cataclase incipiente. A apatita dos fosforitos é do tipo carbonato-fluorapatita, onde o flúor foi sistematicamente sendo substituído pelo hidróxido. Esta substituição, bem como o baixo conteúdo de CO₂ e os parâmetros da cela unitária da apatita, parecem ser consequência direta da deformação, responsável também pelas modificações texturais no fosfato primário (Da Rocha Araújo *et al.*, 1992).



Foto 4.2.2 – Amostra coletada em campo do minério de Rocinha com lentes fosfáticas (cinza escuro) dobradas e falhadas.

Depósito de Lagamar

Na Formação Rocinha, a Fácies Rítmica engloba os metarritmitos ocorrentes na região de Lagamar. Constituído por intercalações entre níveis fosfareníticos, ardósias rosadas (quando intemperizadas), metassiltitos róseos e quartzitos finos a médios, de coloração esbranquiçada; estes litotipos combinam-se entre si em várias proporções, formando metarritmitos mais argilosos a mais arenosos. Próximos a cidade de Lagamar, a seqüência metarrítmica contém intercalações de fosfarenitos grosseiros, que constituem o depósito fosfático. A Fácies Argilosa é composta por ardósias laminadas negras e calcíferas, que quando intemperizadas adquirem uma coloração rosada, englobando um horizonte com intercalações de fosfarenitos mais finos; nesta fácies, os fosforitos constituem o depósito de Rocinha.

Os fosforitos do depósito de Lagamar integram parte da Formação Rocinha. Na estratigrafia regional, ocorrem como níveis contínuos, inseridos em seqüência metarrítmica arenosa, composta por quartzitos brancos, médios a finos, metassiltitos róseos e metargilitos negros, esses últimos de cor rósea a arroxeadada quando intemperizadas. A jazida de Lagamar foi descoberta pela Prospec e possui reservas bem menores, da ordem de 1,2 Mt, com teores mais elevados, em torno de 30 a 35% P_2O_5 (Dardenne et al.1997). A jazida pertence a Adubos Trevo e estava com a exploração paralisada até então.

A mina encontra-se instalada em local de maior concentração das camadas de fosfarenitos, formando bancos de dimensões centimétricas, intercalados com ardósias fosfáticas cinzas, laminadas (foto 4.2.3). Esses níveis de fosfarenitos são mais escuros e ricos em fosfointraclastos. Ocorrem ainda fosforitos calcíticos, com brechas lamelares.



Foto 4.2.3 – Amostra de mão da rocha fosfática de Lagamar. Intercalações de níveis fosfáticos claros e escuros, ambos enriquecidos em P_2O_5 .

O acamamento plano-paralelo é bem evidente e constitui a feição primária fundamental. As camadas fosfáticas encontram-se dobradas, com desenvolvimento de foliação de superfície axial nas rochas mais finas e clivagens espaçadas nas rochas mais competentes, além da presença de falhamentos. Os falhamentos regionais afetam as rochas fosfáticas provocando a sua incipiente milonitização. O depósito de Lagamar encontra-se menos perturbado tectonicamente que o de Rocinha. O intemperismo atuante nas rochas fosfáticas impõe-lhes uma coloração marrom-amarelada.

Nogueira (1993) distinguiu 2 grupos distintos de fosforitos, um composto por carbonato-fluorapatita criptocristalina, denominado de grupo dos fosforitos puros, e outro constituído por uma combinação de fosfointraclastos e calcita microcristalina, denominado de grupo dos fosforitos calcíticos (rochas negras plano acamadadas).

Petrografia das rochas fosfáticas de Rocinha e Lagamar

O minério fosfático de Rocinha e Lagamar encontra-se intimamente relacionado com carbonatos, apresenta coloração amarronzada típica dos fosfatos e possui forma de pelotas e massas irregulares (fotos 4.2.4, 4.2.5 e 4.2.6). É muito comum a presença de venulações de calcita (foto 4.2.7) e mais raramente de sílica (foto 4.2.8), além de grãos detríticos de quartzo com extinção ondulante. As pelotas fosfáticas possuem tamanhos variados e formato ovalado, algumas vezes irregulares (foto 4.2.9). Nas amostras de Rocinha as pelotas frequentemente encontram-se fraturados, enquanto que nas amostras de Lagamar estão mais preservados de deformação.

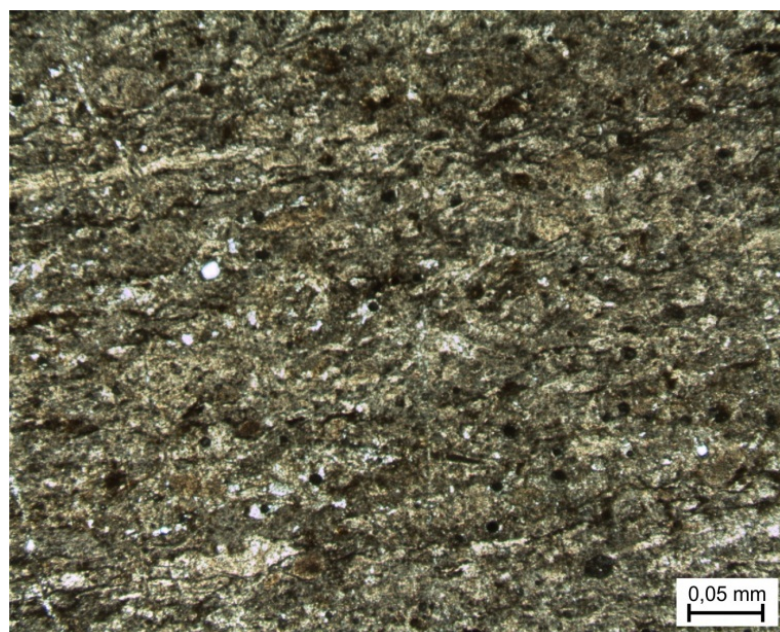


Foto 4.2.4 – Massa fosfática e pellets com coloração amarronzada. Fotomicrografia em luz plana.

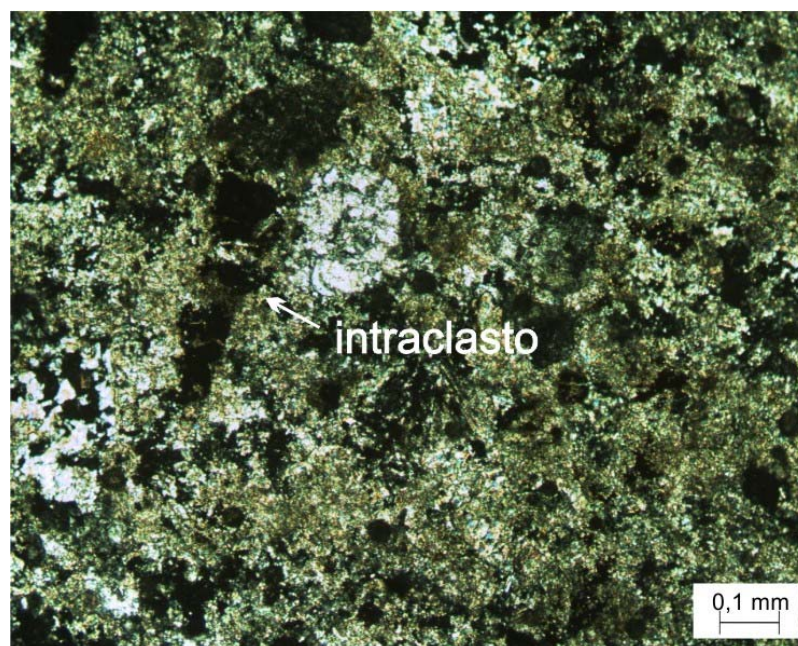


Foto 4.2.5 – Intraclastos fosfático alongado e fraturados, de tamanhos variados, parcialmente substituídos por carbonato. Fotomicrografia em luz polarizada.

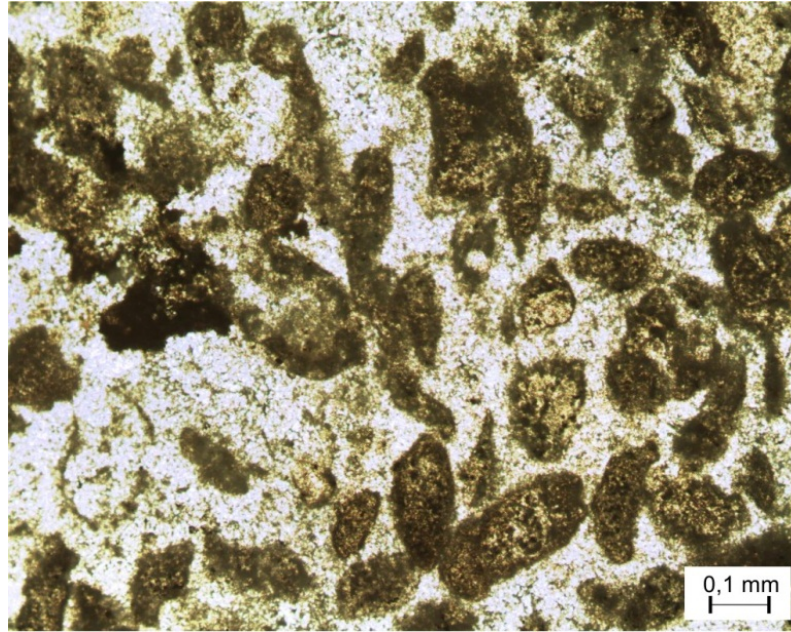


Foto 4.2.6 – Intraclastos fosfáticos do depósito de Lagamar truncados e substituídos por dolomita.
Fotomicrografia em luz polarizada.

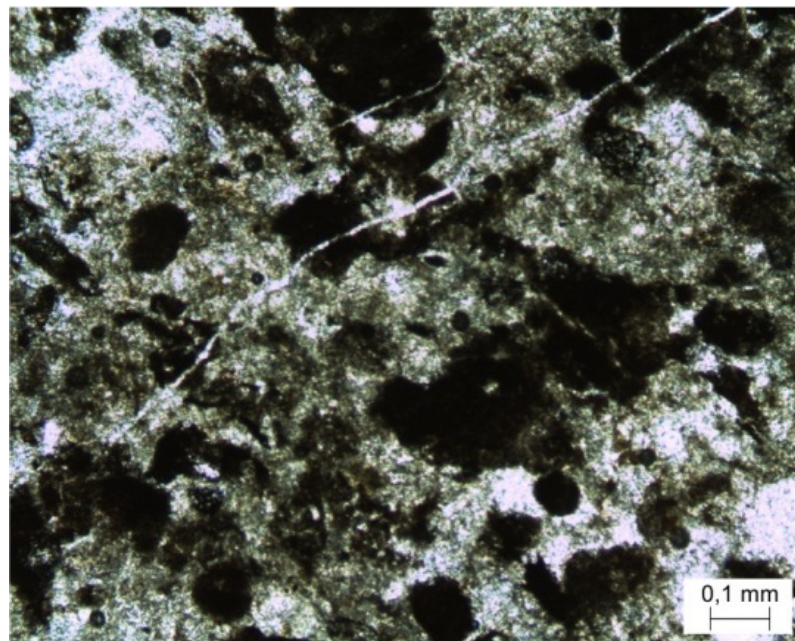


Foto 4.2.7 – Veios de calcita cortando a amostra de fosforito, onde se observa pelotas fosfáticas sendo truncadas pela dolomita. Fotomicrografia em luz polarizada.

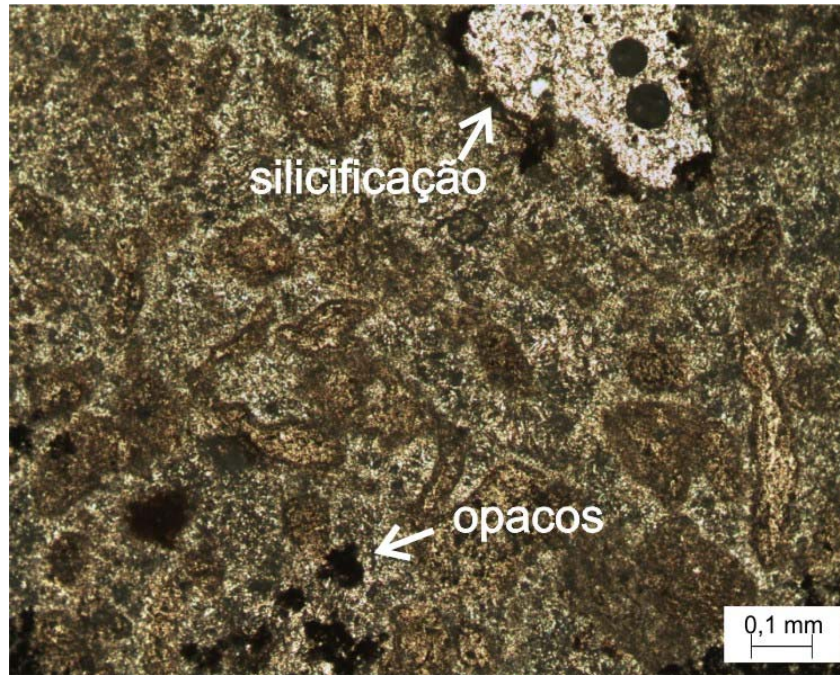


Foto 4.2.8 – Presença de minerais opacos e óxido de ferro na rocha fosfática, bem como silicificação.
Fotomicrografia em luz plana.

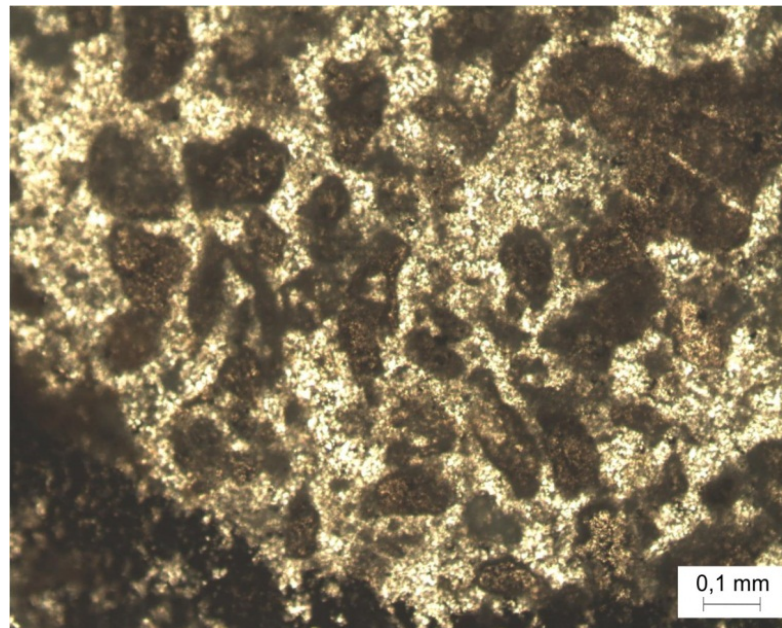


Foto 4.2.9– Pelotas fosfática de tamanhos e formatos variados em associação com carbonatos.
Fotomicrografia em luz plana.

A massa fosfática irregular em alguns locais possui uma coloração um pouco mais clara, possivelmente por conta da presença de óxido de ferro (Carozzi, 1993) (foto 4.2.8). Frequentemente observa-se também a presença de minerais opacos (pirita?) disseminados na mesma (fotos 4.2.6 e 4.2.8).

Os grãos de quartzo possuem tamanhos variados (foto 4.2.8), extinção ondulante (processo de silicificação?) e muitas vezes aparecem invadindo a massa fosfática e os pelotas.

A dolomitização é nítida nas rochas (fotos 4.2.10 e 4.2.11), onde cristais de dolomita aparecem truncando e substituindo os grãos fosfáticos.

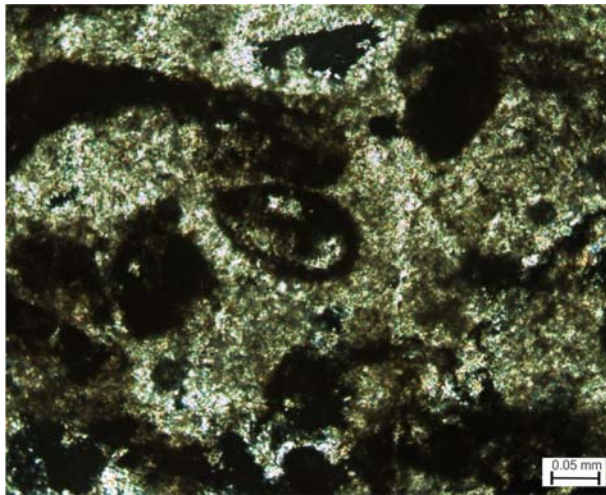


Foto 4.2.10 – Cristais de dolomita truncando e substituindo os grãos fosfáticos (amostra RO-AM-04).
Fotomicrografia em luz polarizada.

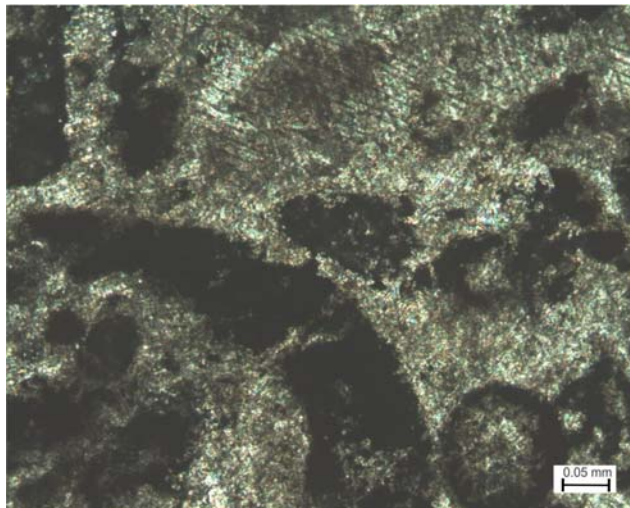


Foto 4.2.11 – Dolomitização na rocha fosfática, com pelotas parcialmente e totalmente substituídos (amostra RO-AM-01).
Fotomicrografia em luz polarizada.

CAPÍTULO 5

Métodos

Introdução

No intuito de procurar esclarecer a evolução, a idade e as correlações das bacias, assim como a fosfogênese e os controles que determinaram a formação dos fosforitos primários nessas bacias, foram realizadas análises de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ETR, Sm-Nd e Pb/-Pb em amostras de carbonato fluorapatita (francolita) dos depósitos de Rocinha, Lagamar e Irecê, assim como das rochas carbonáticas encaixantes. As análises foram realizadas em diversos laboratórios, no Brasil e no exterior, em colaboração com pesquisadores dessas instituições, a seguir relacionados:

- Análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ foram realizadas na Universidade de Maryland (EUA), em colaboração com o Professor Alan Jay Kaufman.
- Determinações de $\delta^{34}\text{S}$ e ETR foram feitas em colaboração com Dra. Tatiana Goldberg, da Universidade James Cook, Townsville (Austrália) e do Imperial College, Londres (Inglaterra).
- Análises de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram realizadas na Universidade de Ottawa (Canada) e na Universidade de Rhur (Alemanha), em colaboração com o Professor Ján Veizer.
- Determinações isotópicas de Sm/-Nd e de Pb-Pb foram realizadas na Universidade de São Paulo, em colaboração com os professores Koji Kawashita e Marli Babinski, respectivamente.

Neste capítulo, é apresentada inicialmente uma breve revisão sobre o uso dessas ferramentas geoquímicas, principalmente em carbonato fluorapatita. Apresenta-se em seguida uma descrição dos processos de preparação e purificação das amostras de carbonato fluorapatita realizados no Laboratório de Metalogênese do CPGG-UFBA, e dos métodos analíticos empregados para cada tipo de análise, nos respectivos laboratórios onde foram realizadas.

5.1. O carbonato fluorapatita: importante registro paleoambiental

Estudos recorrentes têm sido realizados no intuito de melhorar o nosso entendimento sobre as condições de formação dos sedimentos fosfáticos. Apesar das dificuldades em se alcançar tal objetivo, é consenso entre os pesquisadores que os fosforitos refletem as condições do ambiente oceânico na época de sua formação e que o carbonato fluorapatita ou francolita, principal mineral constituinte dos fosforitos primários, preservam importantes registros da água do mar (Kolodny e Luz; 1995; Jiedong et al., 1997; Shields et al., 2000; Morad & Felytsin, 2001; Chen et al., 2004; Shields et al., 2004; Goldberg et al., 2005; Shields & Stille, 2001; Papineau, 2010 e vários outros).

O estudo das concentrações primárias de fosfato sedimentar presentes nas bacias do São Francisco e de Irecê, por meio de determinação das suas características geoquímicas e isotópicas, bem como pela identificação dos microorganismos geradores do PO_4 , podem ser de grande importância para compreender a evolução dessas bacias. A francolita ou carbonato-fluorapatita, o principal mineral que compõe os fosforitos, se constitui numa poderosa ferramenta, uma vez que preserva excepcionalmente bem as condições de sedimentação. O seu estudo permite a interpretação dos paleoambientes geradores e dos processos de fosfogênese (Jarvis et al., 1994). A Figura 5.1.1 mostra alguns das principais ferramentas geoquímicas e isotópicas relacionados aos diversos sítios da estrutura da francolita.

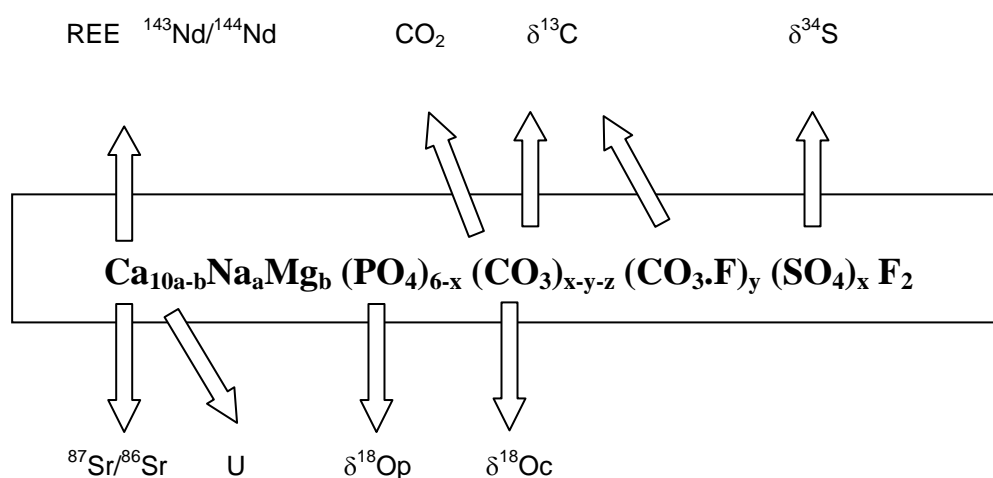


Figura 5.1 – Fórmula química da apatita e ferramentas geoquímicas (isotópicas e ETR) relacionadas a cada sítio da estrutura cristalina (modificado de Kolodny & Luz, 1992).

Ao governar a produtividade orgânica o fósforo interage com o ciclo exogênico do carbono, que exerce papel fundamental no clima da Terra. Assim, o fosfato marinho, ao lado de sua importância econômica, é também um composto de grande importância para se traçar a história da Terra, seus paleoambientes e as mudanças climáticas globais. Raros materiais geológicos oferecem essa combinação: uma grande importância econômica e um papel fundamental e significativo do ponto de vista científico.

As concentrações de fosforito estão sempre associadas à alta produtividade orgânica, o que implica falar em condições ambientais específicas para a sua formação. Os mecanismos de precipitação do carbonato-fluorapatita ainda não são bem entendidos, porém estudos isotópicos de C, O e S em carbonatos, e sulfato no carbonato-fluorapatita tem sugerido que os processos diagenéticos, especialmente redução bacteriana do sulfato e fermentação, desempenham um papel importante (Papineau, 2010). Os estudos confirmam a precipitação em estágio de diagênese precoce a partir do decaimento da matéria orgânica e/ou por substituição de carbonatos, sempre preservando a assinatura da água do mar no momento da deposição.

Associações importantes também têm sido comprovadas, como glaciações e concentrações ferríferas, o que está amplamente relacionado às condições paleoambientais vigentes na formação dos fosforitos. O efeito combinado dessas perturbações climáticas e tectônicas (resfriamentos e quebraamento de Rodínia), juntamente com aumento das taxas de intemperismos, formam o cenário da fofogênese no Neoproterozóico (Papineau, 2010).

A tabela 5.1.1 nos mostra que tipo de abordagem pode ser feita, em termos de estudos isotópicos, nas apatitas sedimentares (francolita ou carbonato fluorapatita).

| <i>ELEMENTO</i> | <i>PARÂMETRO MEDIDO</i> | <i>GÊNESE DOS FOSFORITOS</i> | <i>EVOLUÇÃO GLOBAL</i> |
|--------------------------------|--|---|--------------------------------|
| Sítio do Ca | | | |
| Sr | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | Estratigrafia Sr | |
| Nd | ϵ_{Nd} | | Distribuição na terra e no mar |
| U | U(IV)/U(VI) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ | Idade, taxa de crescimento, redox, intemperismo submarino | |
| Sítio do PO₄ | | | |
| O | $\delta^{18}\text{O}_p, \delta^{18}\text{O}_c$ | Temp. de formação, T da diagênese | Paleoclimas |
| C | $\delta^{13}\text{C}$ | Diagênese, redox e estratigrafia | |
| S | $\delta^{34}\text{S}$ | Diagênese, redox | |

Tabela 5.1.1.- Estudos isotópicos em carbonato-fluorapatita e o que podem revelar, de acordo com Kolodny e Luz (1992).

Todos os isótopos usados como traçadores ou medidores de tempo nas apatitas sedimentares, ocorrem como constituinte traço na rocha, sendo que o U, Sr e Nd entram na estrutura da apatita substituindo elementos maiores, a exemplo do Ca, conforme iremos detalhar nos tópicos que se seguem.

Razões Iniciais de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

O método quimio-estratigráfico, baseado principalmente no registro da paleocomposição em $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar ao longo do tempo geológico, vem sendo cada vez mais utilizado para datação relativa. Ele

requer a utilização de amostras bem preservadas que não tenham sofrido transformações diagenéticas (diagênese por águas meteóricas, por exemplo) e livres de metamorfismo ou recristalização e de alterações hidrotermais. As amostras devem ter alto teor de Sr total (acima de 1200 ppm) e baixa relação Mn/Sr. As relações Ca/Sr devem ser menores do que 2000. As amostras devem ser desprovidas de argila ou de material detrítico. Diversos autores têm demonstrado que, em amostras bem preservadas, a variação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do Carbonato Fluorapatita se dá acompanhando perfeitamente as curvas de variação secular mais aceitas e confiáveis, inclusive no que se refere ao Proterozóico.

O Sr é um dos elementos-traço mais abundantes nos oceanos. Sua composição isotópica depende das rochas fontes das crostas continental e oceânica que contribuem para a sua incorporação na água do mar. As variações isotópicas observadas resultam da mistura deste estrôncio com o do ambiente de formação. Estas variações são registradas principalmente nas rochas carbonáticas formadas no Proterozóico e no Fanerozóico. Vários autores construíram curvas de variações da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ao longo do tempo geológico, de carbonatos marinhos. Armstrong (1971) admitiu que as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos oceanos aumentaram relativamente após períodos de glaciação continental, devido à aceleração da erosão de áreas dos escudos pré-cambrianos (entrada de Sr do continente). Outros autores observaram aumento após episódios orogênicos, possivelmente devido à erosão subsequente. A diminuição da razão no Mesozóico estaria relacionada à abertura do Oceano Atlântico, no Gondwana, por conta de atividades vulcânicas associadas ao espalhamento do assoalho oceânico.

Composição isotópica de Sr da água do mar (variações da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nos oceanos)

Veizer & Compston (1976), Veizer *et al.* (1983), Demaiffe & Fieremans (1981) e Gorokhov *et al.* (1995) construíram curvas através do estudo de rochas de idades pré-cambrianas. Burke *et al.* (1982) construíram também uma curva de variações da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para rochas Fanerozóicas, com base na análise de 786 amostras de carbonatos marinhos. Posteriormente, Veizer *et al.* (1999) melhoraram a curva construída por Burke *et al.* (1982), aumentando o detalhe e diminuindo a dispersão da mesma.

Para a construção de tais curvas e sua comparação com as razões obtidas para as rochas carbonáticas analisadas, assume-se que as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das rochas carbonáticas marinhas representam a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar, no período de sua precipitação. É importante uma seleção das amostras mais ricas em carbonato de cálcio, em torno de 100% de calcita, que não tenham sofrido alterações posteriores, evitando a alteração da composição isotópica original do estrôncio. A escolha das amostras pode ser feita também com base nas razões Rb/Sr (análise de fluorescência de raios-X), além dos teores de Manganês. Assim sendo, as

melhores amostras seriam aquelas com baixas razões $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ ($\leq 0,01$) e baixas razões Mn/Sr (< 2) (Asmeron *et al.* 1991).

Os dados isotópicos de Sr são melhores interpretados quando combinados com os dados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$. A análise das três curvas em conjunto fornece-nos explicações interessantes acerca dos resultados obtidos para isótopos de Sr.

Estudos feitos por Veizer *et al.* (1983) no oeste do Cráton africano, demonstraram uma razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar do Proterozóico Superior com os seguintes valores:

| Tempo (Ma) | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ |
|---------------|---------------------------------|
| 1000 \pm 50 | 0.7075 |
| 900 \pm 50 | 0.7056 a 0.7074 |
| 800 \pm 50 | 0.7068 a 0.7091 (0.7106) |
| 700 \pm 50 | 0.7074 a 0.7077 |
| 600 \pm 50 | 0.7076 a 0.7089 (0.7096) |

Segundo os autores, os valores isotópicos mais radiogênicos sugerem que deve ter havido um fluxo de Sr continental através de rios para os oceanos do Neoproterozóico, se forem comparados os valores obtidos com o valor estabelecido para os rios atuais ($\sim 0,711$). Em contrapartida os valores não radiogênicos encontrados para os 900 Ma implicam na entrada de Sr mantélico nos oceanos nesse período de tempo. Uma mistura de aproximadamente 4:1 de Sr destas duas fontes podem ter influenciado a medida da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar de 0,709. Através dos resultados de Sr, correlações com outras variações isotópicas da água do mar (C, O) e com padrões de níveis do mar, eles justificam as variações nas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, o padrão do nível do mar bem como o fluxo de Sr dos continentes como sendo controladas por fatores tectônicos.

Halverson *et al.* (2007) apresentaram o registro isotópico das razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água o mar, com base em uma compilação de dados novos e dados já publicados de amostras de carbonatos do mundo todo, onde se observa um aumento sistemático na composição de Sr de $\sim 0,7055$ para $\sim 0,7085$, tendência que parece estar associada com eventos climáticos e bioquímicos. Esses autores ainda associaram os dados de Sr com a composição isotópica de C, visto que se tratava das mesmas amostras, demonstrando que uma diminuição no $\delta^{13}\text{C}$ correspondia a um aumento na razão isotópica de Sr, enquanto que um subsequente aumento no $\delta^{13}\text{C}$ corresponde a menores valores na razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Esses dados apresentados por Halverson *et al.* (2007) indicam uma composição de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,7052 – 0,7055 para o começo do Neoproterozóico,

seguido de valores em torno de 0,7090 para pós-Marinoano continuando através do Cambriano médio (figura 5.1.1).

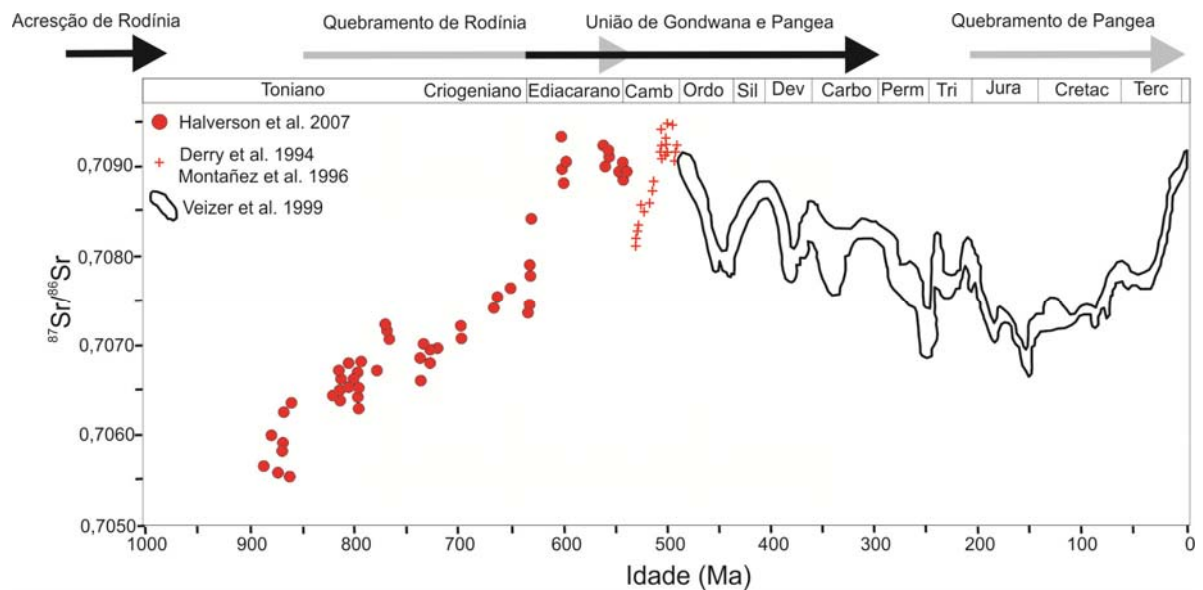


Figura 5.1.1 - Variação de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar durante os últimos 1000 Ma (Halverson et al., 2007)

Composição isotópica de Sr em fosforitos

A composição isotópica de Sr de carbonato fluorapatita reflete aquela da água do mar, durante sua deposição, conforme já assinalado por vários pesquisadores desde a década de 80. Kolodny e Luz (1992) demonstraram essa concordância ao plotarem resultados obtidos a partir de análises de apatita de peixes fósseis sobre a curva da variação isotópica do Sr da água do mar (Figura 5.1.2). Além disso, o carbonato fluorapatita preserva muito melhor a composição isotópica original, o que pode ser comprovado pela elevada concentração de Sr total que geralmente apresenta.

Vários autores já tentaram datar a fosfogênese utilizando isótopos de Sr (McArthur et al. 1990; Compton et al. 1990; Sanches et al. 2007). Conforme Kolodny e Luz (1992), esta abordagem é suportada por pelo menos duas observações: **i) As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ medidas em fosforitos modernos estão dentro da faixa de variação da composição atual da água do mar;** **ii) durante a fosfatização do carbonato a composição isotópica do Sr da apatita recém-formada não é herdada do carbonato, mas incorpora o Sr da água do mar;**

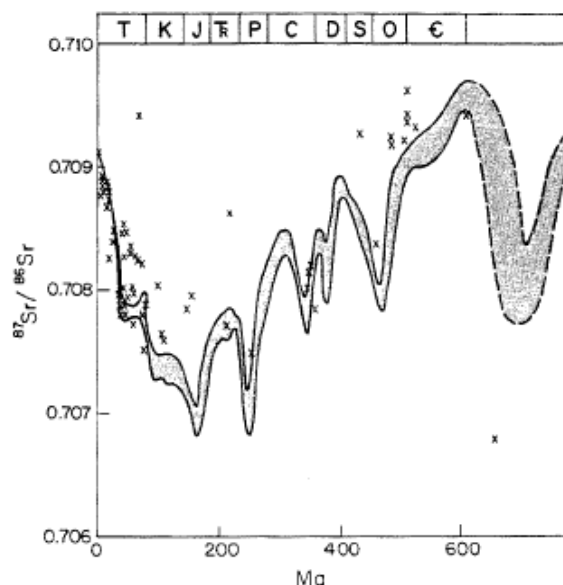


Figura 5.1.2: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em fosforitos e restos de peixes plotados na curva da composição isotópica de Sr na água do mar *versus* tempo. Observa-se a concordância geral entre os fosfatos e curva da água do mar contemporânea. Praticamente todos os desvios das amostras de fosfato com relação à curva são para valores mais radiogênicos. Dados de Shaw e Wasserburg (1985), Staudigel et al. (1985) e Grandjean et al. (1987, 1988) - Em Kolodny e Luz (1992).

Isótopos Estáveis ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$)

As composições isotópicas de O e C, que ocorrem na estrutura das francolitas, têm sido utilizadas principalmente para resolver problemas relacionados à origem dos depósitos de fosfato, que em alguns locais continuam polêmicas ou não determinadas.

Os principais reservatórios de oxigênio na Terra são a atmosfera, os oceanos, os sedimentos e a biosfera. As interações entre esses reservatórios são refletidas no fracionamento dos isótopos de oxigênio, bem como de outros isótopos estáveis como o carbono, o ferro e o enxofre, entre outros.

Nos oceanos atuais a composição isotópica do oxigênio varia com a profundidade e as concentrações são fornecidas pelos valores de $\delta^{18}\text{O}$ do oxigênio dissolvido (Sharp, 2007). Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ na superfície da água são de +24‰ em função da troca com o O_2 atmosférico. Com o aumento da profundidade, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ diminuem por conta do consumo preferencial de oxigênio leve na oxidação de matéria orgânica. A cerca de 1 km de profundidade ocorre o valor máximo de $\delta^{18}\text{O}$ igual a +30 ‰. Depois dessa profundidade os valores de $\delta^{18}\text{O}$ decrescem para um valor aproximadamente constante em torno de +26‰. O registro isotópico de oxigênio de sedimentos carbonáticos marinhos antigos mostra que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ diminuem com o aumento da idade. Três hipóteses são consideradas para explicar essa variação no registro (Sharp, 2007): (i) os valores de $\delta^{18}\text{O}$ dos oceanos eram mais negativos no passado; (ii) as temperaturas nos oceanos

antigos eram superiores, ou (iii) os sedimentos tornaram-se mais ricos em ^{16}O com o tempo por causa da alteração diagenética.

As variações no $\delta^{13}\text{C}$ refletem mudanças na razão entre o carbono orgânico e o carbono inorgânico que é removido dos oceanos através do soterramento de matéria orgânica e da deposição de carbonato sedimentar (Frank et al, 2003). Assim sendo, excursões positivas de $\delta^{13}\text{C}$ nos sedimentos oceânicos refletem um aumento no soterramento de carbono orgânico em relação ao carbono inorgânico, enquanto excursões negativas de $\delta^{13}\text{C}$ indicam o oposto.

Os valores de carbono orgânico total dissolvido variam de acordo com a fonte. A média global varia entre -5‰ e -9‰ (Sharp, 2007). Para carbonatos marinhos inalterados os valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ são aproximadamente 0‰. O valor de $\delta^{13}\text{C}$ de carbonatos em equilíbrio com águas superficiais varia de 2‰ a 4‰. As rochas carbonáticas podem ser usadas como indicadores da composição isotópica dos oceanos. Isso ocorre porque o sistema calcita-bicarbonato apresenta fracionamento isotópico pequeno e é relativamente insensível a mudanças de temperatura, preservando o registro original. O registro isotópico de carbono para os carbonatos neoproterozóicos é caracterizado pela ocorrência de importantes excursões negativas e positivas de $\delta^{13}\text{C}$.

Os isótopos de oxigênio podem ser medidos em dois locais cristalográficos distintos dentro da apatita: no PO_4^{-3} e no CO_3^{-2} estruturais, enquanto que o carbono é medido no CO_3 estrutural da apatita e na calcita cogenética.

$\delta^{18}\text{O}_p$ = composição isotópica do oxigênio contido no PO_4 da apatita

$\delta^{18}\text{O}_c$ = composição isotópica do oxigênio contido no CO_3 da apatita

$\delta^{18}\text{O}_{cc}$ = composição isotópica do oxigênio contido no CO_3 da calcita cogenética

$\delta^{13}\text{C}$ = composição isotópica de carbono contido no CO_3 da apatita

$\delta^{13}\text{C}_{cc}$ = composição isotópica de carbono contido na calcita cogenética

Um estudo feito em 219 amostras realizado por Shemesh *et al.* (1988) em fosforitos das principais províncias do mundo e de idades distintas mostrou que tanto o $\delta^{18}\text{O}_p$ (PO_4 na estrutura da francolita) quanto o $\delta^{18}\text{O}_c$ (do CO_3 na estrutura da francolita) diminuem gradualmente com o aumento da idade (fig. 5.1.3).

Padrões similares foram observados para outras fases sedimentares, incluindo os carbonatos, *cherts* e as glauconitas. Já as razões isotópicas de carbono não mostram correlação com o tempo. Estes padrões similares podem refletir, pelo menos em parte, altas temperaturas no passado geológico (Recente-Cretáceo).

O $\delta^{13}\text{C}$ e o $\delta^{18}\text{O}$ dos fosforitos são indicativos do tipo de francolita (se autigênica ou por substituição diagenética), ou seja, a origem das mesmas (Kolodny e Luz, 1992). Além disto, podem ser usados como indicadores paleoambientais. Segundo Longinelli & Nutti (1968), podem ocorrer trocas isotópicas entre os fosfatos e a água do mar ou águas subterrâneas. A composição isotópica de oxigênio e a temperatura da fonte de água são desconhecidas, na maioria dos casos. No caso das francolitas substituídas, estudos realizados por Kolodny & Kaplan (1970) mostram que há um enriquecimento em isótopos leves (tanto de C quanto de O) no CO_2 da apatita em relação à calcita co-existente precursora. Eles observaram um aumento do fracionamento com o aumento da fosfatização, o que sugere que o CO_2 isotopicamente leve é preferencialmente removido da calcita pré-existente durante o processo de substituição, provavelmente como bicarbonato.

A fonte de C e O em francolitas autigênicas poderia ser a água intersticial da época de sua formação. Como a quantidade de bicarbonato presente na solução é pequena, a composição isotópica de carbono vai refletir os diversos processos de degradação que teriam afetado os sedimentos durante o soterramento. Em contraste, a composição isotópica do oxigênio é controlada pela água. A depender da zona onde a francolita se formou, ela pode ser isotopicamente mais leve (zona de redução do sulfato) ou pesada (zona de fermentação).

Os diagramas $\delta^{18}\text{O}$ x $\delta^{13}\text{C}$ para depósitos de fosforito podem mostrar resultados muito interessantes acerca destes depósitos. Interpretações cautelosas acerca dos resultados podem fornecer indícios valiosos sobre a origem da francolita. As alterações pós-deposicionais nestas rochas podem ser notadas através de gráficos $\delta x \delta$, embora não apaguem o padrão pré-existente. É muito importante, na aplicação dos isótopos de oxigênio em paleotemperaturas, um maior entendimento da história diagenética destas rochas.

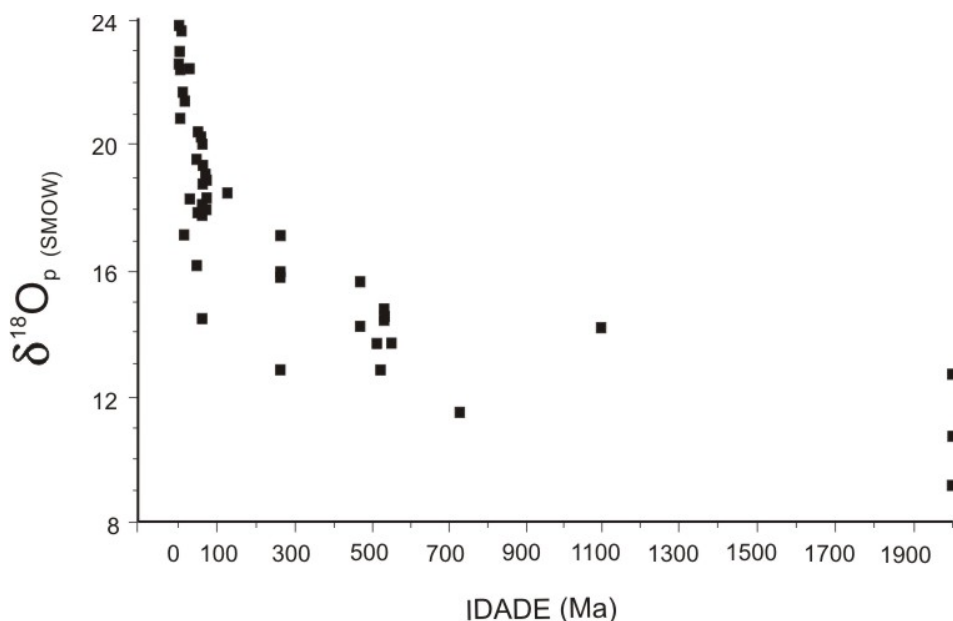


Figura 5.1.3-Mudanças seculares de $\delta^{18}\text{O}$ em fosforitos, de acordo com Shemesh et al. (1988).

Isótopos de S ($\delta^{34}\text{S}$)

A composição isotópica de S nos fosforitos é indicativa do ambiente de deposição e dos mecanismos envolvidos na formação dos mesmos. Além de informações valiosas sobre os parâmetros ambientais envolvidos durante a formação do sedimento, fornece-nos também informações sobre a participação de microrganismos nos processos diagenéticos.

O enxofre no carbonato-fluorapatita está associado ao SO_4 , e entra na estrutura substituindo o PO_4^{-3} , juntamente com a substituição do Na^+ pelo Ca^{++} (Kolodny & Luz, 92). O grau de substituição isomórfica do PO_4^{-3} pelo SO_4^{-2} vai depender do conteúdo de sulfato presente na fase aquosa que estava em equilíbrio com o fosfato precipitado, durante a sua formação (Bliskovskiy et al. 1977; McArthur, 1985).

O conteúdo de S nos fosforitos é um importante parâmetro paleogeográfico, que nos indica o grau de saturação no íon sulfato da água no qual o fosfato foi precipitado. Por conseguinte, reflete a composição isotópica do sulfato dissolvido na antiga bacia (Kolodny & Luz, 92).

A composição isotópica de S do fosfato é um forte indicativo de que a origem do enxofre é oceânica, principalmente quando comparamos os valores isotópicos obtidos para evaporitos da mesma idade geológica dos fosforitos (a composição é similar), que refletem a composição da água do mar na época da formação dos mesmos (Kolodny & Luz, 92). Essa estimativa é feita desta forma visto que não existem

dados isotópicos da composição isotópica do sulfato dissolvido na água do mar ou da própria água do mar desta época. Essa similaridade entre os valores encontrados para os fosfatos e os evaporitos contemporâneos nos indica que praticamente nenhum fracionamento isotópico ocorre quando o enxofre entra na estrutura do carbonato-fluorapatita ou quando este é precipitado como sulfato. Além disso, os fosforitos se tornam potencialmente mais úteis do que os evaporitos na reconstrução da evolução isotópica de S da água do mar pelo fato dos últimos serem mais afetados por águas de origem não marinha (Shields et al. 2004).

A figura 5.1.4 mostra a curva isotópica de S para água do mar ao longo do tempo geológico compilada por Claypool et al. 1980, onde é possível observar um aumento nos valores no intervalo do Neoproterozóico. Valores encontrados para Formação Doushantuo (550-580 Ma), Sul da China (Shen et al. 2000, Goldberg et al. 2005), estão em torno de +34 ‰, compatível com a curva. Os valores encontrados para a Formação Dengying (imediatamente acima da Doushantuo) em torno de +25‰ (Goldberg et al. 2005), sugere um aumento da oxidação, incorporando mais O₂ dissolvido, o que implica em uma adição de sulfato empobrecido em ³⁴S à água do mar.

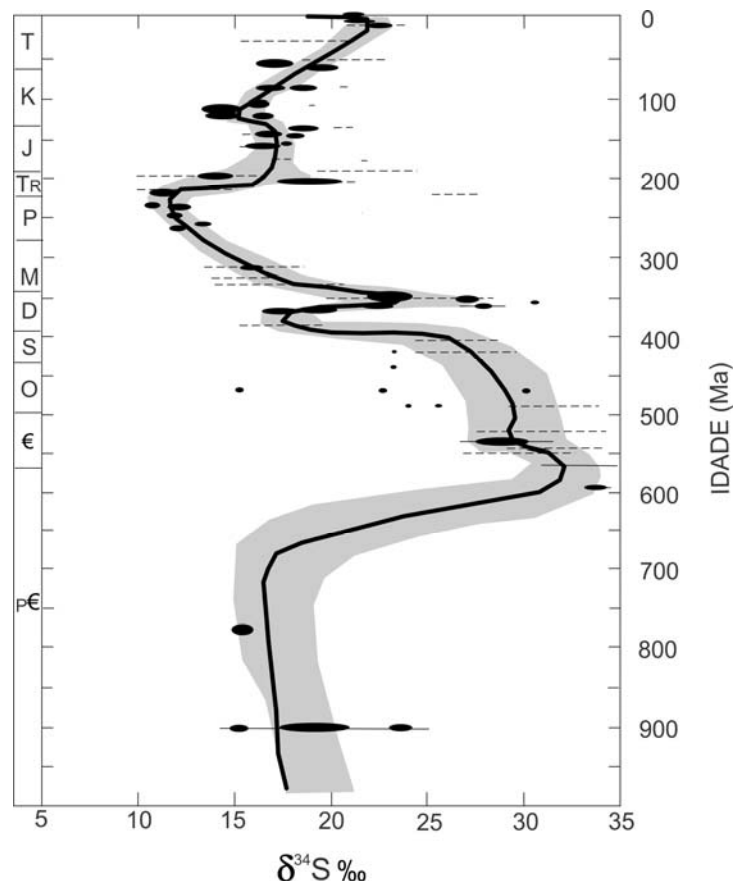


Figura 5.1.4 - Resumo da curva de idade isotópica de S ao longo do tempo geológico. Áreas sólidas ou linhas que indicam qualitativamente o número de análises plotados na sua idade mais provável (ver artigo para referências). Linhas Horizontais tracejadas significam a gama de análises relativamente pequeno. A linha cheia é a melhor estimativa para $\delta^{34}\text{S}$ do mineral sulfatado em equilíbrio com o sulfato dos oceanos globais da época. A área sombreada é a estimativa da incerteza da curva. Dados compilados por Claypool et al. (1980).

Metodologia Isotópica Pb-Pb

Existem quatro isótopos naturais de chumbo: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb . Os três últimos são isótopos radiogênicos, originados do decaimento radioativo do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , respectivamente. O ^{204}Pb não é radiogênico e é considerado um isótopo estável de referência. Em função disso, a abundância relativa dos três isótopos radiogênicos é expressa como razões com o ^{204}Pb .

De acordo com Faure (1986), a composição isotópica de Pb nos diferentes tipos de rochas e minerais de minério é um registro dos ambientes geoquímicos que operaram como fonte do Pb, podendo ser o manto ou rochas crustais.

As razões U-Pb e Th-Pb possuem valores diferentes dependendo do tipo de ambiente geoquímico que influenciou na evolução isotópica de Pb e podem fornecer importantes informações petrogenéticas. As razões podem ser modificadas durante a cristalização fracionada, processos metamórficos e hidrotermais, ou até mesmo intempéricos e outros processos de alteração de baixa temperatura na superfície da Terra. Segundo Faure (1986), a composição isotópica de Pb pode ser modificada pelo decaimento de U e Th, ou pela mistura de Pb com diferentes composições isotópicas.

A utilização da composição isotópica de Pb, a partir de depósitos de galena, com objetivos essencialmente metalogenéticos, remonta o final da década de 30. Nier (1938; 1941), produziu uma série de dados de Pb que conduziram novas especulações para a idade da Terra e a gênese do minério de chumbo (Gerling, 1942; Holmes, 1946; Houtermans, 1946). Nier (op. cit.) demonstrou ainda que os isótopos de Pb de galenas de diferentes depósitos apresentavam variações de composições isotópicas, que foram atribuídas a misturas de Pb radiogênico com Pb primordial, antes da formação da galena. Desde então, diversos trabalhos passaram a demonstrar a possibilidade de uso de isótopos de Pb para definir a natureza da fonte do Pb, nos depósitos de sulfetos.

Os estudos de isótopos de chumbo sofreram uma mudança dramática na precisão e conduziram para uma variedade de modelos de evolução isotópica de Pb e interpretação de evolução em multi-estágios.

Ao contrário dos isótopos de elementos leves, a composição isotópica de Pb não sofre mudanças por fracionamento isotópico, durante processos físico-químicos como intemperismo, evaporação, etc. conseqüentemente, isótopos de Pb têm sido amplamente usados na geologia econômica para obter a fonte de depósitos metalíferos. Vários trabalhos sobre este assunto têm sido realizados por Kanasewich (1968), Doe

& Stacey, (1974), Reynolds (1971), Zartman & Stacey (1971), Doe & Deleveau (1972), Heylet *al.* (1974), Zartman (1974) e Gulson (1986) entre outros.

O estudo de isótopos de Pb em depósitos minerais e em rochas é utilizado para compreender a evolução geológica do terreno, determinar a fonte do Pb através da geoquímica isotópica, a idade das rochas e da mineralização e identificar eventos pós-mineralização (Heylet *al.*, 1966; Doe & Stacey, 1974 e Doe & Zartman, 1979). A utilização deste método na exploração de depósitos de metais base, usando análise isotópica de galenas e outros minerais, mostra que o método deve ser considerado como ferramenta complementar em prospecção geoquímica (Deleveau *et al.*, 1967; Stacey *et al.*, 1968; Kuo & Folinsbee, 1984; Doe & Stacey, 1974).

Em depósitos minerais ricos em Pb as razões isotópicas iniciais de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ são consideradas como as mesmas no tempo de formação da Terra e as razões iniciais foram às mesmas durante a formação do minério. Nestes casos, as quantidades de Pb são muito maiores que as quantidades de U e Th no corpo de minério e assim as composições isotópicas permanecem sem mudar desde a formação do minério.

O chumbo é um elemento amplamente distribuído na Terra e comum em todos os tipos de rocha, podendo ocorrer como elemento traço ou como constituinte principal em minerais de minério. O carbonato-fluorapatita é significativamente enriquecido em U, o que determina o seu potencial para informações geocronológicas em termos de U-Pb (Altschuler, 1977; Ovchinnikova *et al.*, 2008). Datações Pb-Pb em apatitas ígneas já foram realizadas por Berguer e Braun (1997), porém poucas são as referências com relação ao uso em fosforitos, para estabelecer a idade da sedimentação e alterações epigenéticas. Datações Pb/Pb foram realizadas nos fosforitos da Formação Doushantuo, sul da China (Chen *et al.* 2004), onde estabeleceu-se idades de sedimentação em torno de 576 ± 14 Ma para a parte superior e 599 ± 4 Ma para os fosforitos da mesma Formação, indicando que a datação isotópica de Pb pode oferecer um efetivo caminho para a determinação de idades de sequências sedimentares em casos de ausência de fortes distúrbios no sistema isotópico de Pb e onde toda a argila tenha sido removida.

Variações Isotópicas de Sm e Nd

O Sm e o Nd são elementos terras raras (ETR) que ocorrem em muitas rochas formando silicatos, fosfatos e minerais carbonáticos. O método radiométrico Sm-Nd baseia-se na desintegração do ^{147}Sm (radioativo) em ^{143}Nd (radiogênico).

Os ETR ocorrem em altas concentrações econômicas em muitos minerais, tais como a bastnesita (CeFeCO_3), a monazita (CePO_4) e a cerita $((\text{Ca},\text{Mg})_2(\text{Ce})_8(\text{SiO}_4)_7\text{H}_2\text{O})$, além de ocorrer também como elementos-traço em rochas, substituindo alguns dos íons principais nos minerais formadores de rochas. Ocorrem ainda inclusões em apatita, zircão, alanita e outros minerais. Os minerais exercem um considerável grau de seletividade em admitir ETR em suas estruturas cristalinas. Feldspatos, biotita e apatita tendem a concentrar os ETR leves (grupo do Ce, no qual se inserem o Sm e o Nd), enquanto que piroxênios, anfibólios e granadas comumente concentram os mais pesados (grupo do Gd). Esta seletividade dos minerais formadores de rochas afeta as concentrações de ETRs das rochas nas quais estes minerais ocorrem.

Razões Sm/Nd em apatitas

Vários autores mostraram que as apatitas sedimentares preservam os padrões de ETR da água do mar, e com base nestas características espera-se que as mesmas possam ser utilizadas para determinar o $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$ das águas dos mares antigos. Shaw & Wasserburg (1985) utilizaram amostras de apatitas antigas e modernas, em conodontes (Devoniano Inferior ao Mississipiano) e em fosforitos (Pós Mioceno ao Neo-Proterozóico) de diversas localidades. Mais recentemente, Jiedong *et al.* (1996) utilizaram fósseis esqueléticos e colofanitas. Os autores supracitados obtiveram êxito na utilização da metodologia Sm-Nd em materiais fosfáticos. Jiedong *et al.* (1996) obtiveram isócronas bem alinhadas de rochas com idades bem conhecidas do Neo-Proterozóico, confirmando as idades da zona limite entre o Precambriano e o Cambriano. Eles apontaram inúmeras vantagens com relação a outros métodos amplamente utilizados na região, particularmente K-Ar, Rb-Sr e Pb-Pb. O principal problema está relacionado à falta de amostras cogenéticas que possam satisfazer às condições básicas de uma isócrona. Por exemplo, estratos argilosos com minerais detríticos de fontes distintas e, conseqüentemente, com idades e gêneses diferenciadas, podem fornecer dados errôneos, caso sejam utilizadas amostras de rocha total, com significado geológico duvidoso. Daí a importância da utilização de amostragem de minerais para a construção da isócrona.

Durante as últimas décadas, principalmente com o avanço das pesquisas em isótopos de Nd e ETR na água do mar, os resultados obtidos em fosfatos biogênicos marinhos e fosfatos sedimentares foram significativos. Os principais oceanos são caracterizados por composições isotópicas de Nd distintas. Os valores médios globais de $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ são os seguintes (Piepgras *et al.* (1977), Goldstein e O’Nions (1981) – Apud Jiedong *et al.* 1996):

- Pacífico → $\epsilon_{Nd}(0) \approx -3$
- Índico → $\epsilon_{Nd}(0) \approx -8$
- Atlântico → $\epsilon_{Nd}(0) \approx -12$

A distribuição isotópica de Nd nos oceanos em pequena escala mostra pequenas variações, sendo que águas com temperatura e salinidade similares, ou seja, ambientes marinhos similares, possuem a composição isotópica de Nd relativamente homogênea (Piegras & Jacobsen, 1988).

Em muitos carbonatos puros e precipitados marinhos a razão inicial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ registra a composição da coluna d'água na qual os minerais se precipitaram. Além disso pode ser usada também para traçar a fonte e o fluxo de elementos terras-raras em oceanos antigos e atuais (Halverson et al., 2010). Aplicações de razões isotópicas de Nd em carbonatos e fosforitos incluem ainda a paleogeografia das bacias oceânicas antigas restritas e reconstrução de episódios de acreção e reciclagem crustal (Halverson et al., 2010).

Elementos de Terras-Raras

Tanto os fosfatos biogênicos quanto os sedimentares apresentam padrões de ETR de acordo com os padrões da água do mar das suas épocas de formação. As amostras não afetadas pela diagênese e metamorfismo podem não só registrar como preservar as assinaturas da água do mar da sua época de formação. Daí a importância da utilização destes materiais para investigações do comportamento dos isótopos de Nd em oceanos antigos (Jiedong *et al.* 1996). Com relação às razões Sm/Nd e o padrão dos ETR em fosforitos, Shaw & Wasserburg (1985) encontraram concentrações e padrões idênticos (inclusive anomalias negativas de Ce) aos da água do mar, o que significa que o soterramento e a diagênese precoce não perturbaram os padrões de ETR e as concentrações obtidas próximas à interface da água do mar.

Um texto de referência para estudos geoquímicos em fosforitos é o de Jarvis et al. (1994), que, apesar de antigo, apresenta uma revisão e várias considerações importantes sobre o estudo geoquímico dos fosforitos e suas relações com o ambiente de formação das mesmas, importantes no estudo de depósitos minerais desta natureza. Segundo estes, a precipitação da apatita ocorre em regiões muito próximas à interface água-sedimento, e que a incorporação de elementos traço e Terras-raras está associada com a degradação bacteriana em ambientes redutores, durante ou logo após a precipitação da francólita.

Várias análises de ETR em carbonato-fluorapatitas mostraram anomalias negativas de Ce (Altschuller, 1980; Goldberg *et al.* 1963). Isto constitui uma forte evidência de que ETR em apatitas de

fosforitos são, predominantemente, derivadas da água do mar. Esta herança dos padrões de ETR indica que a troca destes elementos com materiais detríticos, eventualmente associados, é insignificante (Shaw e Wasserburg, 1985). Essas anomalias negativas podem ser interpretadas também como predomínio de condições oxidantes da água do mar durante a fosfogênese e a captura de ETR na diagênese precoce (Shields et al., 2004), e, controversamente, a falta de anomalia de Ce seria consistente então com ambientes subóxicos a anóxicos durante a fosfogênese cedo-diagenética e captura de ETR.

Diferente do Ce, o Eu não mostra qualquer anomalia bem marcada em fosforitos. Anomalias de Eu têm sido registradas em concreções fosfáticas e em fosforitos recentes (Baturin, 1982), provavelmente devido a condições extremamente redutoras ou interferências de material detrítico de origem vulcânica enriquecido em Eu.

O uso de ETR juntamente com isótopos de C, O e S tem fornecido dados importante para a interpretação paleoambiental dos depósitos de fosfato sedimentar.

5.2. Preparação de Amostras

Na maioria das vezes o carbonato fluorapatita dos fosforitos encontra-se associado a outros minerais, e, muitas vezes, a separação torna-se muito difícil, principalmente quando se pretende preservar a estrutura do mineral para estudar a sua origem. Os fosforitos, que foram objeto deste estudo, estão todos associados principalmente a carbonatos e/ou argilas. Independente do método analítico empregado optou-se por purificar o melhor possível todas as amostras. Neste estudo dados isotópicos foram utilizados para interpretação ambiental e a purificação das amostras foi importante para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos. Além disso, soma-se o fato do carbonato-fluorapatita, preservar melhor as condições paleoambientais.

O primeiro passo foi a separação visual, com uso de lupa binocular. As porções visivelmente mais enriquecidas em carbonato fluorapatita foram separadas, pulverizadas em gral de ágata e peneiradas, visando separar a fração entre 150 e 200 mesh. Em seguida, as amostras foram lavadas com água de-ionizada e colocadas para secar. Todas as amostras foram analisadas por difratometria de R-X para determinar a natureza e a quantidade de impurezas presentes. Foi utilizado um difratômetro Philips X'Pert MRD.

O segundo passo foi o tratamento das amostras com a solução de Silverman (Silverman, 1952), uma solução ácida fraca que permite a eliminação de cimento calcítico e dolomítico tardi-diagenético ou epigenético sem atacar a estrutura do carbonato fluorapatita. As amostras foram re-analisadas no

difratômetro de Raios-X e muitas delas tiveram de ser re-tratadas por duas ou três vezes para liberar as impurezas. Somente após estes procedimentos, as amostras foram encaminhadas para análises isotópicas e outras.

Análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV) de amostras de fosforito sem tratamento com a solução de Silverman (fig. 5.2.1 e 5.2.2) e de amostras purificadas (5.2.3) comprovam a eficácia da solução na eliminação de impurezas indesejáveis. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM- 6360LV, acompanhado de um analisador EDS Noran.

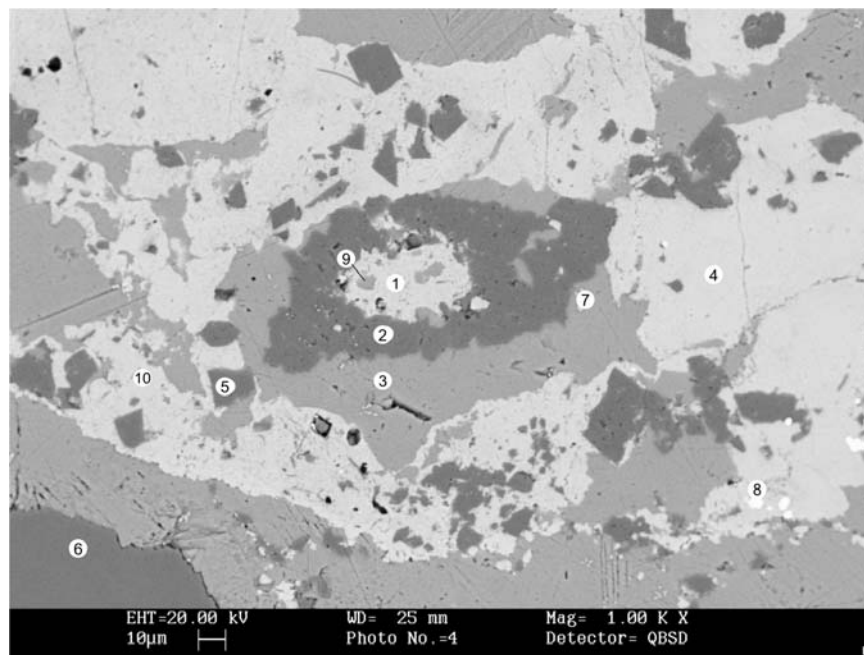


Figura 5.2.1 – Lamina delgada metalizada do fosforito de Irecê (IL-66 29.60) analisada ao MEV, mostrando pontos de análises semi-quantitativas, que indicam a presença de: carbonato-fluorapatita (1, 4, 9 e 10); dolomita (2 e 5); calcita (3 e 7); quartzo (6) e pirita (?) (8).

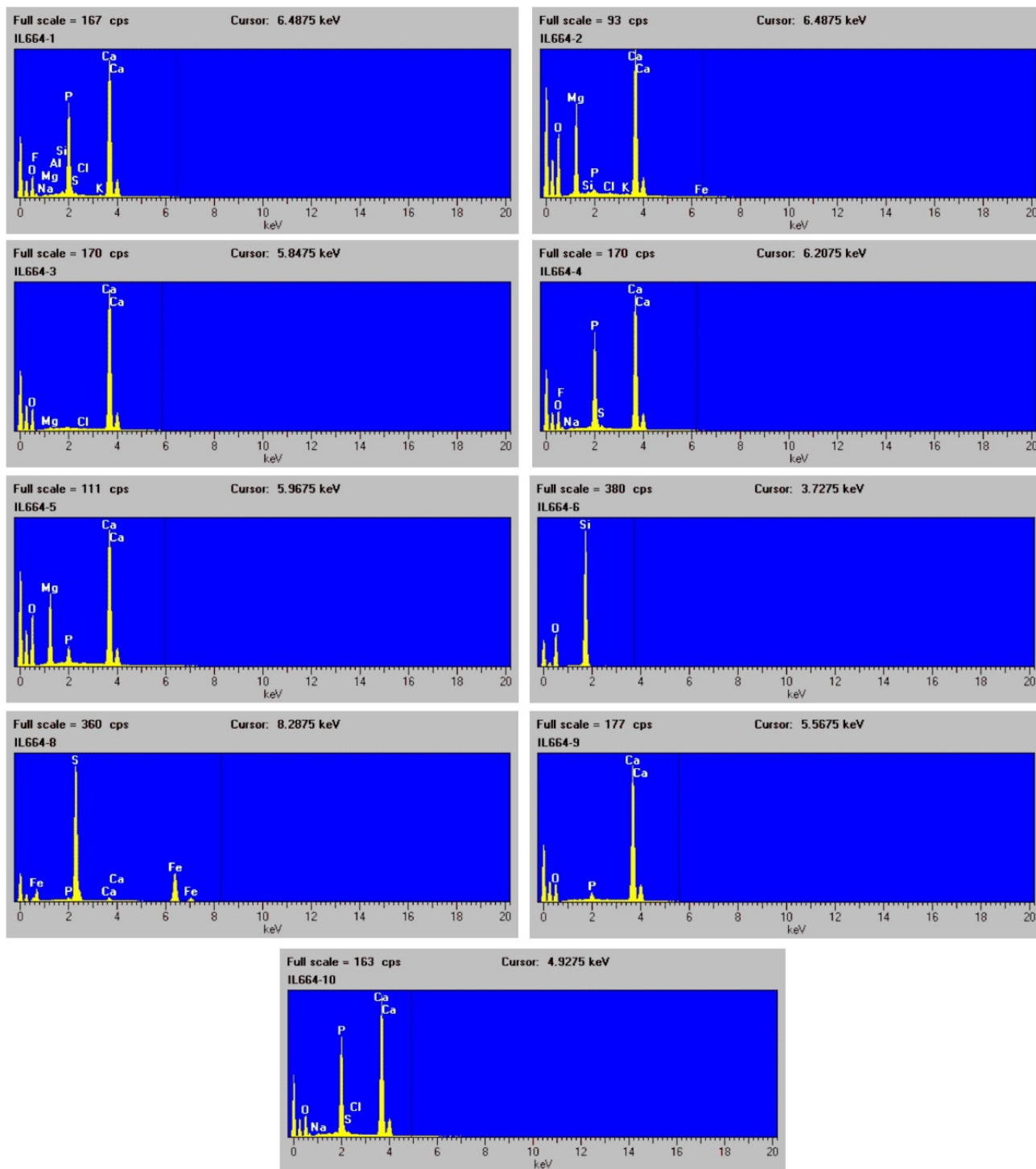


Figura 5.2.2 – Análises semi-quantitativas dos pontos marcados na figura anterior.

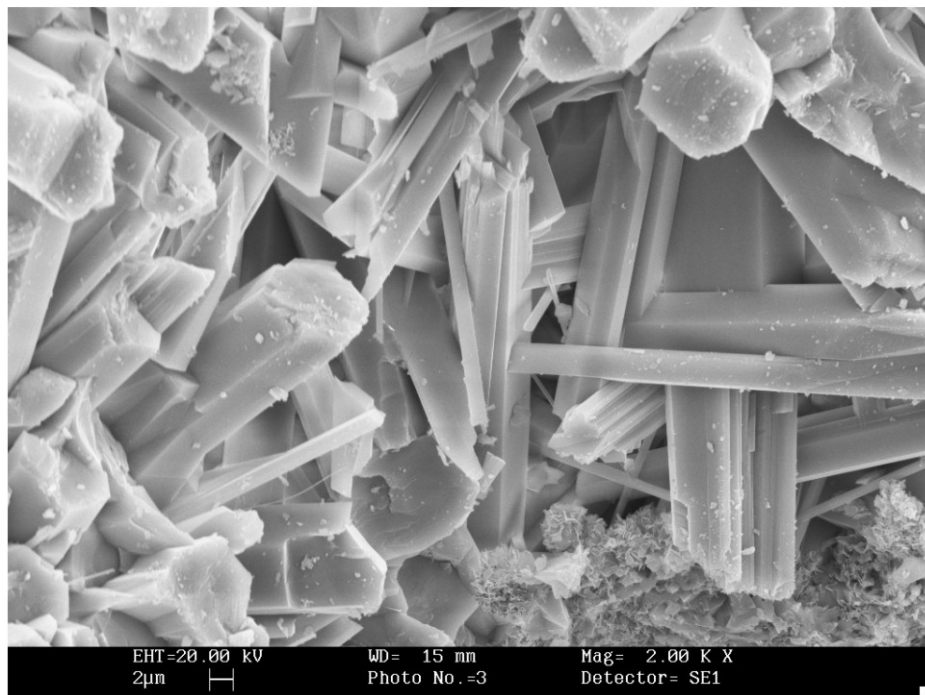
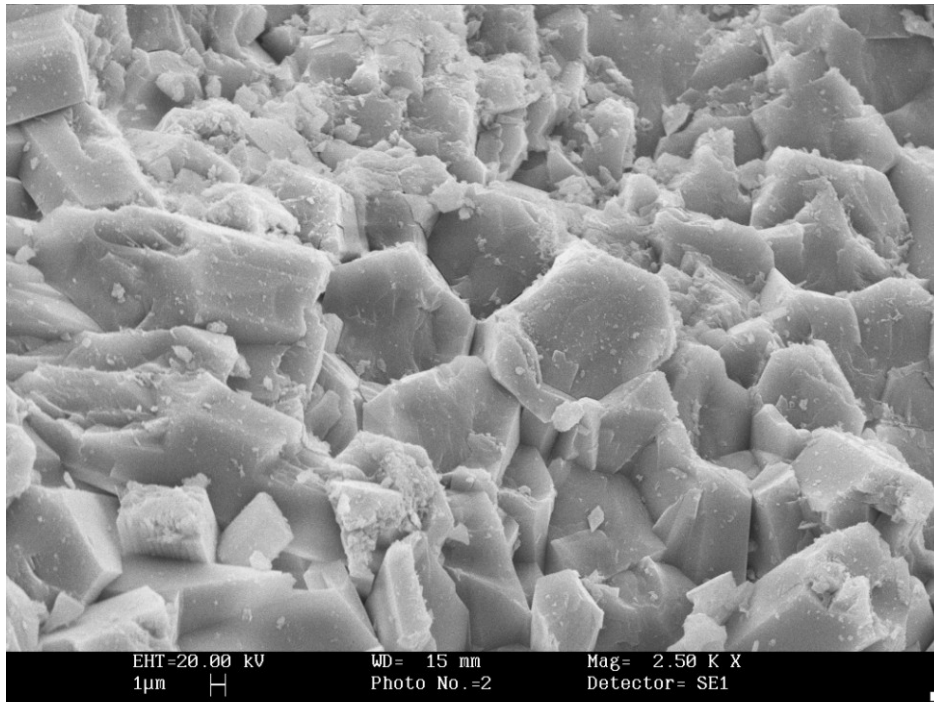


Figura 5.2.3 – Imagens de MEV mostrando agregados de cristais de carbonato fluorapatita em amostras de Lagamar/MG (LG-AM 11) após tratadas com Solução de Silverman, evidenciando o grau de pureza obtido.

5.3 Procedimentos analíticos

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

As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram obtidas no laboratório da Universidade de Maryland, sob coordenação do Prof. Alan Jay Kaufman, e no CPGeo/USP, sob coordenação de Profa. Marly Babinski. Anteriormente foram também realizadas algumas análises na Universidade de Ottawa, sob coordenação do Prof. Jan Veizer. De um modo geral, seguiram o procedimento padrão usado na Universidade de Maryland, a seguir descrito.

Cerca de 5mg de carbonato fluorapatita foi pulverizada e dissolvida em HCl 3N. A amostra foi depois centrifugada para remover os sólidos e o sobrenadante foi secado em frascos de teflon. A amostra foi novamente dissolvida em HNO_3 a 3N e a solução resultante juntamente com alíquotas de HNO_3 concentrado e diluído foi passada através de uma pequena coluna de resina a fim de separar o Sr do Ca de outros elementos. As soluções enriquecidas em Sr assim obtidas foram secadas e acumuladas sobre filamentos de Re, além de pré-calcinadas com óxido de tântalo para melhorar a ionização. As amostras foram colocadas em um espectrômetro de massa VG Sector 54 thermal ionization para análise isotópica. Análises múltiplas do padrão de estrôncio NBS 987 durante as medidas apresentaram valores de $0,710242 \pm 0,000008$.

5.3.2. Razões isotópicas de C e O

As razões isotópicas de C e O foram realizadas no laboratório da Universidade de Maryland, sob coordenação do Professor Alan Jay Kaufman.

Com base na abundância de 1-2% em peso de carbono na fluorapatita, 500 microgramas do pó foram colocados em um recipiente de estanho, que foi selado para ser submetido à combustão em um analisador elementar Eurovector. O CO_2 resultante foi transferido através de um “trap” de água e de uma coluna de cromatografia de gás para um espectrômetro de massa com fonte de gás Isoprime sob corrente de He onde o CO_2 foi quantificado e a composição isotópica do carbono foi determinada. A precisão da análise baseada nas medidas de padrões múltiplos (uréia) durante o curso da amostra foi melhor que 0,2 por mil.

5.3.3. Razões Pb-Pb

As análises de Pb-Pb foram realizadas no Centro de Pesquisas Geocronológicas da Universidade de São Paulo (CPGeo-USP), sob responsabilidade dos Professores Colombo Tassinari e Marly Babinski.

As amostras de carbonato fluorapatita foram trituradas a 150 *mesh* e a apatita foi isolada dos demais minerais (minerais de argila, calcita, dolomita e quartzo) através do ataque químico com solução de Silverman (citrato de amônia bibásico + hidróxido de amônia em pH = 8.1; Silverman et al. 1952). Após o ataque com esta solução as amostras foram lavadas com H₂O e secadas sob lâmpadas. As amostras purificadas, contendo apenas apatita, foram submetidas ao ataque químico para realização das análises isotópicas de Pb.

Cerca de 60-70 mg de cada amostra foram submetidas à dissolução através da técnica de lixiviação (Babinski, 1993; Frei & Kamber, 1995) usando reagentes anteriormente empregados em análises de apatitas de origem ígnea e metamórfica (Berger & Braun, 1997).

As amostras de fosforito foram dissolvidas em 7 lixiviados, sendo que o primeiro lixiviado (L1) foi realizado com uma mistura de ácidos na razão de 12:1 de 0.3N HBr e 0.4N HCl, denominada Mix. Os demais lixiviados (L2 a L6) foram obtidos com HBr com normalidades variando entre 0.5 e 3.0 N. O resíduo da amostra (L7 = R) foi atacado com HCl 6N. As soluções obtidas em cada lixiviado foram evaporadas, convertidas para HBr 0.7N e submetidas à purificação de Pb através da técnica de troca iônica de acordo com os procedimentos detalhadamente descritos em Babinski, 1993 e Babinski et al., 1995. As amostras foram depositadas em filamentos de Re com adição de sílica gel e H₃PO₄. A análise espectrométrica foi realizada em um espectrômetro de massa VG 354 dotado de cinco coletores Faraday. As composições isotópicas foram corrigidas para o fracionamento de massa de acordo com o fator determinado através de análises do Padrão NBS 981 efetuadas durante e mesmo previamente a esta pesquisa.

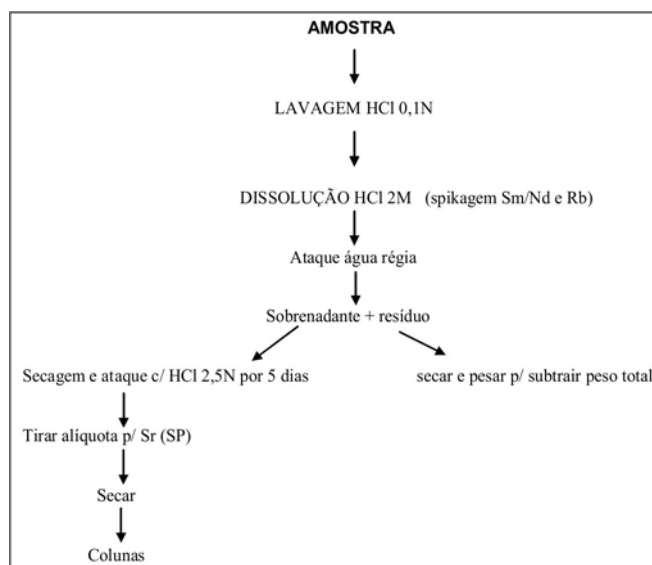
Um segundo procedimento foi realizado com quantidade idêntica à utilizada anteriormente. No entanto, esta foi dissolvida em apenas 4 lixiviados. O L1 foi obtido com a mistura de ácidos (mix) mencionado acima, sendo que o mesmo reagiu com a amostra por 1 hora em ultrassom; o L2 foi realizado com HBr 1.5N e reação de 3 horas em ultrassom; L3 foi feito com HCl 6N e reação de 5 horas em ultrassom. O resíduo (R = L4) foi obtido com água régia 50% reagindo por 1 hora em ultrassom. As soluções sofreram o mesmo tratamento descrito acima, ou seja, evaporação, conversão para brometo e purificação de Pb em

colunas de troca iônica. Contudo, durante este teste as amostras sofreram dupla purificação de Pb, com o objetivo de isolar outros elementos que poderiam estar interferindo na ionização do Pb durante a análise por espectrometria de massa.

5.3.4. Razões Sm/Nd

Para as análises de Sm/Nd utilizou-se a seguinte sequência (quadro 5.1):

- Lavagem das amostras com HCl 0,1 N por 10 min. A frio e depois com água tri destilada;
- Ataque total com HCl 2N em 100 mg de amostra
- Depois de dissolvida a amostra foi dividida em 2 frações:
 - 50mg Sr/Sr
 - 50 mg Rb/Sr e Sm/Nd
- lixiviação
 - Ataque c/ HCl 0,5 N (1^o lixiviado) por 3 horas
 - HCl 1,0 N (2^o lixiviado) por 1 hora
- Tratamento dos resíduos com HNO₃ 7N até dissolução total (caso não dissolva usar HCl/HNO₃ – água régia 3:1)
- Em caso de não dissolução usou-se água régia. o sobrenadante foi separado e descontado do residuo do peso total da amostra.



Quadro 5.1 - Procedimentos utilizados na preparação das amostras para análise geocronológica

Em uma primeira etapa foram realizados experimentos com duas amostras de Irecê, separadas em frações granulométricas diferentes, para ver a interferência do tamanho do grão nos resultados. Numa Segunda etapa dos trabalhos, realizou-se análises de 20 amostras, sendo 12 da mina de Rocinha e 8 de Lagamar. Foi feita uma seleção dentre as amostras analisadas, onde foram retiradas algumas amostras com erros discrepantes ou que produziam retas com MSWD (mean square weight deviation) muito altos.

5.3.5. Elementos de Terras-Raras (ETR)

As análises de elementos de Terras-Raras em fosforitos foram realizadas pela Dra. Tatiana Goldberg (James Cook University, Austrália).

As amostras foram pulverizadas e digeridas em uma solução 2N HCl, e analisadas, após evaporação, em uma solução 1N HNO₃ para ETR. As análises foram realizadas em um ICP-MS (Varian single collectorquadropole), no Centro Avançado de Análise, da James Cook University, na Austrália. A precisão analítica geralmente é de < 5%. A anomalia de Ce foi calculada através da equação $Ce/Ce^* = 3Ce_N / (2La_N + Nd_N)$, onde N se refere à normalização de concentrações em relação ao padrão de folhelhos PAAS (McLennan, 1989).

5.3.6. Enxofre ($\delta^{34}S$)

A extração do sulfato foi realizada na James Cook University, de acordo com procedimentos desenvolvidos na School of Earth and Environmental Sciences. As amostras, devidamente purificadas, foram lavadas com NaCl 10% para remoção do sulfato solúvel. Para obter a composição isotópica do S, as amostras foram dissolvidas em HCL 10% e filtradas em filtros de nitro celulose de 45mm. BaSO₄ foi precipitado com BaCl₂ a 10%. A composição isotópica foi medida diretamente do BaSO₄ num espectrômetro de massa Thermo Finnigan Delta Plus. Padrões internacionais (IAEAS-1, IAEAS-2 e IAEAS-3) assim como padrões do próprio laboratório foram utilizados para calibração. Os resultados são expressos usando como referência o padrão da troilita do meteorito Cañon Diablo (V-CDT), com reprodutibilidade de $\pm 3\%$.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS

Foi analisado um total de vinte e duas amostras de *Rocinha*, das quais treze de calcilutito (micrita) associado aos níveis mineralizados e nove de carbonato-fluorapatita. Dentre as amostras, oito de calcilutito e três de carbonato-fluorapatita (CFA) foram também analisadas para Sr (total), Fe e Mn, objetivando avaliar o grau de preservação. Da mina de *Lagamar* foram analisadas oito amostras de CFA, sendo que três delas foram também analisadas para Sr (total) e uma apenas para Fe e Mn. Da mina de *Irecê*, foram analisadas vinte e duas amostras de CFA, todas provenientes de furos de sondagem, das quais apenas duas de calcilutitos associados aos níveis mineralizados. Nestas, analisou-se também Sr (total), Fe e Mn. Todos os resultados vêm apresentados na Tabela 6.1.

Os resultados obtidos para os fosforitos de *Rocinha* e *Lagamar* mostram uma faixa de variação entre 0,70755 e 0,70899. Considerando os resultados em amostras nas quais os índices de preservação são muito bons - com valores de Sr total muito elevados (> 1000 ppm) e razões Mn/Sr baixas ($< 0,5$) - a variação fica entre 0,70760 e 0,70791, ou seja, dentro da faixa esperada para o intervalo próximo a 650 Ma na curva de variação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mostrada por Halverson et al. (2010). Esta curva foi aperfeiçoada com base em diversos trabalhos de outros pesquisadores e dos próprios autores do trabalho acima referido (Figura 6.1). Com relação ao depósito de *Irecê*, todos os dados obtidos a partir das amostras de CFA mostram valores muito elevados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, com exceção da amostra IR-AM-11 – micrita associada ao CFA com excelente grau de preservação (Sr = 2384 ppm e Mn/Sr = 0,03) - cujo valor (0,70752) está próximo, porém ligeiramente abaixo do limite mínimo da faixa obtida para *Rocinha* e *Lagamar*. Porém, cinco outras amostras de calcilutito micrítico bem preservados da Unidade B1 (Sr $>$ 790ppm e razão Mn/Sr=0.01), mostraram uma variação entre 0,70765 e 0,70789 (Misi & Veizer, 1998), dentro dessa faixa.

A Figura 6.1 mostra a posição dos valores obtidos em amostras de CFA dos três depósitos estudados na curva de evolução da variação dos do $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ durante o Neoproterozóico (Halverson, 2010). Foram lançados na curva os dados obtidos em amostras melhores preservadas, ou seja, aquelas onde as análises de Sr (total) são elevadas (> 1000 ppm) e a relação Mn/Sr fica abaixo de 0,56. Com relação à *Irecê*, todas as amostras de CFA apresentam valores muito elevados (0,71007 a 0,71568), o que pode significar uma forte contribuição do intemperismo continental nessas amostras, o que é factível considerando o caráter raso da sedimentação, que ocorreu numa bacia intracratônica (epicontinental). Embora vários ensaios tenham sido realizados em amostras purificadas e com diferentes granulometrias, obteve-se sempre valores elevados (ver Tabela 6.1), com exceção do calcilutito rico em matéria orgânica (micrita) associada ao horizonte mineralizado da Unidade B1 (amostra IR-AM-11, Misi & Veizer, 1998).

| AMOSTRA | DESCRIÇÃO | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | Fe | Sr | Mn | Mn/Sr |
|---------------|---------------------------|---------------------------------|-------|------|------|-------|
| | | | ppm | ppm | ppm | |
| RO AM 01 | calcário negro, micrítico | 0,70769 | 7790 | 2670 | 678 | 0,25 |
| RO AM 03 | calcário negro, micrítico | 0,70786 | 12330 | 2370 | 566 | 0,24 |
| RO AM 04 | calcário negro, micrítico | 0,70769 | 12460 | 2910 | 808 | 0,28 |
| RO AM 06 | calcário negro, micrítico | 0,70772 | 11050 | 1930 | 1080 | 0,56 |
| RO F67 85.2 | calcário negro, micrítico | 0,70768 | ND | ND | ND | ND |
| RO F61-79 | calcário negro, micrítico | 0,70869 | 11420 | 1670 | 556 | 0,33 |
| RO F61-81 | calcário negro, micrítico | 0,70886 | 13040 | 3240 | 468 | 0,14 |
| RO F70-70.6 | calcário negro, micrítico | 0,70760 | 8500 | 3840 | 364 | 0,09 |
| RO F70 75.0 | calcário negro, micrítico | 0,70760 | ND | ND | ND | ND |
| RO F70 70.80 | calcário negro, micrítico | 0,70755 | ND | ND | ND | ND |
| RO F70 83.95 | calcário negro, micrítico | 0,70761 | ND | ND | ND | ND |
| RO F72 91.15 | calcário negro, micrítico | 0,70899 | ND | ND | ND | ND |
| RO F007 83.5 | calcário negro, micrítico | 0,70882 | ND | ND | ND | ND |
| RO AM 09 | Carbonato Fluorapatita | 0,70767 | 6340 | 5280 | 38 | 0,01 |
| RO AM 12 | Carbonato Fluorapatita | 0,70766 | 6610 | 6080 | 61 | 0,01 |
| RO-AM-20A | Carbonato Fluorapatita | 0,71263 | ND | ND | ND | ND |
| RO-AM-32 | Carbonato Fluorapatita | 0,70779 | ND | ND | ND | ND |
| RO-AM-33 | Carbonato Fluorapatita | 0,70771 | ND | ND | ND | ND |
| RO-AM-34 | Carbonato Fluorapatita | 0,70777 | ND | ND | ND | ND |
| RO-AM-38 | Carbonato Fluorapatita | 0,70777 | ND | ND | ND | ND |
| ROAM 39 | Carbonato Fluorapatita | 0,70782 | ND | ND | ND | ND |
| ROAM 40 | Carbonato Fluorapatita | 0,70776 | ND | ND | ND | ND |
| LG 2 | Carbonato Fluorapatita | 0,70791 | 2060 | 1300 | 105 | 0,08 |
| LAG 03 | Carbonato Fluorapatita | 0,70771 | ND | ND | ND | ND |
| LG-AM-03A | Carbonato Fluorapatita | 0,70796 | ND | ND | ND | ND |
| LG-AM-03B | Carbonato Fluorapatita | 0,70794 | ND | 2497 | ND | ND |
| LG-AM-07 | Carbonato Fluorapatita | 0,70799 | ND | ND | ND | ND |
| LG-AM-08 | Carbonato Fluorapatita | 0,70776 | ND | ND | ND | ND |
| LG-AM-10 | Carbonato Fluorapatita | 0,70791 | ND | ND | ND | ND |
| LG-AM-11A | Carbonato Fluorapatita | 0,70792 | ND | ND | ND | ND |
| IR-AM-4 | calcário negro, micrítico | 0,71173 | 238 | 216 | 191 | 0,88 |
| IR-AM-11 | calcário micrítico | 0,70752 | 3013 | 2384 | 70 | 0,03 |
| IL-39(10,67) | apatita<200# | 0,71594 | ND | ND | ND | ND |
| IL-39(10,67) | apatita 150-200# | 0,71594 | ND | ND | ND | ND |
| IL-39(10,67) | apatita 100-150# | 0,71595 | ND | ND | ND | ND |
| IL-39(10,67) | apatita am. total | 0,71592 | ND | ND | ND | ND |
| IL-39(7,89) | apatita 150-200# | 0,71618 | ND | ND | ND | ND |
| IL-39(7,89) | apatita<200# | 0,71568 | ND | ND | ND | ND |
| IL-39(7,89) | apatita am. total | 0,71566 | ND | ND | ND | ND |
| IL-39(7,94) | Carbonato Fluorapatita | 0,71577 | ND | ND | ND | ND |
| IL-39(8,36) | Carbonato Fluorapatita | 0,71289 | ND | ND | ND | ND |
| IL-39(6,36) | Carbonato Fluorapatita | 0,71070 | ND | ND | ND | ND |
| IL-62(4,96) | Carbonato Fluorapatita | 0,71007 | ND | ND | ND | ND |
| IL-77(18,53) | Carbonato Fluorapatita | 0,71227 | ND | ND | ND | ND |
| IL-77(20,28) | Carbonato Fluorapatita | 0,71079 | ND | ND | ND | ND |
| IL-77(21,95) | Carbonato Fluorapatita | 0,71282 | ND | ND | ND | ND |
| IL-103(25,33) | Carbonato Fluorapatita | 0,71040 | ND | ND | ND | ND |
| IL-108(26,45) | Carbonato Fluorapatita | 0,71263 | ND | ND | ND | ND |
| IL-108(24,20) | Carbonato Fluorapatita | 0,71587 | ND | ND | ND | ND |
| IL-108(27,80) | Carbonato Fluorapatita | 0,71300 | ND | ND | ND | ND |
| IL-108(27,89) | Carbonato Fluorapatita | 0,71290 | ND | ND | ND | ND |
| IL-80(28,14) | Carbonato Fluorapatita | 0,71260 | ND | ND | ND | ND |

Tabela 6.1 – Razões isotópicas de Sr e elementos maiores de amostras de calcário micrítico e fosforito dos depósitos de Rocinha (MG) – RO, Lagamar (Mg) – LG e Irecê (Ba) – IR e IL.

Com base nesses resultados, podemos sugerir uma idade em torno de 640 Ma para a formação dos depósitos do fosfato de *Rocinha*, *Lagamar* e em torno de 700 Ma para o depósito de *Irecê* (Figura 6.1).

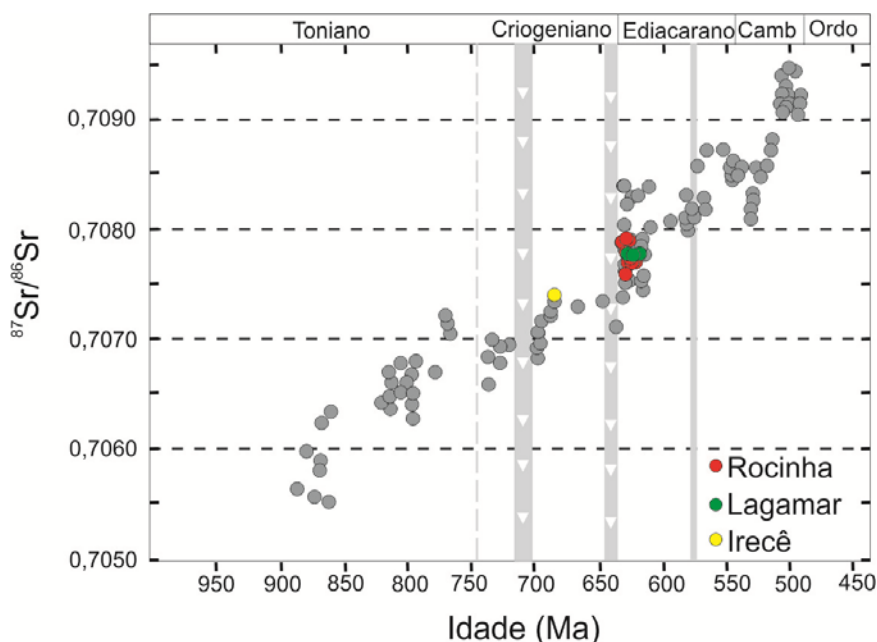


Figura 6.1 - Variação de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar durante os últimos 1000 Ma., com indicações dos eventos glaciais e plotagem das amostras de fosforitos (modificado de Halverson et al., 2010)

Variações Isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{34}\text{S}$

Um total de 13 amostras do fosforito de *Rocinha* foi analisado para determinação de $\delta^{13}\text{C}$, das quais apenas quatro de calcilito (micrita) foram também analisadas para $\delta^{18}\text{O}$. Nenhuma das amostras (carbonato-fluorapatita ou micrita associada) desse depósito foi analisada para $\delta^{34}\text{S}$. Do depósito de *Lagamar*, foram determinados os valores de $\delta^{13}\text{C}$ em seis amostras de carbonato-fluorapatita. Em uma dessas amostras (LG-AM-06) analisou-se também $\delta^{34}\text{S}$. Em *Irecê*, analisou-se um total de 17 amostras, sendo 15 de carbonato-fluorapatita e as outras duas de micrita associada. Na maioria, obteve-se também resultados de $\delta^{18}\text{O}$ e em duas delas (ambas de carbonato-fluorapatita), analisou-se também $\delta^{34}\text{S}$. Os resultados vêm apresentados na Tabela 6.2. A tabela 6.3 mostra ainda os resultados obtidos por Misi & Kyle (1994) em análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em duas amostras de carbonato-fluorapatita de *Irecê* e em cimento calcítico e dolomítico cedo-diagenéticos, diretamente relacionados ao carbonato fluorapatita proveniente de 12 amostras de fosforitos com mais de 30% P_2O_5 . Análises da rocha carbonática encaixante e associada (dolomito e calcilito) assim como de cimento calcítico dessas rochas realizadas por esses autores e por Misi et al. (1997), são também apresentadas nessa tabela. Comparando-se os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do carbonato fluorapatita + cimento calcítico ou dolomítico cedo diagenético diretamente relacionados ao fosforito e aqueles das

rochas carbonáticas encaixantes e associadas, verifica-se que os primeiros mostram-se menos enriquecidos em ^{13}C . Essa tendência fica muito evidente no gráfico de dispersão mostrado na Figura 6.2.

| AMOSTRA | DESCRIÇÃO | $\delta^{18}\text{O}$ | $\delta^{13}\text{C}$ | $\delta^{34}\text{S}$ |
|----------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | per mil | per mil | per mil |
| RO AM 01 | calcário negro, micrítico | -10,3 | 1 | ND |
| RO AM 03 | calcário negro, micrítico | -10,3 | -0,4 | ND |
| RO AM 04 | calcário negro, micrítico | -9,9 | -2,9 | ND |
| RO AM 06 | calcário negro, micrítico | -9,9 | -1,4 | ND |
| RO F61-79 | calcário negro, micrítico | -9,1 | -2,1 | ND |
| RO F70-70.6 | calcário negro, micrítico | -10,7 | 2 | ND |
| RO-AM-20A | Carbonato Fluorapatita | ND | -4,59 | ND |
| RO-AM-20B | Carbonato Fluorapatita | ND | -3,71 | ND |
| RO-AM-21 | Carbonato Fluorapatita | ND | -6,18 | ND |
| RO-AM-22 | Carbonato Fluorapatita | ND | -5,18 | ND |
| RO-AM-23 | Carbonato Fluorapatita | ND | -2,7 | ND |
| RO-AM-24 | Carbonato Fluorapatita | ND | -2,99 | ND |
| RO-AM-38 | Carbonato Fluorapatita | ND | -1,03 | ND |
| LG-AM-03A | Carbonato Fluorapatita | ND | -2,26 | ND |
| LG-AM-03B | Carbonato Fluorapatita | ND | -9,61 | ND |
| LG-AM-04 | Carbonato Fluorapatita | ND | -3,13 | ND |
| LG-AM-05 | Carbonato Fluorapatita | ND | -4,16 | ND |
| LG-AM-06 | Carbonato Fluorapatita | ND | -3,58 | 64,6 |
| LG-AM-07 | Carbonato Fluorapatita | ND | -4,11 | ND |
| IR-AM-4 | calcário negro, micrítico | -5 | 7,4 | ND |
| IR-AM-11 | calcário micrítico | -6,3 | 0,6 | ND |
| CB-1 (93.70) | Carbonato Fluorapatita | -12,5 | ND | 29,9 |
| IL-39(7,94) | Carbonato Fluorapatita | ND | -6,79 | ND |
| IL-39(8,36) | Carbonato Fluorapatita | -13,5 | -8,54 | 30,1 |
| IL-39(6,36) | Carbonato Fluorapatita | ND | -7,35 | ND |
| IL-40(19.16) | Carbonato Fluorapatita | -5,01 | -1,51 | ND |
| IL-41(10.92) | Carbonato Fluorapatita | -2,57 | -1,76 | ND |
| IL 48-(25.65a) | Carbonato Fluorapatita | -6,2 | -5,28 | ND |
| IL-48(25.65) | Carbonato Fluorapatita | -3,88 | -1,28 | ND |
| IL 63 (18,80a) | Carbonato Fluorapatita | -6,2 | -3,7 | ND |
| IL-77(20,28) | Carbonato Fluorapatita | ND | -7,77 | ND |
| IL-77(21,95) | Carbonato Fluorapatita | ND | -6,50 | ND |
| IL-108(26,45) | Carbonato Fluorapatita | ND | -7,18 | ND |
| IL-108(24,20) | Carbonato Fluorapatita | ND | -8,18 | ND |
| IL-108(27,89) | Carbonato Fluorapatita | ND | -4,94 | ND |
| IL-80(28,14) | Carbonato Fluorapatita | ND | -4,95 | ND |

Tabela 6.2 – Razões isotópicas de C, O e S dos depósitos de Rocinha (MG) – RO, Lagamar (MG) – LG e Irecê (Ba) – IR e IL.

A tendência mostrada nos gráficos das Figuras 6.2 e 6.3 com relação aos valores de $\delta^{13}\text{C}$, sugere fortemente que a francólita ou o carbonato-fluorapatita (CFA) dos três depósitos estudados são autógenas ou cedo-diagenéticas. Para McArthur et al. (1986) e outros autores (ex. Kolodny & Luz, 1992), a tendência mais negativa de $\delta^{13}\text{C}$ do CFA- CO_2 , sugere a sua formação em um ambiente sub-oxídico a anóxico, onde pode ocorrer redução bacteriana de sulfatos da água do mar. De acordo com esses autores os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 (total) dissolvido em mares estratificados tendem a decrescer com a profundidade mas, quando o sulfato é exaurido em profundidade, a matéria orgânica é decomposta por micro-organismos metanogênicos e parte do CO_2 total dissolvido é reduzido para formar metano, que é empobrecido em ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$ negativo). O CO_2 remanescente que vai precipitar-se como carbonato nessa zona seria então enriquecido em ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$ positivo). O CO_2 do CFA, cuja formação se dá em ambiente sub-oxídico ou fracamente anóxico, menos profundos, tende a adquirir valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$, enquanto os carbonatos encaixantes podem apresentar assinaturas mais positivas.

| Amostra | Descrição | $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB) | $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) |
|-------------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| IRECÊ (apatita) | | | |
| <i>Misi & Kyle, 1994:</i> | | | |
| IL-63 (18,80) C | Carbonato-fuorapatita | -6,20 | -1,18 |
| IL-41 (10,92) C | Carbonato-fuorapatita | -6,57 | -4,01 |
| IL-40 (19,16) Bc | Carbonato-fuorapatita | -7,11 | -8,58 |
| IL-48 (25,65) Bc | Carbonato-fuorapatita | -4,84 | -2,18 |
| IL-63 (18,80) Bc | Carbonato-fuorapatita | -6,91 | -3,47 |
| IL-41 (10,92) Bc | Carbonato-fuorapatita | -5,49 | -12,25 |
| IL-41 (10,92) D | Carbonato-fuorapatita | -3,01 | -2,83 |
| IL-40 (19,16) Bd | Carbonato-fuorapatita | -5,01 | -1,51 |
| IL-48 (25,65) Bd | Carbonato-fuorapatita | -3,88 | -1,28 |
| IL-41 (10,92) Bd | Carbonato-fuorapatita | -2,57 | -1,76 |
| IR-AM 8d | Carbonato-fuorapatita | -3,48 | -0,93 |
| IL-53 (43,42) d | Carbonato-fuorapatita | -1,55 | 0,19 |
| IL 48-(25.65a) | Carbonato-fuorapatita | -6,20 | -5,28 |
| IL 63 (18,80a) | Carbonato-fuorapatita | -6,20 | -3,70 |
| IRECÊ (Carbonato) | | | |
| <i>Misi & Kyle, 1994:</i> | | | |
| IR AM 5 | matriz calcarenítica | -5,60 | 8,18 |
| IL 66 42.9 | matriz calcarenítica | -5,86 | 9,51 |
| IL 66 41.9 | matriz calcarenítica | -6,24 | 8,48 |
| IR AM 5 cc3 | cimento esparítico | -7,31 | -0,25 |
| IL 66-42.90cc3 | cimento esparítico | -6,60 | 8,10 |
| IL 66-41.92cc3 | cimento esparítico | -5,77 | 6,03 |
| IL 53-15.12 DO1S | cimento dolomítico | -7,03 | 4,45 |
| IL 35-17.60 DOIS | cimento dolomítico | -7,47 | 3,85 |
| ROCINHA (Carbonato) | | | |
| <i>Misi et al, 1997</i> | | | |
| RO-AM-01 | Carbonato Rocinha | -10,30 | 1,00 |
| RO-AM-03 | Carbonato Rocinha | -10,30 | -0,40 |
| RO-AM-04 | Carbonato Rocinha | -9,90 | -2,90 |
| RO-AM-06 | Carbonato Rocinha | -9,90 | -1,40 |
| RO-F-70-70.6 | Carbonato Rocinha | -10,70 | 2,00 |
| RO-AM-06 | Carbonato Rocinha | -9,10 | -2,10 |

Tabela 6.3 – Razões isotópicas de C, O dos depósitos de Irecê e Rocinha (Misi e Kyle, 1994 e Misi et al 1997).

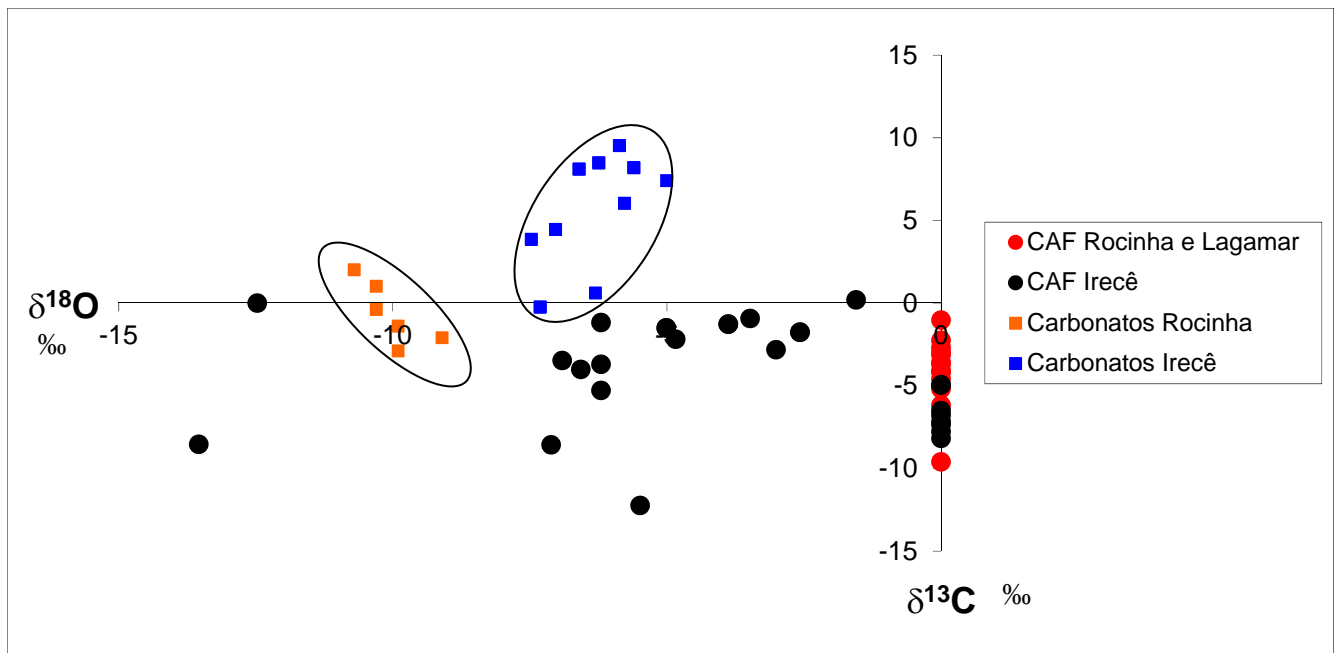


Figura 6.2 – Isótopos de C e O nos carbonatos e fosforitos de Rocinha, Lagamar e Irecê. Dados deste trabalho e de Misi e Kyle (1994) e Misi et al. (1997) (carbonatos associados).

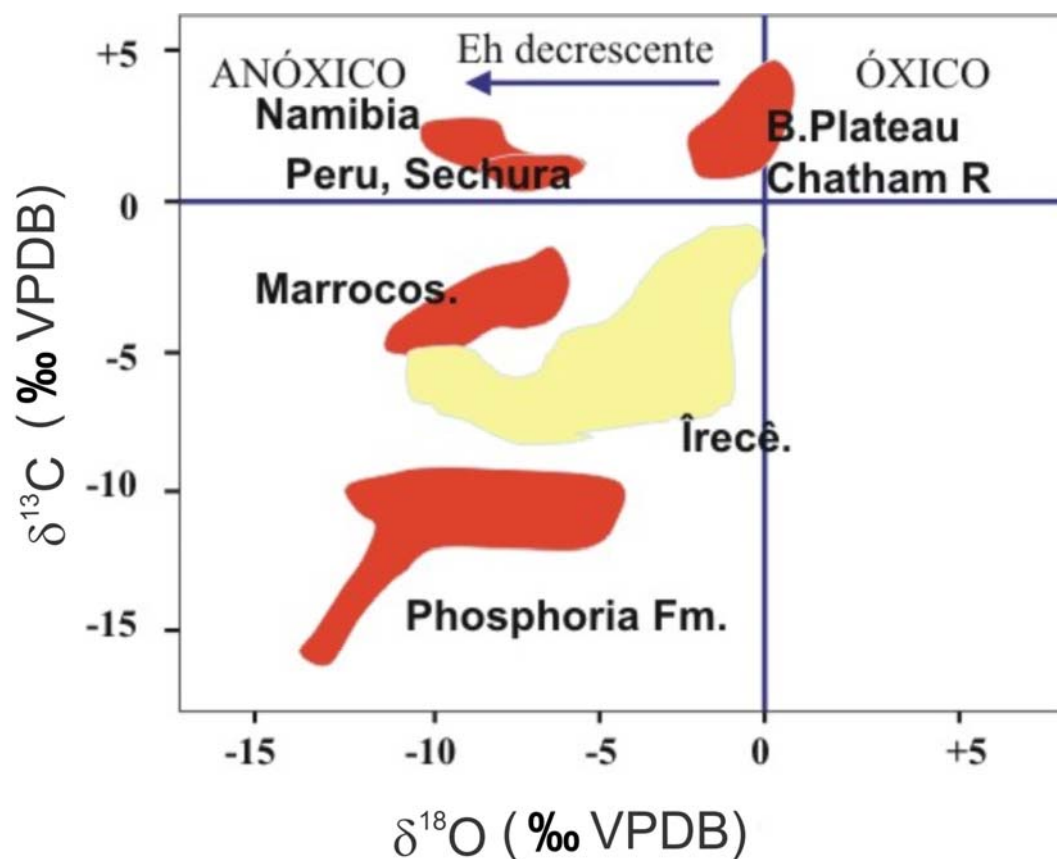


Figura 6.3 - Variação dos isótopos de C e O em alguns depósitos de fosfato (modificado de Jarvis et al., 1994)

Várias curvas mostrando a variação da composição isotópica do carbono foram feitas representando a água do mar no Neoproterozóico (por ex. Kaufman et al. 1997, Halverson et al 2005, Halverson 2006, Shields & Och, 2011), evidenciando as excursões negativas, normalmente associadas às glaciações de natureza global (Gaskier, Marinoano e Sturtiano). Foram lançados na curva de Shields & Och (2011) os dados obtidos para as amostras dos depósitos estudados (micritos e carbonato-fluorapatita) (Figura 6.5). Os valores obtidos em todas as amostras (com exceção de três) estão situados entre +7,40 e -8,54‰ VPDB, valores esses que caem na faixa de idade entre 600 e 650 Ma. Duas amostras de Irecê e uma de Lagamar deram valores muito próximos a -10 ‰ VPDB, que não foram considerados, uma vez que podem estar relacionados a uma má preservação.

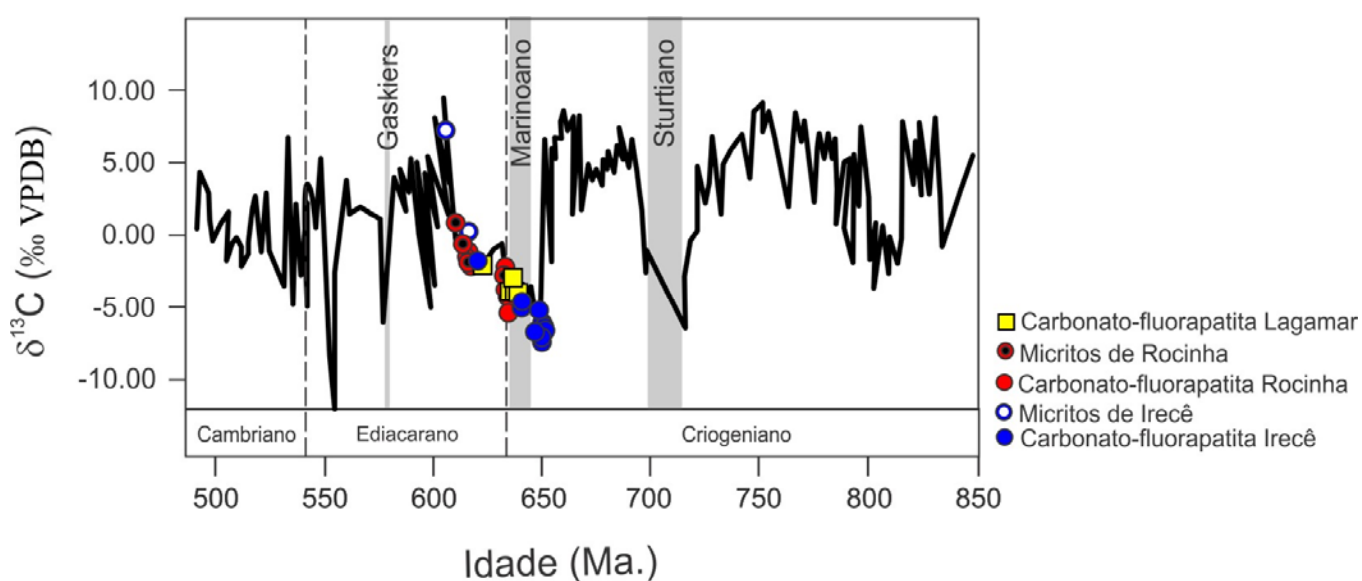


Figura 6.5 – Variação de $\delta^{13}\text{C}$ durante o Neoproterozóico (atualizada por Shields & Och, 2011) com os valores obtidos para os depósitos estudados.

Os resultados de $\delta^{13}\text{C}$ negativos para o CFA proveniente dos depósitos estudados sugerindo ambientes redutores na sua formação são reforçados pelos valores elevados de $\delta^{34}\text{S}$ obtidos em três amostras, provenientes de Irecê e Lagamar: 29,9 e 30,1 ‰ V-CDT (Irecê) e 64,6 ‰ V-CDT (Lagamar). Esses valores permitem também colocar os depósitos de fosforito estudados numa faixa de idade entre 600 e 650 Ma (Figura 6.6), quando lançados sobre a curva de evolução de $\delta^{34}\text{S}$ para água do mar de Claypool et al. (1980). Além disso, os altos valores encontrados são indicativos da fonte oceânica do S e são compatíveis com importantes depósitos neoproterozóicos do mundo, como os da Fm. Doushantuo no sul da China.

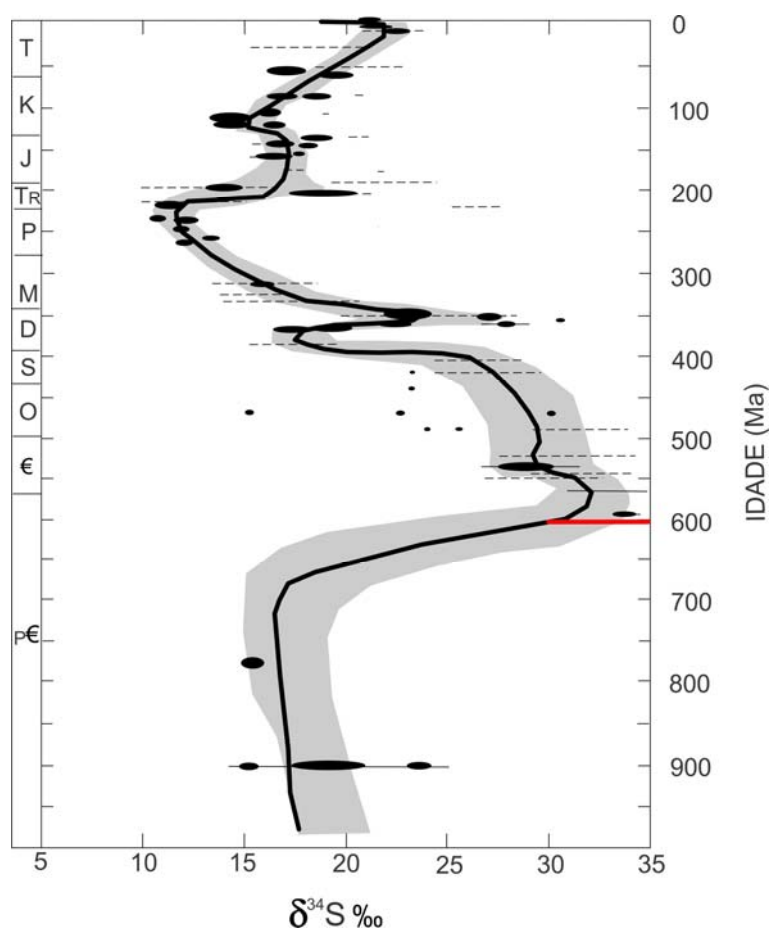


Figura 6.6 - Resumo da curva isotópica de S ao longo do tempo geológico de Claypool et al. (1980). Com a faixa de abrangência das amostras de fosforito dos depósitos estudados. Modificado de Claypool et al. (1980).

Determinações de Sm-Nd

Os resultados das análises isotópicas de Sm/Nd obtidos encontram-se na tabela 6.4.

Inicialmente, procurou-se usar os dados obtidos para datar a formação do carbonato-flúorapatita dos depósitos estudados. O uso dessa ferramenta em sedimentos detríticos é bastante conhecido e largamente aplicado para determinações de idades das rochas-fonte dos sedimentos. Entretanto, sua aplicação em sedimentos químicos, especialmente em carbonato-flúorapatita, é rara na literatura. O trabalho mais conhecido e pioneiro foi realizado para definir o limite Precambriano-Cambriano na China (JieDong et al., 1996), porém a sua aceitação não foi unânime (Turnbull & Moorbath, 1997).

Visando testar a validade do método, foram feitas tentativas de datação com amostras de Irecê, Rocinha e Lagamar. Em uma primeira etapa foram realizados experimentos com duas amostras de Irecê, separada em frações granulométricas diferentes, para verificar a interferência do tamanho dos grãos nos

resultados. Numa Segunda etapa dos trabalhos, realizou-se análises de 20 amostras, sendo 12 da mina de Rocinha e 8 de Lagamar. Foi feita uma seleção dentre as amostras analisadas, onde foram retiradas algumas amostras com erros discrepantes ou que produziram retas com MSWD muito altos.

| AMOSTRA | Material | Idade | Idade | Sm | Nd | $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ | $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ | $\epsilon_{\text{Nd}T=0}$ | $\epsilon_{\text{Nd}T=0,60}$ | $\epsilon_{\text{Nd}T=0,65}$ |
|---------------|-------------------|-------|-------|-------|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|
| RO-AM-20A | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 10,12 | 46,679 | 0,512073 | 0,1311 | -11,02 | -6,04 | -5,58 |
| RO-AM-20B | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 5,86 | 26,28 | 0,512092 | 0,1347 | -10,65 | -5,94 | -5,51 |
| RO-AM-21 | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 7,36 | 34,37 | 0,512044 | 0,1295 | -11,59 | -6,48 | -6,01 |
| RO-AM-22 | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 6,62 | 30,48 | 0,512118 | 0,1313 | -10,14 | -5,14 | -4,72 |
| RO-AM-23 | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 6,59 | 31,03 | 0,512065 | 0,1285 | -11,18 | -5,96 | -5,52 |
| RO-AM-29 | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 2,83 | 22,81 | 0,511989 | 0,0750 | -12,66 | -3,33 | -2,55 |
| RO-AM-30 | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 3,52 | 17,66 | 0,511993 | 0,1206 | -12,58 | -6,76 | -6,27 |
| RO-AM-31 | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 4,94 | 24,205 | 0,511982 | 0,1233 | -12,80 | -7,18 | -6,71 |
| RO-AM-32 | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 2,86 | 13,58 | 0,512051 | 0,1272 | -11,45 | -6,13 | -5,68 |
| RO-AM-33 | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 2,82 | 13,01 | 0,512076 | 0,1310 | -10,96 | -5,93 | -5,51 |
| RO-AM-34 | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 4,01 | 19,01 | 0,512026 | 0,1276 | -11,94 | -6,65 | -6,21 |
| LG-AM-08 | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 4,80 | 21,09 | 0,512091 | 0,1377 | -10,67 | -6,15 | -5,78 |
| LG-AM-09 | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 5,62 | 24,04 | 0,512127 | 0,1413 | -9,97 | -5,73 | -5,37 |
| LG-AM-10 | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 8,28 | 36,41 | 0,512109 | 0,1374 | -10,32 | -5,78 | -5,40 |
| LG-AM-11 | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 1,58 | 6,84 | 0,512115 | 0,1397 | -10,20 | -5,84 | -5,47 |
| LG-AM-03A | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 5,14 | 22,82 | 0,512108 | 0,1361 | -10,34 | -5,70 | -5,31 |
| LG-AM-03B | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 9,43 | 41,86 | 0,512117 | 0,1362 | -10,16 | -5,53 | -5,14 |
| LG-AM-02 | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 3,53 | 15,80 | 0,512110 | 0,1349 | -10,30 | -5,57 | -5,17 |
| LG-AM-01 | Carb.fluorapatita | 0,60 | 0,65 | 5,32 | 23,02 | 0,512132 | 0,1397 | -9,87 | -5,51 | -5,14 |
| IL-39 (10,67) | Carfap 150- 200# | 0,60 | 0,65 | 1,03 | 4,87 | 0,512070 | 0,1281 | -11,08 | -5,83 | -5,39 |

Tabela 6.4– Dados de Sm/Nd dos depósitos de Rocinha e Lagamar (MG) e Irecê (Ba).

Buscando resultados com menor erro, fez-se uma seleção das amostras do depósito de Irecê onde foram analisadas duas amostras, uma retirada manualmente e sem ataque com a solução de Silverman (SPS – 1349), e outra tratada com a solução, numa fração < 200 mesh (SPS – 1346). Com essas duas amostras obteve-se uma idade para a fonte dos fosforitos de Irecê de $977,6 \pm 6,3$ Ma, como mostra o gráfico da figura 6.7. Utilizando-se todas as frações analisadas da mesma amostra (IL-39 (10,67)) o erro obtido para a idade é discrepante (103 Ma).

Utilizando-se todo o conjunto de dados obtidos para Rocinha e Lagamar, o fator de regressão para as isócronas obtidas não foram satisfatórios. Com base nisto, algumas amostras foram excluídas, visando obter um melhor alinhamento da isócrona, no conjunto dos dois depósitos. A figura 6.8 mostra o gráfico com o cálculo da idade de 1160 ± 200 Ma, para seis amostras do depósito de Rocinha, e a figura 6.9 mostra um gráfico com nove amostras dos dois depósitos, apresentando uma idade de 967 ± 93 Ma. . Essas isócronas provavelmente não refletem a idade real de formação dos fosforitos, uma vez que não se coadunam com os resultados obtidos com uso de todas as demais ferramentas.

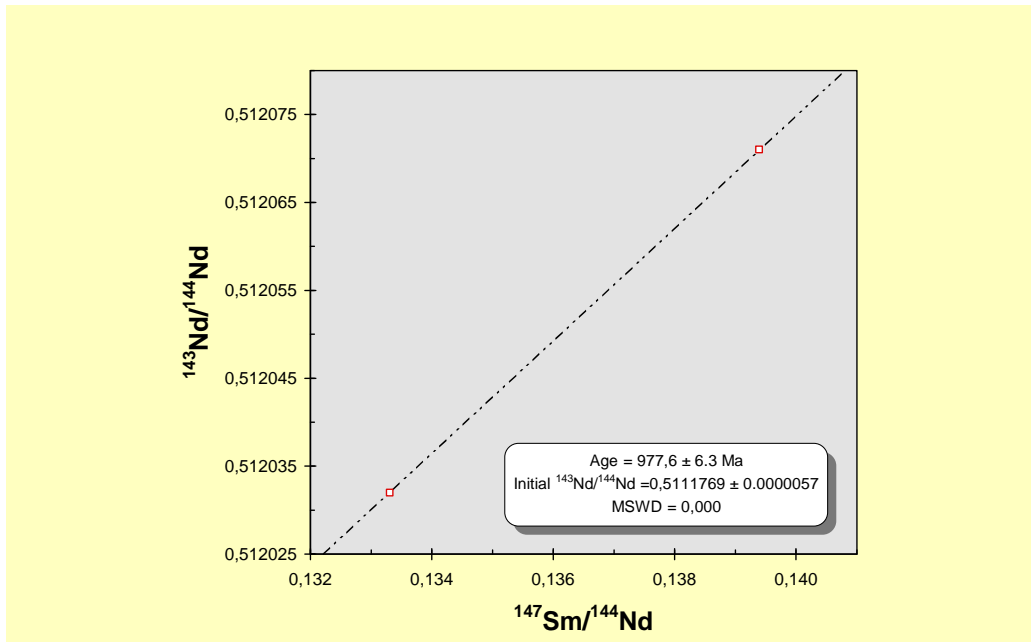


Figura 6.7 – Isócrona utilizando dois pontos da amostra IL-39 (10,67) – SPS 1346 (<200#) e SPS 1349 (rocha total sem utilização da solução de Silverman).

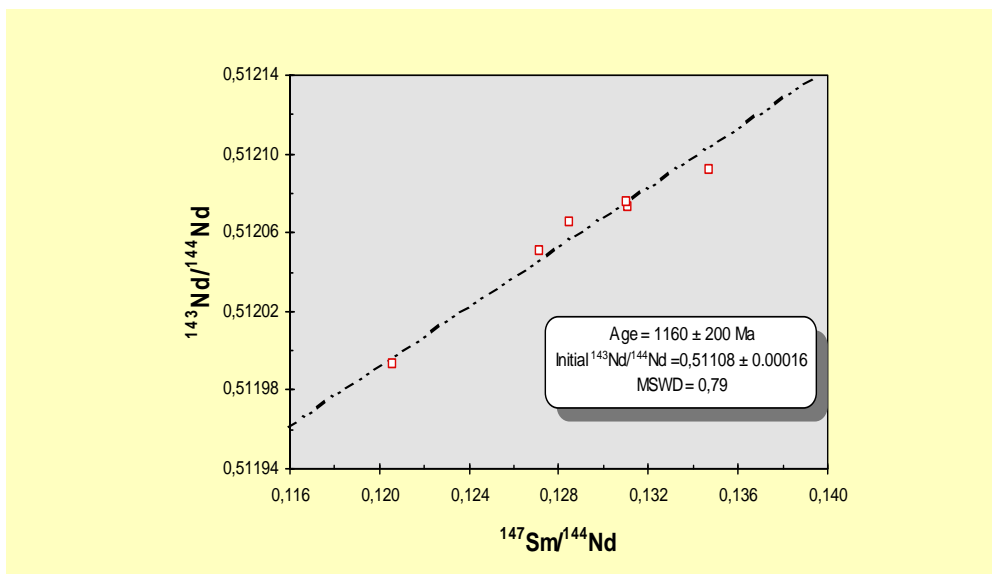


Figura 6.8 - Gráfico e idade obtidos com as amostras de carbonato-fluorapatita do depósito de Rocinha (RO-AM-20A, RO-AM-20B, RO-AM-23, RO-AM-30, RO-AM-32, RO-AM-33).

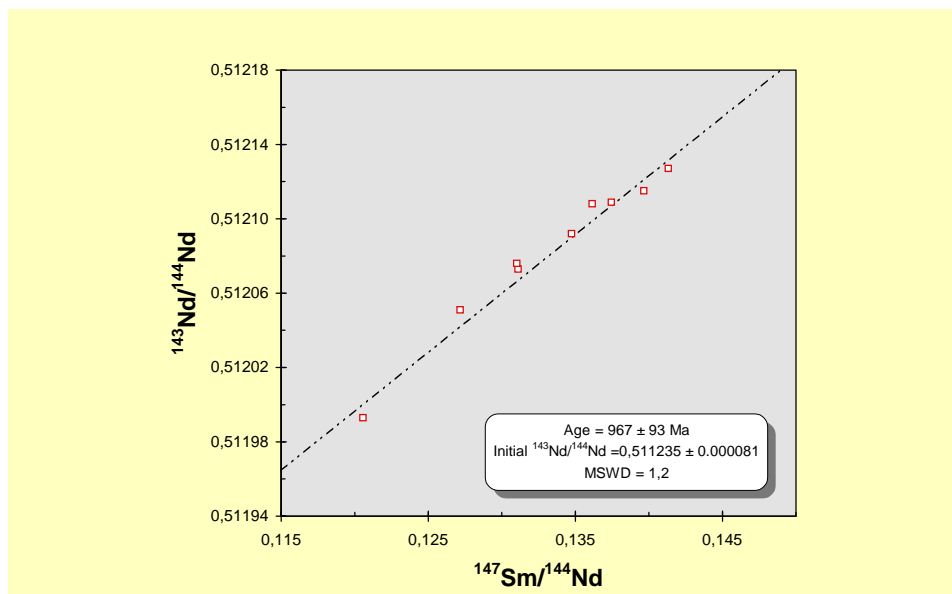


Figura 6.9 - Modelo obtido utilizando amostras de carbonato-fluorapatita dos depósitos de Rocinha e Lagamar em conjunto (LG-AM-09, LG-AM-10, LG-AM-11, LG-AM-03A, RO-AM-20A, RO-AM-20B, RO-AM-30, RO-AM-32, RO-AM-33).

Por outro lado, o uso da composição isotópica de Nd poderia trazer informações valiosas, de acordo com vários pesquisadores (Shaw e Wasserburg, 1985; Derry e Jacobsen, 1988; Kolodny e Luz, 1992; Shields et al., 2000; Halverson et al., 2010, dentre outros). O valor medido no carbonato flúor-apatita poderia indicar uma média da composição das fontes. A composição da água do mar em Nd refletiria, assim, ambientes tectônicos diversos, que poderiam estar contribuindo com maior ou menor proporção com relação às fontes (provenientes de áreas continentais ou do manto). Entretanto, diferentemente do Sr, o tempo de residência do Nd na água do mar é muito curto, o que vai resultar em diferentes composições para cada região. Dado essa heterogeneidade, nos oceanos atuais a variação da composição de Nd é usada apenas para traçar as mudanças do regime de circulação oceânica.

Contudo, conforme salientado por Shaw e Wasserburg (1985), no passado geológico (por ex., durante a existência do Pangea), havia apenas um único oceano, de tal modo que a composição isotópica de Nd da água do mar pode ter sido relativamente uniforme. Dessa forma, na opinião dos autores seria possível estabelecer uma curva de evolução da composição isotópica de Nd ao longo do tempo geológico. Posteriormente, Derry e Jacobsen (1988), Jiedong et al. (1997) e, mais recentemente, Halverson et al. (2010) propuseram também curvas de evolução a partir de novos dados. A variação composicional do Nd é sempre expressa em $\epsilon\text{Nd}(T)$.

As figuras 6.10 e 6.11 mostram as versões de dois dos autores acima sobre a evolução do Nd da água do mar ao longo do tempo geológico. Sobre elas foram lançados os dados obtidos nas amostras de carbonato-fluorapatita de Irecê, Rocinha e Lagamar. Para uma idade presumida de 650 Ma, o valor de ϵ_{Nd} de Irecê varia de -5,17 a -6,60; nas amostras de Rocinha a variação é de -4,72 a -6,71 (não foi considerada a amostra RO-AM-29) e as de Lagamar de -5,14 a -5,47. Esses valores são compatíveis com outras medidas em fosforitos em outros sedimentos químicos, cujas idades são bem conhecidas (em torno de 650 Ma.).

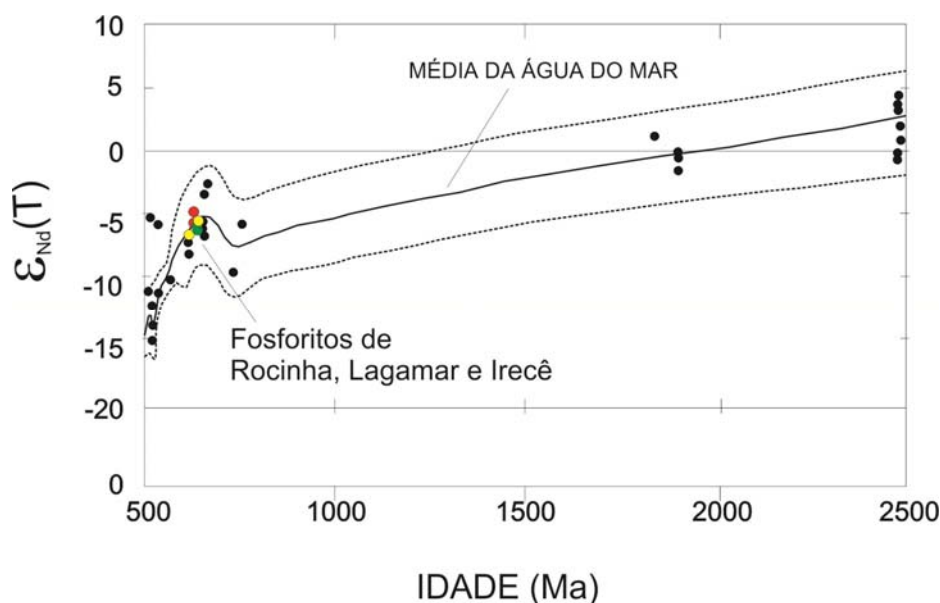


Figura 6.10 - Variações isotópicas de Nd em sedimentos químicos. Curva sólida = banda média estimada. Incerteza na idade estratigráfica e ≤ 50 Ma, exceto para Urucum (650 ± 150 Ma) e Gunflint (1900 ± 200 Ma). Fonte de dados: Jacobsen e Pimental-Klose (1988a;b), Keto e Jacobsen (1987) e Shaw e Wasserburg (1985). Modificado de Derry e Jacobsen (1988).

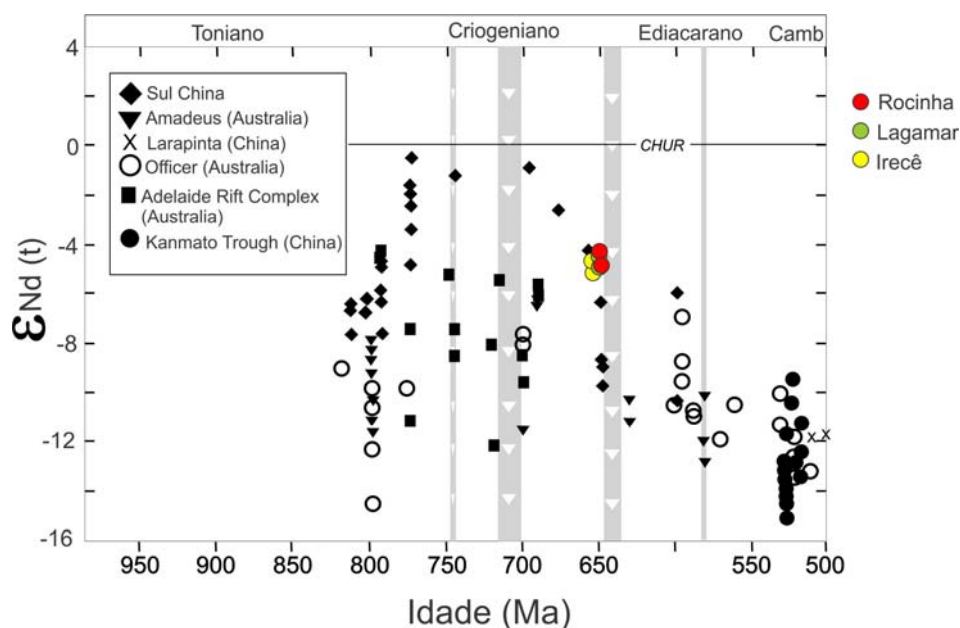


Figura 6.11 – Dados de Nd (t) versus tempo em rochas sedimentares de granulação fina na Austrália e China Meridional e em carbonato-fluorapatita dos depósitos de fosforito de Rocinha e Lagamar (MG) e Irecê (Ba). Dados dos depósitos da Austrália e China compilados por Halverson et al. 2010.

Para a utilização deste método, relativamente pouco usado em apatitas, utilizou-se uma amostra do depósito de Lagamar (LG-AM 11). Nesta amostra foram feitos testes com vários lixiviados.

As razões isotópicas obtidas mostraram-se bastante radiogênicas (Tabela 6.5), com valores para $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 24.9 e 40.5 e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 16.04 e 16.98. Em contrapartida, as razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ não se mostraram radiogênicas, fornecendo valores entre 37.9 e 38.4. Considerando os dados obtidos nos quatro lixiviados é possível observar que as razões se tornam mais radiogênicas do primeiro para o segundo lixiviado, mas decrescem no terceiro lixiviado, atingindo os valores mais baixos no último (R- resíduo). Os erros analíticos foram mais baixos que aqueles obtidos durante o primeiro experimento. Em um diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figura 6.12) estas razões mostraram-se alinhadas sugerindo que o sistema isotópico não sofreu forte distúrbio após seu fechamento.

Durante o terceiro teste a mesma amostra [LGAM-11(E3)] foi submetida a quatro lixiviações, de forma similar ao experimento anterior. A única modificação foi na normalidade do reagente empregado no segundo lixiviado, que passou de HBr 1.0N para 1.5N. Os tempos de ataque e todas as demais condições permaneceram as mesmas. As composições isotópicas obtidas (Tabela 6.5) foram ligeiramente menos radiogênicas se comparadas às do experimento E2. Mostraram um aumento nas razões do primeiro em direção ao terceiro lixiviado, sendo que no último (R) os valores decresceram. As razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variaram de 24.4 a 36.2, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de 15.98 a 16.75 e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de 37.8 a 38.3. Quando lançadas no diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figura 6.13), estas razões seguem o mesmo *trend* definido pelos resultados do experimento anterior. Contudo, observa-se que o ponto definido pelas razões obtidas no resíduo (L4 = R) se afasta da reta definida pelos demais dados.

O quarto experimento também realizado com a mesma amostra [LGAM-11(E4)] foi feito seguindo o mesmo procedimento seguido no segundo teste, com o objetivo de observar se o comportamento das composições isotópicas se mantinha constante. As razões obtidas (Tabela 6.5) mostraram o mesmo padrão observado no segundo teste, com exceção do primeiro lixiviado que apresentou problemas durante a análise espectrométrica, não sendo possível medir suas razões. Os demais lixiviados mostraram razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 20.2 e 39.5, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de 15.70 a 16.93 e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de 38.0 a 38.5. Em um diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ estas razões seguem o mesmo alinhamento definido pelos demais resultados.

Os resultados obtidos durante estes experimentos permitem concluir que cerca de 96 % da amostra foi dissolvida durante os três primeiros ataques químicos (L1 a L3). O último ataque dissolveu o resíduo da amostra (apenas 3 - 4% do total) que, por vezes (E2 e E3) não se alinhou perfeitamente à reta definida pelos demais dados. Isto poderia ser resultante de inclusões microscópicas contidas no resíduo da amostra que não necessariamente estavam em equilíbrio com a fase mineral principal.

Considerando as composições isotópicas obtidas nos três experimentos realizados com a amostra LGAM-11 é possível obter uma idade de 681 ± 130 Ma (Figura 6.13). No entanto, se as composições determinadas no resíduo L4 não forem consideradas, uma idade de 690 ± 74 Ma pode ser obtida (Figura 6.13).

Apesar do elevado valor do MSWD (=13), acredita-se que a idade Pb-Pb aqui determinada de 690 ± 74 Ma represente uma idade próxima da deposição dos fosforitos, de forma coerente com o que tem sido obtido através de outros métodos utilizados.

| AMOSTRA | 206/204 N | Erro | 207/204 N | Erro | 208/204 N | Erro |
|-----------------------|------------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| LGAM-11 E2 SPB 327-L1 | 24,857 | 0,035 | 16,039 | 0,034 | 38,312 | 0,037 |
| LGAM-11 E2 SPB 327-L2 | 40,448 | 0,029 | 16,981 | 0,028 | 38,375 | 0,030 |
| LGAM-11 E2 SPB 327-L3 | 26,077 | 0,101 | 16,079 | 0,089 | 37,877 | 0,105 |
| LGAM-11 E2 SPB 327-L4 | 23,281 | 0,206 | 15,964 | 0,204 | 38,035 | 0,210 |
| | | | | | | |
| LGAM-11 E3 SPB 327-L1 | 24,357 | 0,051 | 15,98 | 0,051 | 38,236 | 0,053 |
| LGAM-11 E3 SPB 327-L2 | 34,217 | 0,029 | 16,616 | 0,029 | 38,149 | 0,032 |
| LGAM-11 E3 SPB 327-L3 | 36,200 | 0,017 | 16,745 | 0,016 | 38,310 | 0,019 |
| LGAM-11 E3 SPB 327-L4 | 31,886 | 0,171 | 16,364 | 0,222 | 37,822 | 0,232 |
| | | | | | | |
| LGAM-11 E4 SPB 327-L1 | s/ emissão | | | | | |
| LGAM-11 E4 SPB 327-L2 | 39,504 | 0,014 | 16,928 | 0,014 | 38,384 | 0,013 |
| LGAM-11 E4 SPB 327-L3 | 30,043 | 0,060 | 16,335 | 0,059 | 38,019 | 0,063 |
| LGAM-11 E4 SPB 327-L4 | 20,170 | 0,090 | 15,701 | 0,091 | 38,450 | 0,093 |

Tabela 6.5 – Dados isotópicos de Pb para amostra de Lagamar (LGAM.-11).

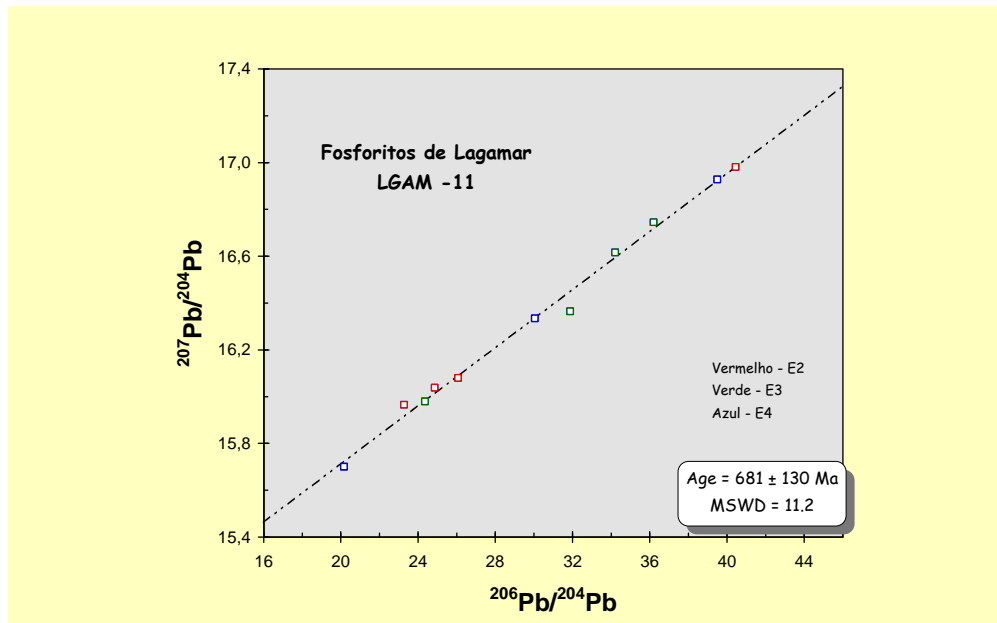


Figura 6.12 - Diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para os lixiviados da amostra LG-AM-11.

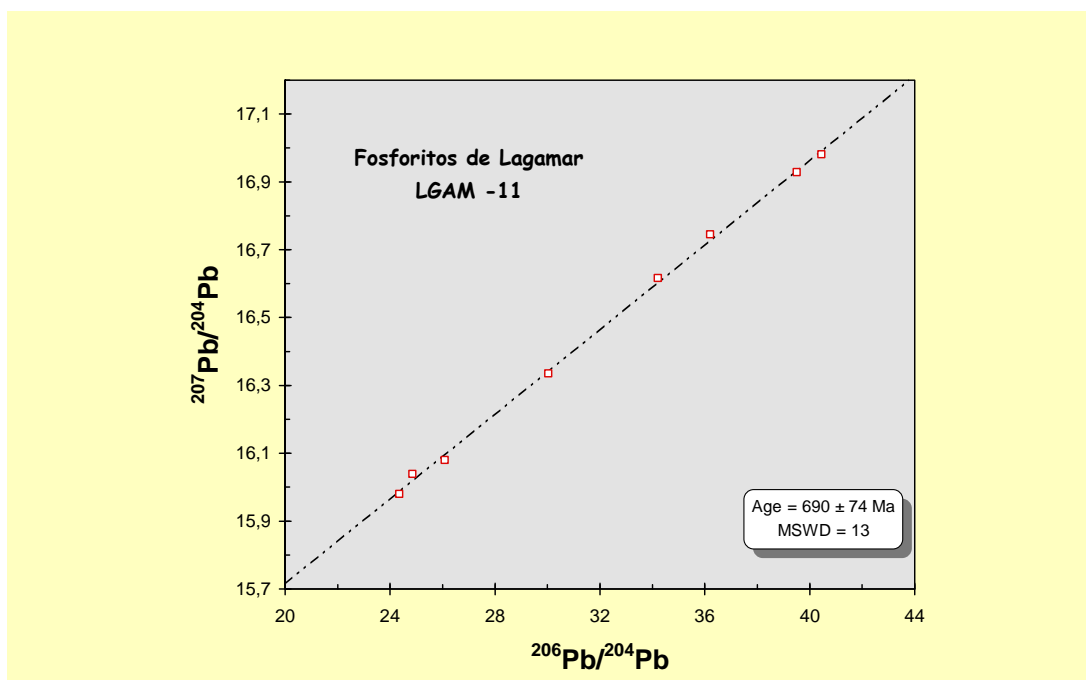


Figura 6.13 - Diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para os lixiviados da amostra LG-AM-11, sem o resíduo L4

Elementos de Terras-Raras (ETR)

Foi analisado um total de quatro amostras de carbonato-fluorapatita, sendo duas do depósito de Irecê e duas do depósito de Lagamar. Os resultados obtidos vêm apresentados na Tabela 6.6. A Figura 6.14 mostra os padrões obtidos para as amostras analisadas.

Tabela 6.6 – Análises de ETR para amostras de Irecê (CB e IL) e de Lagamar (LG).

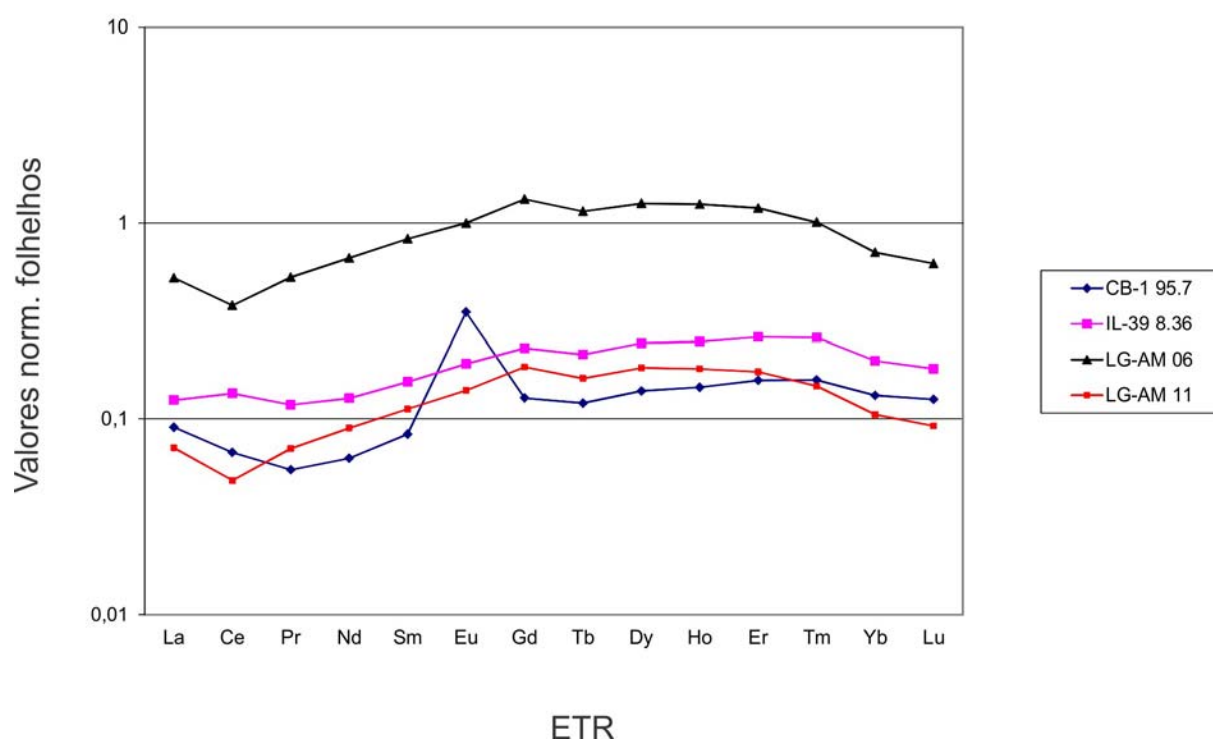


Figura 6.14 – Distribuição dos ETR normalizado para os folhelhos (NASC) para duas amostras de carbonato-fluorapatita do fosforito de Irecê (CB e IL) e duas do fosforito de Lagamar (LG-AM)

Os resultados mostram diferenças significativas entre os padrões obtidos nas amostras de Lagamar e de Irecê.

Os padrões das amostras de Lagamar (LG-AM 06 e LG-AM 07) mostram muita similaridade entre si, ou seja: i) Marcante depressão de Ce (anomalias negativas); ii) Discreto, porem bem perceptível enriquecimento dos valores de ETRs médios (MREE) conjugado com empobrecimento de ETRs pesados (HREE), dando uma forma típica de “chapéu” ao padrão obtido. Anomalia negativa de Ce (Ce_{anom}) parece estar relacionada a um decréscimo de solubilidade que acompanha a oxidação de Ce(III) para Ce(IV) (Shields & Stille, 2001). Segundo os mesmos autores e outros pesquisadores, a magnitude da depressão parece estar associada não somente ao potencial de oxidação, mas também à atividade microbiana que

funciona como um catalisador da oxidação. Por outro lado, o padrão tipo “chapéu” destoa do padrão da água do mar observada desde o Mesozóico, que mostra enriquecimento em HREE. Alguns autores (por ex. Wright et al, 1987) relacionam o empobrecimento em HREE de apatitas biogênicas pós-Mesozóicas ao fato de que raramente este mineral ao se formar retém a composição original da água do mar, devido a transformações durante a diagênese. De acordo com Ilyin (1998), quase todos os fosforitos pré-Mesozóicos, incluindo-se aí os de idade Neoproterozóico, mostram pronunciadas anomalias negativas de Ce e são empobrecidos em HREE.

As amostras do fosforito de Lagamar analisadas apresentam anomalias de Ce, calculadas segundo a fórmula proposta por Elderfield & Greaves (1982) que considera a depressão de Ce em relação aos elementos vizinhos La e Pr ou Nd, onde **n** representa o valor do elemento obtido em **ppm** e normalizado para o folhelho (NASC):

$$Ce_{anom} = \text{Log} [3Ce_n / (2La_n + Nd_n)]$$

Os valores calculados de Ce_{anom} para as amostras LG-AM 06 e LG-AM 07 foram, respectivamente, -0,178 e -0,205. De acordo com Wright et al (1987) a partir do estudo de mais de 200 amostras datadas do Neoproterozóico superior ao Recente, o limite entre as condições óxicas e anóxicas apresenta $Ce_{anom} = -0.1$. As amostras do fosforito de Lagamar mostram valores maiores, o que pode levar à interpretação de que se formaram em ambiente subóxico a anóxico. Além disso a amostra LG-AM 06, conforme comentado em item anterior mostra um elevado valor de $\delta^{34}S$ (= 64,6 ‰ V-CDT), confirmando a interpretação de um ambiente redutor. Assim, os fosforitos teriam se formado em águas marinhas relativamente profundas, o que é comprovado pela sua associação com meta-argilitos com laminações plano-paralelas.

As amostras de Irecê apresentam padrões distintos e não mostram anomalias negativas de Ce. A amostra IL 39 (8.36) mostra um padrão relativamente plano, onde não existem grandes variações nos valores de ETR e a amostra CB-1 (95.7) apresenta uma leve depressão dos valores dos elementos leves (LREE), além de uma acentuada anomalia positiva de Eu. O primeiro padrão observado é típico dos fosforitos formados em ambientes muito rasos, próximos à costa, como aqueles do Peru e do sul da África, com forte influência de sedimentos continentais (Shields & Stille, 2001). Anomalia positiva de Eu, como observada na amostra CB-1 (95.7) pode ser um indício de influência de fluidos hidrotermais redutores (Olivarez & Owen, 1991) ou da presença de minerais ricos em feldspato (plagioclásio), onde Sr^{2+} tende a ser substituído por Eu^{2+} , devido à semelhança dos raios iônicos (Shields & Stille, 2001). Em ambos os casos, portanto, os padrões das amostras de Irecê sugerem um ambiente mais raso de formação dos fosforitos, o que é

confirmado pelas observações de campo: associação direta com estromatólitos colunares hospedados em dolarenitos com estruturas de corrente e marcas de onda, dentre outras.

CAPÍTULO 7
CONCLUSÕES

Com base nos dados apresentados e discutidos nos capítulos anteriores, as principais conclusões do trabalho realizado podem ser assim resumidas:

1. ORIGEM DOS FOSFORITOS (FOSFOGÊNESE)

Os fosforitos de Lagamar, Rocinha e Irecê formaram-se em ambientes subóxico a anóxico. Esta interpretação é sugerida pelos valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$ em diversas amostras dos três depósitos e fortemente positivos de $\delta^{34}\text{S}$ em três amostras, duas de Irecê e uma de Lagamar (Tabela 6.2), sendo que esta última muito mais elevada (+ 64,6 ‰ V-CDT). Por outro lado, considerando a natureza e as estruturas sedimentares associadas aos depósitos estudados, os fosforitos de Irecê teriam se formado em águas marinhas mais rasas, com maior influência de áreas continentais. Os padrões de ETR obtidos para os depósitos de Lagamar e de Irecê corroboram esta hipótese (Figura 6.14).

As observações acima se coadunam com os ambientes tectônicos em que se formaram as bacias sedimentares do Grupo Una e do Grupo Vazante. Enquanto a Bacia (ou sub-bacia) de Irecê desenvolveu-se sobre a área cratônica, fazendo parte de uma extensa bacia epicontinental (rasa e com baixíssima declividade) predominantemente carbonática, os sedimentos que se acumularam para formar as sucessões que foram denominadas de Grupo Vazante por Dardenne et al. (2000) depositaram-se numa bacia marginal (margem-passiva), mais profunda. A parte basal do Grupo Vazante (abaixo da falha de Lagamar) constituída pela Formação Rocinha (que abriga os fosforitos), é predominantemente formada por metassedimentos argilosos (ardósias e metassiltitos) com laminação plano-paralela.

O modelo da fosfogênese precambriana que vem sendo amplamente discutido durante a última década (por ex., Papineau, 2010 e Nelson et al., 2010, dentre outros) aplica-se plenamente aos depósitos estudados, ou seja:

- i) A fonte do P, assim como do Fe seriam as áreas continentais expostas ao intemperismo (Figura 7.1a) (Papineau, 2010; Nelson et al, 2010).

As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ medidas nas amostras de CFA e/ou de micrita associada, melhor preservadas, provenientes de Lagamar, Rocinha e Irecê refletem isso, porque mostram assinaturas isotópicas compatíveis com a composição da água do mar no final do Neoproterozóico. A presença de vermiculita (silicato de Fe, Mg e Al) associada às encaixantes dos fosforitos de Lagamar e Rocinha (Figura 7.2) e de óxido de ferro associado à Unidade B1, encaixante do fosforito de Irecê, favorecem a aplicação desse modelo aos depósitos estudados.

- ii) O PO_4 é levado para o mar juntamente com o Fe, formando complexos de oxi (hidróxidos) de Fe com PO_4 . Em mares estratificados, como ocorria no Proterozóico, ao atingirem as zonas subóxia e anóxica esses complexos seriam reduzidos pela ação de micro-organismos, liberando o P que irá se combinar com F e CO_2 da água do mar para formar o carbonato-fluorapatita (Figura 7.1b). Nas zonas mais rasas onde se desenvolvem as colônias estromatólíticas, estas são responsáveis pela produção de um ambiente subóxico propício à redução e liberação do P (Nelson et al., 2010).

A associação do CFA com estromatólitos colunares em Irecê e com metassedimentos ricos em matéria orgânica em Rocinha e Lagamar, além dos valores fortemente positivos de $\delta^{34}\text{S}$ e negativos de $\delta^{13}\text{C}$ corroboram essa hipótese.

Na Figura 7.1A foram lançados os locais mais prováveis onde teriam se formado os fosforitos estudados, a partir do modelo de fosfogênese precambriana proposto por Nelson et al (2010). A Figura 7.1B complementa o modelo proposto pelos autores.

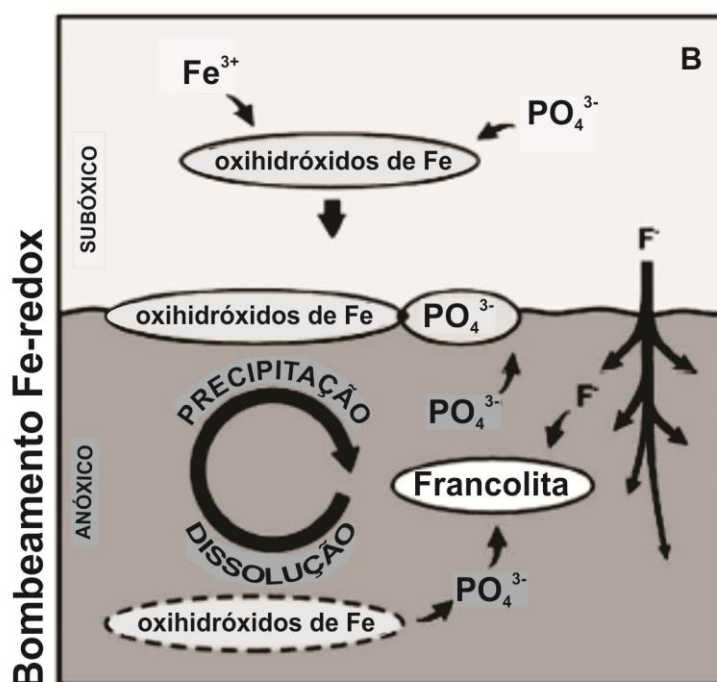
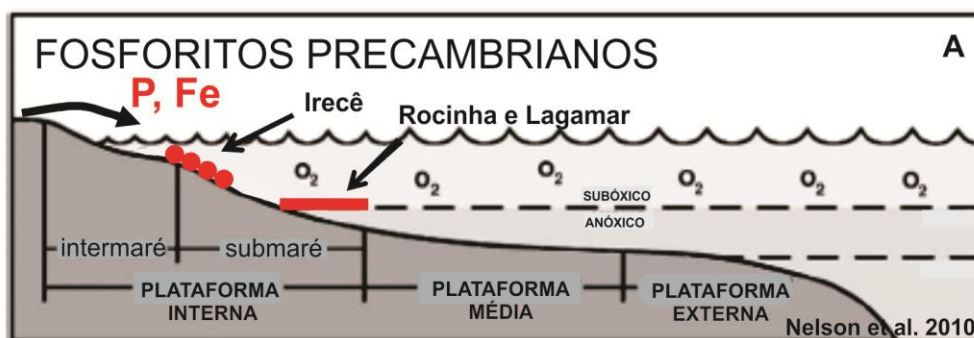


Figura 7.1 – **A)** Extensão da fosfogênese resultante do bombeamento Fe-redox nas plataformas do Pré-Cambriano e localização possível dos depósitos de fosforito estudados, segundo o modelo de Nelson et al. (2010) **B)** No modelo proposto pelos autores os oxi-hidróxidos de Fe são levados para a zona abaixo do limite Fe-redox, liberando PO_4^{3-} , que passa a fazer parte da composição da água intersticial (inter-poros). A combinação com o carbonato e o flúor da água do mar dará origem à francolita.

2. IDADES

Na ausência de fósseis guias e de atividade ígnea relacionada à evolução das bacias sedimentares onde se situam os fosforitos estudados, a idade precisa da sedimentação ou da formação dos fosforitos constitui um problema ainda não resolvido. Contudo, os resultados obtidos a partir da maioria das ferramentas isotópicas utilizadas nas amostras de CFA de Lagamar, Rocinha e Irecê, consistentemente conduzem a idades condizentes com o que se conhece hoje a respeito da evolução dessas bacias.

As amostras que foram analisadas para determinar a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são quase todas provenientes de furos de sondagem e são comprovadamente bem preservadas ($\text{Sr} > 1000\text{ppm}$ e $\text{Mn}/\text{Sr} < 0,56$). Os resultados obtidos estão dentro de uma faixa de valores que, quando colocados na curva mais recentemente compilada e atualizada da evolução da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar ao longo do Neoproterozóico (Halverson et al., 2010) indicam idades em torno de 630 Ma. Os dados de $\delta^{13}\text{C}$ mostram-se também num intervalo entre 600 e 650 Ma quando lançados sobre a curva de evolução dessa relação isotópica durante o Neoproterozóico. As amostras analisadas para $\delta^{34}\text{S}$ forneceram, igualmente, valores positivos muito elevados, compatíveis com uma idade em torno de 600 Ma.

A idade sugerida pelos dados isotópicos situa os eventos fosfogênicos estudados no final do Criogeniano. Contudo, dados obtidos por Misi & Veizer (1998) em amostras de calcita cedo-diagenéticas e bem preservadas da unidade estratigraficamente acima (Unidade A1), com razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.70745 e 0.70746 (amostras VML 8bc e JC-54) podem sugerir, a partir da curva de Halverson et al. (2010), uma idade próxima a 700 Ma. Deve-se levar em conta que todos os resultados das análises de CFA de Irecê ($>0,71070$) indicaram uma forte contribuição continental e a única amostra bem preservada (IR AM 11), considerada para lançamento na curva de Halverson et al. (2010) foi de micrita associada, com valor de 0,070752. Com relação aos fosforitos de Lagamar e Rocinha, o menor valor encontrado, obtido em amostra comprovadamente bem preservada de CFA (RO F70-70.6) foi de 0,70760, o que situa a idade em torno de 630 Ma.

Considerando o que foi dito acima, Irecê poderia representar um evento anterior ao de Lagamar e Rocinha. Os eventos fosfogênicos estudados estariam, portanto situados entre o Criogeniano médio (700 Ma) e superior (630 Ma).

3. RELAÇÃO DA FOSFOGÊNESE COM EVENTOS GLACIAIS

Vários pesquisadores têm demonstrado que o Neoproterozóico é caracterizado por eventos glaciais de natureza global. Pelo menos três eventos glaciais têm sido consensualmente considerados durante o Neoproterozóico: i) *Sturtiano* (entre 750 e 700 Ma); ii) *Marionano* (entre 650 e 600 Ma) e iii) *Gaskiers* (entre 550 e 500 Ma). Esses eventos estão bem representados em todas as áreas continentais hoje existentes, pela presença de sinais de glaciações importantes, que teriam ocorrido em toda a Terra afetando inclusive as regiões equatoriais (“Snowball Earth”, Hoffman & Schrag, 2002). Os dados sobre a duração desses períodos glaciais permanecem controvertidos e o início e o término de cada um deles em termos globais podem ter um caráter diacrônico e com múltiplos episódios de curta duração (Zhang et al., 2008).

Ao final de cada evento glacial, em consequência do degelo, grandes extensões de áreas continentais são expostas ao intemperismo, o que constitui uma situação ideal para a fosfogênese, uma vez que P e Fe são lixiviados das áreas continentais e transportados para os oceanos. Assim, poderíamos ter diversos eventos de fosfogênese durante o Neoproterozóico, alguns mais importantes e outros menos em termos de volume de rocha fosfática (fosforito) formada. Assim, a relação da fosfogênese com eventos pós-glaciais tem sido proposta por vários pesquisadores (ver Papineau, 2010).

Evidência direta de evento glacial, tal como a presença de diamictitos (glaciogênicos) não foi observada na Unidade B1, em Irecê. Os diamictitos glacio-marinhos da Formação Bebedouro, cerca de 150m abaixo, correlacionam-se àqueles da Formação Jequitaí, do Grupo Bambuí, que foram datados em 740 ± 22 Ma (Pb-Pb isocrônico, Babinski et al., 2007). Os diamictitos da Formação Bebedouro estão separados dos dolarenitos da Unidade B1, acima, por uma sucessão de calcilitos laminados (ritmitos da Unidade B). Entretanto, duas evidências indiretas devem ser consideradas, as quais podem indicar a existência de um discreto evento glacial na base de Unidade B1: i) Valores fortemente negativos de $\delta^{13}\text{C}$ constatados por Misi & Kyle (1994a) em amostras de cimento calcítico e dolomítico, cedo-diagenético, da Unidade B1; ii) Presença de estruturas de precipitados de aragonita, comumente desenvolvidas em águas marinhas muito frias (Figura 7.2) observada em afloramentos da Unidade B1 próximo à cidade de Nova América (Misi, A., comunicação verbal).



Figura. 7.2 – Possíveis precipitados de aragonita (pseudomorfos) nos dolomitos da Unidade B1, Irecê.

Com relação aos fosforitos de Lagamar e Rocinha, que foram incluídos por Dardenne & Freitas-Silva (1999) na Formação Rocinha, do Grupo Vazante, até recentemente a situação era semelhante. Os diamictitos da Formação Santo Antonio do Bonito, na base dessa Formação, está a alguns poucos quilômetros abaixo dos depósitos de fosforito e não teria relação com os mesmos. No entanto, mapeamento recente concluído pela equipe da CPRM de Belo Horizonte, coordenada pelo Geólogo Julio Pinho mostrou a existência de diamictitos glaciogênicos em posição estratigráfica pouco abaixo do nível de fosforitos (Pinho, J.M., comunicação verbal).

Considerando as observações acima, parece haver relação entre a formação dos fosforitos estudados e eventos glaciais, embora essa conclusão demande mais estudos. A julgar pelos dados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $\delta^{13}\text{C}$ e pelas idades interpretadas, poderíamos sugerir que o fosforito de Irecê está relacionado ao final da glaciação Sturtiana enquanto os fosforitos de Rocinha e Lagamar relacionam-se à glaciação Marinoana.

4. ESTRATIGRAFIA E CORRELAÇÕES

A partir das recentes datações Re-Os de folhelhos orgânicos (Kaufman et al., 2007, Azmy et al., 2008) da Formação Serra do Garrote e da Formação Morro do Calcário, em combinação com os dados aqui apresentados, está claro porque foi necessário o estabelecimento de uma nova organização estratigráfica, já colocada em discussão (Misi et al, 2010 a, b e Misi et al., 2011) (ver Figuras 2.7 e 2.8).

A Figura 7.3 A mostra uma seção geológica passando pela falha de Lagamar elaborada por Dardenne & Freitas-Silva (1999), e a Figura 7.3 B mostra a mesma seção modificada a partir dos dados apresentados e discutidos neste trabalho.

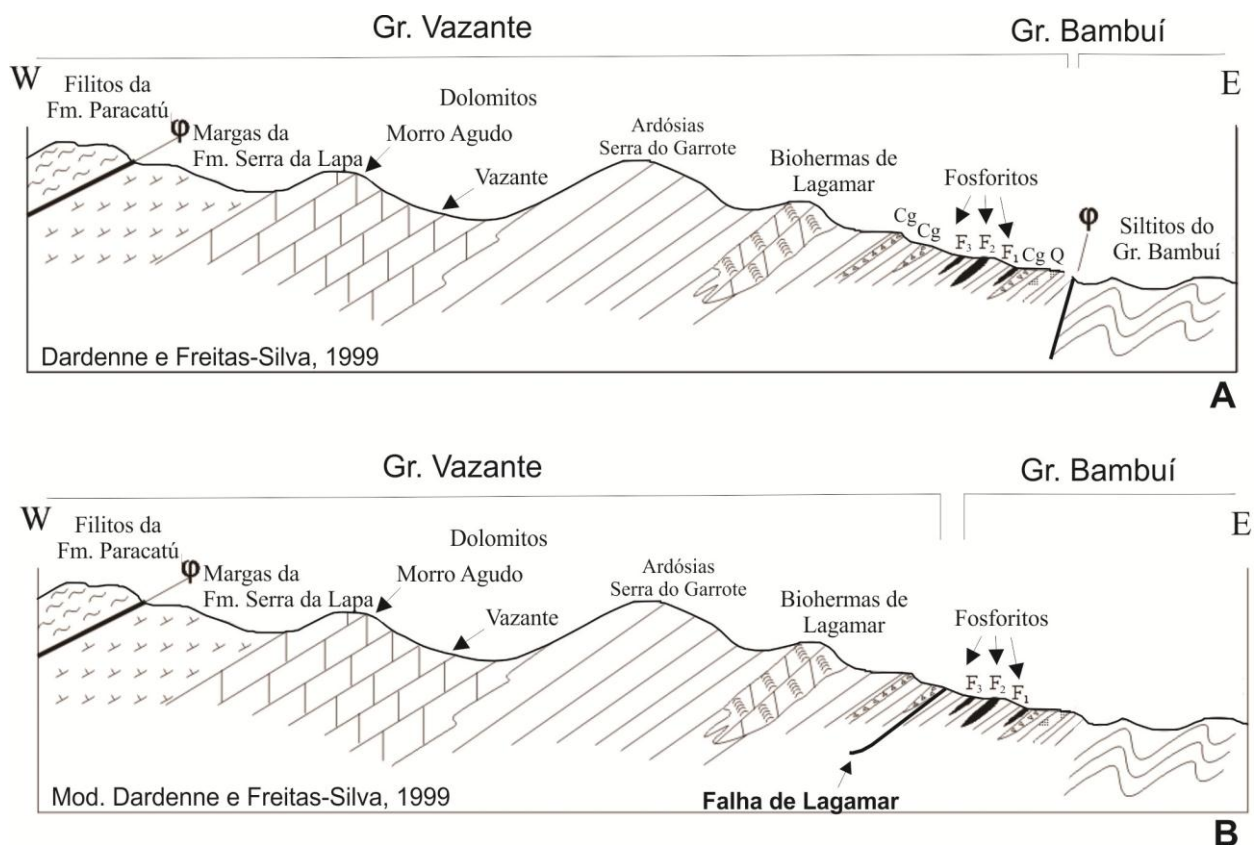


Figura 7.3 – **A**) Seção geológica do Grupo Vazante passando pela Falha de Lagamar, proposta por Dardenne & Freitas-Silva, (1999) e **B**) Seção modificada, com base em dados geocronológicos e verificações de campo.

Os resultados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos fosforitos de Lagamar e Rocinha, assim como os outros dados aqui relatados decorrentes desta pesquisa, foram fundamentais para a formulação da nova organização estratigráfica proposta para o Grupo Vazante.

As correlações entre os diversos eventos fosfogénéticos ocorridos durante o Neoproterozóico são de fundamental importância do ponto de vista aplicado, uma vez que, como discutido antes, esses eventos são episódicos e alguns podem ser mais importantes do que outros. A Figura 4.2 mostra a posição estratigráfica onde ocorrem depósitos de fosforito nas bacias neoproterozóicas do Cráton São Francisco. Esta proposta de correlação foi feita preliminarmente por Sanches et al. (2007), quando não se dispunha ainda de todos os resultados da pesquisa sobre os fosforitos de Rocinha e de Lagamar. Em vista dos resultados apresentados e discutidos acima uma nova proposta foi posta em discussão (Figura 7.4). A possível correlação dos fosforitos de Rocinha e Lagamar com os fosforitos de Cedro do Abaeté, que ocorrem na Formação Serra da Saudade (Lima et al., 2007) deve ser considerada, mas requer mais trabalhos de campo e de laboratório.

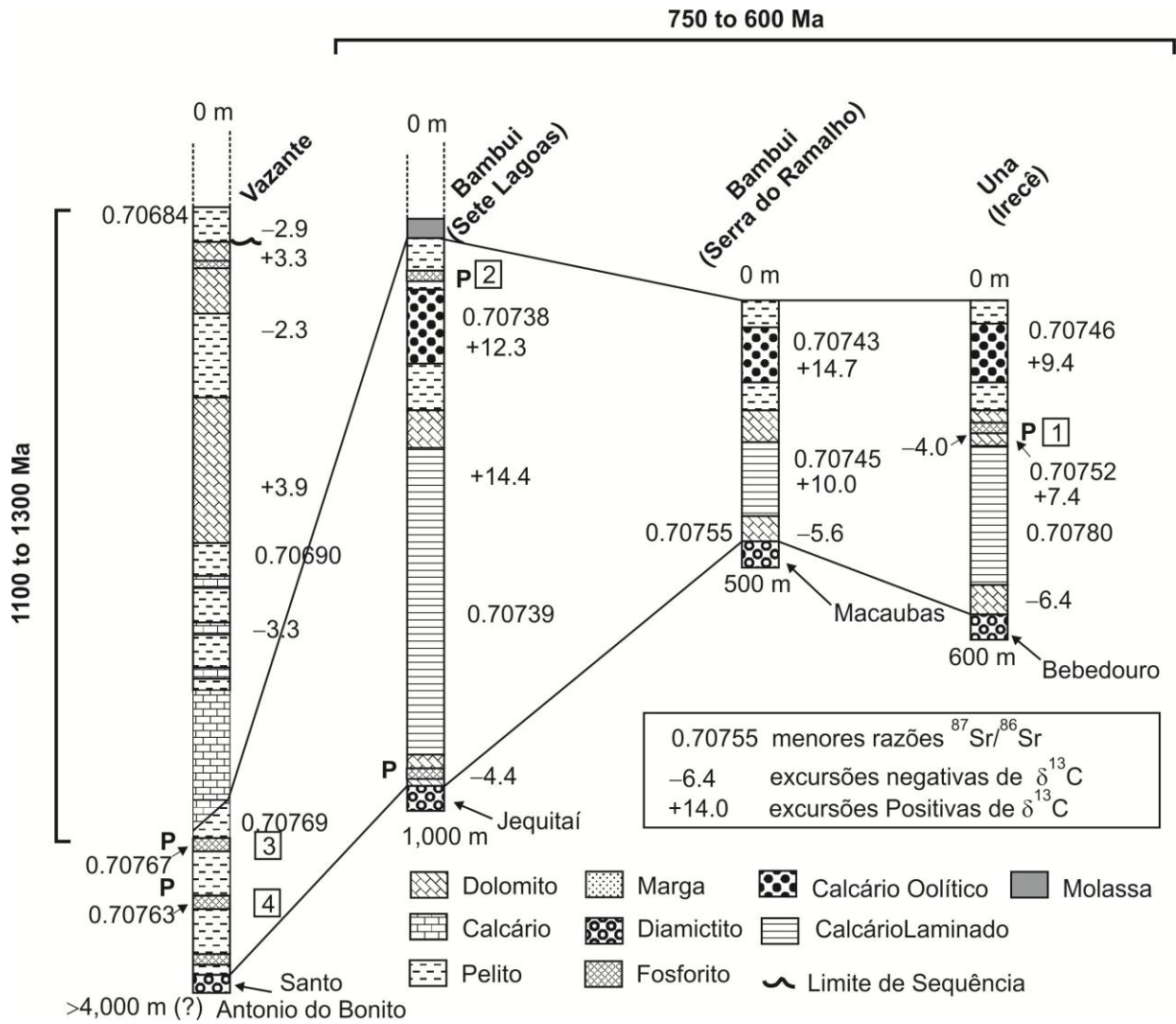


Figura 7.4 – Correlação entre as seqüências neoproterozóicas do Cráton do São Francisco e os depósitos de fosforito. 1- Irecê; 2- Cedro do Abaeté; 3- Lagamar; 4- Rocinha (modificado de Misi et al., 2010b)

A formação de depósitos de fosfato nas bacias neoproterozóicas do Cráton do São Francisco tem grande significado econômico devido à importância do fósforo para a agricultura. Se corretas as correlações propostas e os processos fosfogenéticos envolvidos, novas perspectivas certamente se abrirão para exploração mineral nessas bacias.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, G.A.S.C.; GIANNERINI, J.F., 1980. Outlook of the phosphate rock industry in Brazil. 2.ed. São Paulo, IBRAFOS, 1980.
- ALMEIDA, F.F.M. de, 1967. Origem e evolução da plataforma brasileira. Rio de Janeiro, Boletim, 243 DNPM. 36p
- ALMEIDA, F.F.M. de, 1977. O Cráton do São Francisco . Revista Brasileira de Geociências, 7, 349-364.
- ALMEIDA, F.F.M. de, 1993. Limites do Cráton do São Francisco em Minas Gerais – Síntese dos conhecimentos. In: II SIMPÓSIO DO CRÁTON DO SÃO FRANCISCO, Anais. Salvador, p. 256-259.
- ALTSHULER, Z. R. 1977. In “Phosphorus in Environments,” Ed. By E. Griffite, A. Biton, J. Spencer, and D.M. Mitchel (Mir, Moscow, 1977), pp. 47–117.
- AMARAL, G., 1968. Resultados preliminares do estudo sobre a mineralização e composição isotópica de chumbo em galenas de depósitos encaixados no Grupo Bambuí. In: XXII Congresso Brasileiro de Geologia, Anais, SBG, Belo Horizonte, p.
- AMARAL & KAWASHITA, 1967. Determinação da idade do Grupo Bambuí pelo método Rb/Sr. In: XXI Congresso Brasileiro de Geologia, Anais, SBG, p. 214-217.
- ARAÚJO, S.M.; FAWCETT, J.J. & SCOTT, S.D., 1995. Metamorphism of hydrothermally altered rocks in a volcanogenic massive sulfide deposit: the Palmeiropolis, Brazil example. Revista Brasileira de Geociências, 25, 173-184.
- ARMSTRONG, R. L., 1971. Glacial erosion and the variable composition of strontium in seawater. Nature Phys. Sci. 230, 132-133.
- ASMERON, Y.; JACOBSEN, S.B.; KNOLL, A.H.; BUTTERFIELD, N.J. e SWETT, K., 1991. Strontium isotopic variations of Neoproterozoic seawater: implications for crustal evolution. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 2883-2894.

- AZMY, K.; VEIZER, J.; MISI, A.; OLIVEIRA, T.F. de; SANCHES, A.L.; DARDENNE, M.A. 2001. Dolomitization and isotope stratigraphy of the Vazante Formation, São Francisco Basin, Brasil. *Precambrian Research*, v. 112, p. 303-329.
- AZMY, K., KAUFMAN, A.J., MISI, A., OLIVEIRA, T.F., 2006. Isotope stratigraphy of the Lapa Formation, São Francisco Basin, Brazil: implications for Late Neoproterozoic glacial events in South America. *Precambrian Research* 149, 231–248.
- AZMY, K.; KENDALL, B.; CREASER, R.A.; HEAMAN, L. E OLIVEIRA, T.F., 2008. Global correlation of the Vazante Group, São Francisco Basin, Brazil: Re–Os and U–Pb radiometric age constraints. *Precambrian Research* 164, P. 160–172
- BABINSKI, M., 1993. Idades isocrônicas Pb-Pb e geoquímica isotópica de Pb das rochas carbonáticas do Grupo Bambuí, na porção sul da Bacia do São Francisco. Univ. de São Paulo, São Paulo, Brazil (1993), p. 133. tese de PhD não publicada.
- BABINSKI, M., CHEMALE JR., F., VAN SCHMUS, W.R., 1995. The Pb/Pb age of the Minas Supergroup carbonate rocks, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Precambrian Research* 72, 235–245.
- BABINSKI, M., GRADIM, R.J., PEDROSA-SOARES, A.C., ALKMIM, F.F., NOCE, C.M. & LIU, D. 2005. Geocronologia U–Pb (SHRIMP) e Sm–Nd de xistos verdes basálticos do Orógeno Araçuaí: Implicações para a idade do Grupo Macaúbas. *Revista Brasileira de Geociências*, 35 (4-suplemento): 77-81.
- BABINSKY, M., VIEIRA, L.C., TRINDADE, R.I.F., 2007. Direct dating of the Sete Lagoas cap carbonate (Bambuí Group, Brazil) and implications for the Neoproterozoic glacial events. *Terra Nova* 19, 401-406.
- BARBOSA, O., 1955. Guia das Excursões. In: SBG, Cong. Bras. Geol., 9, São Paulo, Noticiário, 3:3-5.
- BARBOSA, O., 1965. Série Bambuí. In: Simpósio das Formações Eo-Paleozóicas do Brasil. XIX Congresso Brasileiro de Geologia, Anais, Rio de Janeiro.
- BARBOSA, O.; BAPTISTA, M.B.; DYER, R.C.; BRAUN, O.P.G.; COTTA, J.C., 1969. Geologia e inventário dos recursos minerais do projeto Brasília: relatório final. PROSPEC/DNPM

- BARBOSA, O.; BRAUN, O.P.G.; DYER, R.C.; CUNHA, C. A. B. R., 1970. Geologia da região do Triângulo Mineiro (Projeto Chaminés). Rio de Janeiro, DNPM/DFPM, 49: 2409-2422.
- BATURIN G.N., 1982. Phosphorites on the sea floor: origin, composition and distribution. *Developments in Sedimentology*, 33, Elsevier, Amsterdam, 343 pp.
- BERGER, M. E BRAUN, I., 1997. Pb-Pb dating of apatite by a stepwise dissolution technique. *Chemical Geology*, 142, P. 23-40.
- BETTENCOURT, J.S.; MONTEIRO, L.V.S.; BELLO, R.M.S.; OLIVEIRA, T.F. de., 2001. Metalogênese do Zn-Pb na região de Vazante-Paracatu, Minas Gerais. In: PINTO, C.P. & MARTINS NETO, M.A. *Bacia do São Francisco: Geologia e recursos minerais*. Belo Horizonte, SBG/MG, p. 161-198.
- BLISKOVSKIY, V.Z., GRINENKO, V.A., MIGDISOV, A.A., SAVINA, L.I., 1977. Sulfur isotopic composition of the minerals of phosphorites. *Geokhimiya* 8, 1208–1216.
- BOGGIANI, P.C., 1998. Análise Estratigráfica da Bacia Corumbá (Neoproterozóico) – Mato Grosso do Sul. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências – USP.
- BONFIM, L.L.C.; ROCHA, A.J.D.; MORAES FILHO, J.C.R.; GUIMARÃES, J.T.; TESCH, N.A.; MOTTA, A.C.; SOUZA, G.V.V. e BARRAL, S.M.Q., 1985. Projeto Bacia de Irecê, SME/SGM/CPRM, vol. 3 (Relatório final).
- BONHOMME, M.G.; CORDANI, U.G.; KAWASHITA, K., MACEDO, M.H.F.; THOMAZ FILHO, A., 1982. Radiochronological age and correlation of Proterozoic sediments in Brazil. *Precambrian Research*, 18, 103-118.
- BRANCO, J. J. R. e COSTA, M. T. da, 1961. Roteiro para a excursão Belo Horizonte – Brasília. XV Congresso de Geologia. Escola de Engenharia da Universidade de Minas Gerais. Belo Horizonte, v. 15, 25p.
- BRANNER, J. C., 1911. Aggraded Limestone Plains of the interior of Bahia and Climatic Changes Suggested by them. *Geological Society of America Bulletin*, v. 22 (2): 187-206.

- BRAUN, O. P. G., 1968. Contribuição à estratigrafia do Grupo Bambuí. In: XXII Congresso Brasileiro de Geologia, Anais, SBG, Belo Horizonte, p. 155-166.
- BRITO NEVES, B.B., 1999. America do Sul: quatro fusões, quatro fissões e o processo acrescionário Andino. *Rev. Bras. De Geociências*, 29 (3), P.379-392
- BRODY K.B., KAUFMAN A.J., EIGENBRODE, J.L. & CODY, G.D., 2004. Biomarker geochemistry of a post-glacial Neoproterozoic succession in Brazil. In: Geological Society of America, 2004 Denver Annual Meeting, November 7-10. Abstracts with Programs, p. 477.
- BURKE, W. H.; DENISON, R.E.; HETTERINGTON, E.A.; KOEPNICK, R. B.; NELSON, H. F. e OTTO, J. B., 1982. Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ through Phanerozoic time. *Geology* 10, 516-519.
- BURNETT, W.C., VEEH, H.H. E SOUTAR, A., 1980. U-series, oceanographic and sedimentary evidence in support of recent formation of phosphate nodules off Peru. In: Y.K. Bendor (Editor), *marine Phosphorites – Geochemistry, Occurrence, Genesis*. Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Spec. Publ., 29:61-71.
- BURNETT, W.C., BEERS, M.J. e ROE, K.K., 1982. Growth rates of phosphate nodules from the continental margin off Peru. *Science*, 215, 1615-1618.
- BURNETT, W.C., ROE, K.K. AND PIPER D.Z., 1983. Upwelling and phosphorite formation in the ocean. In: *Coastal Upwelling - its Sedimentary Record, Part A: Responses of the Sedimentation Regime to Present Coastal Upwelling*, Suess E. and Thiede J. (eds.), Plenum, New York, 377-397.
- BURNETT, W.C. E FROELICH, P.N., 1988. Preface. In: W.C. Burnett and P.N. Froelich (Editors), *The origin of marine Phosphorite. The results of the R.V. Robert D. Conrad cruise, 23-06 to the Peru shelf*. *Mar. Geology*, 80:III-VI.
- CAMPOS NETO, M. C., 1984. Litoestratigráfica e evolução paleogeográfica dos Grupos Canastra e Paranoá (Região Vazante-Lagamar, MG). *Rev. Bras. Geociências*, 14(2): 81-91.

- CANFIELD, D.E., THAMDRUP, B., 2009. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term “suboxic” would go away. *Geobiology* 7, P. 385–392.
- CAROZZI, A. V., 1993. *Sedimentary Petrography*. Prentice Hall. 263 P.
- CHAVES, A.G.; HEINECK, C.A. e TAVARES, W.P., 1976. Projeto Pato de Minas. Relatório final de Pesquisa, CPRM, Belo Horizonte, 78p. (inédito).
- CHEN, D.F., DONG, W.Q., ZHU, B.Q., CHEN, X.P., 2004. Pb-Pb ages of Neoproterozoic Doushantuo Phosphorites in South China: Constraints on early metazoan evolution and Glaciation events. *Precambrian Research*, 132; 123-132.
- CLAYPOOL, G.E., HOLSER, W.T., KAPLAN, I.R., SAKAI, H. AND ZAK, I., 1980. The age curve of sulfur and oxygen isotope in marine sulphates and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28: 199-260.
- CLOUD, P. E. e DARDENNE, M. A., 1973. Proterozoic age of the Bambui Group in Brazil. *Geol. Soc. Am. Bull.*, vol. 84, p. 1673 – 1676).
- COMPTON, J. S., SNYDER, S. W. AND HODELL, D. A., 1990. Phosphogenesis and weathering of shelf sediments from the southeastern United States: Implications for Miocene $\delta^{13}\text{C}$ excursions and global cooling: *Geology*, v. 18, p. 1227-1230.
- COMPTON, J.S., 1989. Sediment composition and precipitation of dolomite and pyrite in the Neogene Monterey and Siskyou Formations, Santa Maria Basin Area, California In: Schulh, V. and Baker, P.A., eds., *Sedimentology and Geochemistry of Dolostones*: SEPM Special Publication, 43: 53-64.
- CONDIE, K. 2002. The supercontinent cycle: are there two patterns of cyclicity? *Journal of African Earth Sciences* 35, p. 179–183
- CONDON, D., ZHU, M., BOWRING, S.A., WANG, W., YANG, A., AND JIN, Y., 2005. U-Pb ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. *Science* 308, 95-98.

- COOK, P. J., E SHERGOLD, J. H., 1986. Proterozoic and Cambrian phosphorites - nature and origin, in Cook, P. J., and Shergold, J. H., eds., Proterozoic and Cambrian phosphorites: Phosphate Deposits of the World, Volume 1:Cambridge, Cambridge University Press, p. 369-386.
- COOK, P.J., MCELHINNY, M.W., 1979. A reevaluation of the spatial and temporal distribution of sedimentary phosphate deposits in the light of plate tectonics. *Economic Geology* 74, 315–330.
- COSTA, L.A.M. da; ANGEIRAS, A. G.; VALENÇA, J.G. & STEVENAZZI, V., 1970. Novos conceitos sobre o Grupo Bambuí e sua divisão em tecnogrupos. *Bol. Inst. Geoc., Rio de Janeiro*, 5: 3-34
- D'ANGLEJAN, B. F., 1967. Origin of marine phosphorites off Baja California, Mexico. *Marine Geology* 5:15-44.
- DA ROCHA ARAUJO P.R., 1988. Les Phosphorites D'age Proterozoique yen de ocinha Minas Gerais-Bresil : Genèse et évolution d'un gisement de phosphate tectonisé et metamorphisé au Brésilien (≈ 600 Ma). Thèse de doctorat, Université de Droit, D'aix Marseille. 232 p.
- DA ROCHA ARAUJO P.R., FLICOTEAUX R., PARON C. & TROMPETTE R., 1992. Phosphorites of Rocinha mine-Patos de Minas (Minas Gerais, Brazil): genesis and evolution of a Middle Proterozoic deposit tectonized by the Brasiliano Orogeny. *Econ. Geol.*, 87(2):332-351.
- DARDENNE, M. A., 1978. Síntese sobre a estratigrafia do Grupo Bambuí no Brasil Central. In: Congresso Bras.Geologia, 31, Soc. Bras. Geologia, Recife, Anais..., v. 2 p. 597-610.
- DARDENNE, M.A., 1979. Les minéralisations de Plomb, Zinc, Flúor du Protérozoóque Supérieur dans le Brésil Central. Thesis, University of Paris VI, 251 p.
- DARDENNE, M. A., 1981. Os grupos Paranoá e Bambuí na faixa dobrada Brasília. In: I Simpósio sobre o Cráton do São Francisco e suas Faixas Marginais. SBG-BA/SE-CPM, Salvador, p. 140-157.
- DARDENNE M.A., 2000. The Brasília Fold Belt. In: Cordani U.G., Milani E.J., Thomaz Filho A., Campos D.A.(Eds.) Tectonic Evolution of South America. 31th International Geological Congress, Rio de Janeiro, Brazil, p.231-263.

- DARDENNE M.A., 2001. Lithostratigraphic sedimentary sequences of the Vazante Group. In: A. Misi & J.B.G. Teixeira (eds.) Proterozoic Base Metal Deposits of Africa and South America, IGCP 450 1st Field Workshop, Belo Horizonte and Paracatu, Brazil, p. 48-50.
- DARDENNE, M. A.; FARIA, A. e ANDRADE, G. F., 1976. Ocurrence de Stromatolithes Columnaires dans le Groupe Bambuí (Goiás, Brésil). Anais as Academia Brasileira de Ciências, 48 (3), 555-566.
- DARDENNE M.A., TROMPETTE R., MAGALHÃES L.F. & SOARES L.A., 1986. Proterozoic and Cambrian phosphorites - regional review: Brazil. In: P.J. Cook & J.H. Shergold (eds.) Phosphate deposits of the World. Proterozoic and Cambrian Phosphorites, Cambridge University Press, Cambridge, p. 116-131.
- DARDENNE, M. A.; FREITAS-SILVA, F.H.; NOGUEIRA, G. M. S. & SOUZA, J.C.F., 1997. Depósitos de fosfato de Rocinha e Lagamar, Minas Gerais. In: Schobbenhaus, C.; Queiroz, E. T.; Coelho, C. E. S. (coord). Principais Depósitos Minerais do Brasil, Brasília, DNPM/CPRM, 4C: 113-122.
- DARDENNE, M. A.; FREITAS-SILVA, F.H.; SOUZA, J.C.F. & CAMPOS, J.E.G., 1998 - Evolução Tectono-Sedimentar do Grupo Vazante no Contexto da Faixa de Dobramentos Brasília. In: SBG, XL CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, Belo Horizonte, Anais, SBG-MG, p. 26.
- DARDENNE, M. A e FREITAS-SILVA, F.H, 1999. Pb-Zn Ore Deposits of Bambuí and Vazant Groups, In São Francisco Craton and Brazilia Fold Belt, Brazil. In: Base Metal Deposits of Brazil – org. Silva, M.G. and Misi, A., Belo Horizonte/MG: MME/CPRM/DNPM; p. 75.
- DELEVEAUX, M. H., DOE, B. R., & BROWN, G. F., 1967. Preliminary lead isotope investigations of brine from the Red Sea, galena from the Kingdom of Saudi Arabia, and galena from United Arab Republic (Egypt): Earth Planetary Sci. Letters. V.3, p. 139-144.
- DEMAIFFE, D. e FIEREMANS, R., 1981. Strontium isotopic geochemistry of the Mbuji Mayi and Kundelungu kimberlites (Zaire, Central Africa). Chem. Geol. 31, 311-324.
- DEPAOLO, D. J.; INGRAM, B. L., 1985. High resolution stratigraphy with strontium isotopes. Science 277, 938-941.

- DERRY, L.A. e JACOBSEN, S.B., 1988. The Nd and Sr Isotopic Evolution of Proterozoic Seawater. *Geophysical Research Letters*, vol. 15, nº 4, P.397-400.
- DERRY, L. A; KETO, L. S.; JACOBSEN, S.B., KNOLL, A. H. e SWEET K., 1989. Sr isotopic variations in Upper Proterozoic Carbonates from Svalbard and East Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2331-2339.
- DOE, B. R. & DELEVEAUX, M. H. 1972 – Source of lead in Southeast Missouri Galena Ores. *Econ. Geol.* 67: 409-425.
- DOE, B. R. & STACEY, J.S., 1974. The application of lead isotopes to the problems of ore genesis and ore prospect evaluation: a review. *Econ. Geol.*, v. 69, p. 757-776.
- DOMINGUEZ, J. M. L., 1993. As coberturas do Craton do São Francisco: uma abordagem do ponto de vista da análise de bacias. In: Dominguez, J. M. L. & Misi, A., eds, *O Craton do São Francisco*, SBG BA-SE/SGM/CNPq, Salvador, BA, Brazil, p. 137-159.
- DOMINGUEZ, J. M. L., 1996. As coberturas plataformais do proterozóico médio superior. In: BARBOSA, J.S.F. & DOMINGUEZ, J. M. L, eds, *Geologia da Bahia, Texto Explicativo para o Mapa Geológico do Estado da Bahia ao milionésimo*. SICM/SGM, Salvador, BA, Brazil, p. 103-125.
- DRAKE, Jr. , A.A., 1980. The Serra de Caldas windows. U.S.Geological Survey, Professional Paper, 1119-A.
- ELDERFIELD, H., GREAVES, M.J., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature* 296, 214–219.
- FÖLLMI K.B. 1996. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth-Sci. Reviews*, 40:55-124.
- FRANK, T.D., KAH, L.C., AND LYONS, T.W., 2003, Changes in organic matter production and accumulation as a mechanism for isotopic evolution in the Mesoproterozoic ocean: *Geological Magazine*, v. 140p. 373-396. FAURE, G. 1986 – *Principles of isotope geology*. 2ª edição, 589p.

- FROELICH , P.N., 1984. Interaction of the Marine Phosphorus and carbon cycle. *Jet Propul. Lab. Publ., NASA*, 84-21:141-176.
- FUCK, R. A., 1994. A Faixa Brasília e a compartimentação tectônica na província Tocantins. In: *Simpósio de Geologia do Centro-Oeste*, 4, Brasília, 1994. *Anais. Brasília, SBG*, p. 184-187.
- FUSARO, R.; ALVARENGA, L.C. de; BARROS, L.A.F. de; GROSSI-SAD, J.H. BARROS, I.V., 1987. Panorama do fosfato em Minas Gerais. In: *Simp. Geol. Minas Gerais*, 4. Belo Horizonte. *Anais. Bol. 8, SBG-MG*, P.31.
- GAUCHER, C., 2000. Sedimentology, palaeontology and stratigraphy of the Arroyo del Soldado Group (Vendian to Cambrian, Uruguay). *Beringeria* 26, 1–120.
- GAUCHER, C., BOGGIANI, P.C., SPRECHMANN, P., SIAL, A.N., FAIRCHILD, T., 2003a. Integrated correlation of the Vendian to Cambrian Arroyo del Soldado and Corumbá Groups (Uruguay and Brazil): paleogeographic, paleoclimatic and paleobiologic implications. *Precambrian Research* 120, 241–278.
- GEBOY, N.J., 2006. Rhenium–Osmium age determinations of glaciogenic shales, Vazante Formation, Brazil. Unpublished M.Sc. Thesis, University of Maryland, College Park.
- GOLDBERG T., POULTON S. W. e STRAUSS H., 2005 Sulphur and oxygen isotope signatures of late Neoproterozoic to early Cambrian sulphate, Yangtze Platform, China: diagenetic constraints and seawater evolution. *Precambrian Res.* 137, 223– 241.
- GOLDSTEIN, S. L. e O’NIONS, R.K., 1981. Nd and Sr isotopic relationship in pelagic clays and ferromanganese deposits. *Nature* 292, 324-327.
- GONZAGA G.M., 2001. Glaciação Samburá (Neoproterozóico – Vendiano?) como possível agente transportador de diamantes no estado de Minas Gerais. *Rev. Bras. Geoc.*,31(4):597-604.
- GONZAGA, G.M. e WALDE , D.H., 2007. Glaciação de montanha em faixas orogênicas Brasileiras no Craton do São Francisco? Uma revisão e uma proposta. *Revista Brasileira de Geociências*, Vol. 37, No 4 (2007)

- GRANDJEAN, P., CAPPETTA, H., MICHARD, A. AND ALBAREDE, F., 1987. The assessment of REE patterns and $^{143}\text{Nd}/^{147}\text{Nd}$ ratios in fish remains. *Earth Planet. Sci. Lett.* 84, 181-196.
- GRANDJEAN, P., CAPPETTA, H., MICHARD, A. AND ALBAREDE, F., 1988. The REE and ϵNd of 40-70.Ma old fish debris from the West-African platform, *Geophys. Res. Lett.* 15, 389-392.
- GUIMARÃES, E. M., 1997. Estudos de proveniência e diagênese com ênfase na caracterização dos filossilicatos dos Grupos Paranoá e Bambuí. Brasília, 269p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília.
- GULSON, B.L., 1986. Lead Isotopes in Mineral Exploration. Amsterdam-New York, Elsevier, 245p.
- HALVERSON, G.P., 2006. A Neoproterozoic chronology. *Neoproterozoic Geobiology and Paleobiology*, 231–271.
- HALVERSON, G.P., HOFFMAN, P.F., SCHRAG, D.P., MALOOF, A.C. AND RICE, A.H.N., 2005. Toward a Neoproterozoic composite carbon-isotope record. *Geological Society of America Bulletin*, 117, 1181-1207, 10.1130/B25630.1.
- HALVERSON, G.P., DUDÁS, F.Ö., MALOOF, A.C., BOWRING, S.A., 2007. Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of Neoproterozoic seawater. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 256, 103–129.
- HALVERSON, G.P., WADE, B.P., HURTGEN, M.T., BAROVICH, K.M., 2010. Neoproterozoic chemostratigraphy. *Precambrian Research* 182, 337–350.
- HEGGIE, D. T., SKYRING, G. W., O'BRIEN, G. W., REIMERS, C., HERCZEG, A., MORIARTY, D. J. W., BURNETT, W. C., AND MILNES, A. R., 1990. Organic carbon cycling and modern phosphorite formation on the east Australian continental margin: an overview, in Notholt, A. J. G. and Jarvis, I., eds., *Phosphorite research and development*: London, Geological Society Special Publication, v. 52, p. 87-117.
- HEYL, A. V., DELEVAUX, M. H., ZARTMAN, R. E., & BROCK, M. R., 1966. Isotopic study of galenas from the upper Mississippi Valley, the Illinois-Kentucky, and some Appalachian Valley mineral districts: *Econ. Geol.*, v.61, p. 933-961.

- HEYL, A. V., LANDIS, G. P., ZARTMAN, R.E., 1974. Isotopic evidence for the origin of Mississippi Valley type mineral deposits: A review. *Econ. Geol.*, v. 69, p. 992-1006.
- HITZMAN, M. W., 1997. Observations from the Vazante Zinc Mine. Minas Gerais, Brazil: Relatório interno, Belo Horizonte, Companhia Mineira de Metais – COMIG, 20p.
- HOFFMAN, P. F., 2005. On Cryogenian (Neoproterozoic) ice-sheet dynamics and the limitations of the glacial sedimentary record. *South African Journal Of Geology*, Vol. 108 P. 557-576.
- HOFFMAN, P.F., KAUFMAN, A.J., HALVERSON, G.P., SCHRAG, D.P., 1998. A Neoproterozoic Snowball Earth. *Science* 281, 1342–1346.
- HOFFMANN, P.F., CONDON D.J., BOWRING, S.A., CROWLEY, J.L., 2004. U–Pb zircon date from the Neoproterozoic Ghaub Formation, Namibia: constraints on Elatina glaciation, *Geology* 32. P.817–820.
- HOLMES, A., 1946. An estimate of the age of the earth. *Nature* 157, 680–684.
- HOUTERMANS, F.G., 1946. Die isotonen-häufigkeiten im natürlichen Blei und das Alter des Urans. *Naturwissenschaften* 33, 185–187.
- HOWARD, P.F., 1979. Phosphate. *Economic Geology*. 74: 192-194.
- ILYIN, A., 1977. Rare-earth Element Geochemistry of Mesozoic Phosphorites of the Russian Craton and some problems of Phosphogenesis. In: Ilyin, 1998. *Chem. Geology*, 144, P. 243-256.
- JACOBSEN, S.B., PIMENTEL-KLOSE, M.R., 1988 a. A Nd isotopic study of the Hamersley and Michipicoten banded iron formations: the source of REE and Fe in Archean oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* 87, 29–44.
- JACOBSEN, S.B., PIMENTEL-KLOSE, M.R., 1988b. Nd isotopic variations in Precambrian banded iron formations. *Geophys. Res. Lett.* 15, 393–396.
- JAHNKE R.A., 1984. The synthesis and solubility of carbonate fluorapatite. *Amer. Jour. Sci.*, 284, 58-78.

- JARVIS, I., BURNETT, W., NATHAN, Y., ALMBAYDIN, F.S.M., ATTIA, A.K.M., CASTRO, L.N., FLICOTEAUX, R., HILMY, M.E., HUSAIN, V., QUTAWNAH, A.A., SERJANI, A., ZANIN, Y.N., 1994. Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environmental concerns. *Eclogae Geol. Helv.* 87, 643–700.
- JIEDONG, Y.; WEI-GUO, S.; ZONG-ZHE, W. e YIN-XI, W., 1996. Sm-Nd isotopic age of Precambrian-Cambrian boundary in China. *Geol. Mag.* 133, 53-61.
- JIEDONG, Y., XIANCONG, T., YAOSONG, X., 1997. Nd isotopic variations of Chinese seawater during Neoproterozoic through Cambrian. *Chem. Geol.* 135, 127–137.
- KANASEWICH, E. R., 1968. The interpretation of lead isotopes and their geological significance, in Hamilton, E. I., and Farquhar, R. M., eds., *Radiometric dating for geologists*: London, New York, Sydney, Interscience Publishers, p. 147-223.
- KAUFMAN, A. J., KNOLL, A. H., AND NARBONNE, G. M., 1997. Isotopes, ice ages, and terminal Proterozoic earth history: *Proceedings of the National Academy of Science*, v. 94, p. 6600-6605.
- KAUFMAN, A.J., VARNI, M.A., MISI, A., BRITO-NEVES, B.B., 2001. Anomalous $\delta^{34}\text{S}$ signatures in trace sulfate from a potential cap carbonate in the Neoproterozoic Bambuí Group, Brazil. In: Misi, A., Teixeira, J.B.G. (organizers), *Proterozoic Sediment-Hosted Base Metal Deposits of Western Gondwana, I Field Workshop*, Belo Horizonte and Paracatu (Minas Gerais), Brazil, 62–65.
- KAUFMAN, A. J.; GEBOY, N.; MISI, A. AND OLIVEIRA, T.F., 2007. New Geochronological constraints, Vazante Group: Re-Os ages of organic-rich shales of the Serra do Garrote and Serra do Poço Verde Formations. Internal Report Project CNPq 4086416, August 2007, 17 pp.
- KAWASHITA, K., 1998. Rochas carbonáticas neoproterozóicas da América do Sul: idades e inferências quimioestratigráficas. Full Professor Thesis, University of São Paulo, Brazil.
- KENNEDY, M.J., 1996. Stratigraphy, sedimentology, and isotopic geochemistry of Australian Neoproterozoic postglacial cap dolostones; deglaciation, $\delta^{13}\text{C}$ excursions, and carbonate precipitation. *J. Sedim. Res. Sect. B: Stratigr. Global Stud.* 66, 1050–1064.

- KETO, L.S., JACOBSEN, S.B., 1987. Nd and Sr isotopic variations in Early Paleozoic oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* 84, 27–41.
- KIANG, C.H., 1997. Isótopos estáveis (C, H, O) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: Implicações na estratigrafia e na paleocirculação de fluidos na Bacia do São Francisco. Full Professor Thesis, UNESP, São Paulo, Brazil.
- KIANG, C.H., KAWASHITA, K., ALKMIM, F.F., MOREIRA, M.Z., 1993. Considerações sobre a estratigrafia isotópica do Grupo Bambuí. II Simpósio sobre o Cráton do São Francisco, SBG-BA/SE e SGM. Salvador, pp. 195–196.
- KOLODNY Y. AND LUZ B., 1992. Isotope signatures in phosphate deposits: Formation and diagenetic history. In *Isotopic Signatures and Sedimentary Records* (eds. S. Chaudhuri and N. Clauer), pp. 69–122.
- KOLODNY, Y. & LUZ, B., 1995. Dinosaur bones: fossils or pseudomorphs? Can we reconstruct physiology from apatitic fossils? *EUG 8* (8th Eur. Union Geosci. Conf.), Symp. XV-4 (1995), p. 238 Terra Abstr.
- KOLODNY, Y. AND KAPLAN, I.R., 1970. Carbon and oxygen isotopes in apatite- CO_2 and co-existing calcite from sedimentary phosphates, *J. Sediment. Petrol.* 40. 954.
- KOLODNY, Y., LUZ, B., 1992. Isotope signatures in phosphate deposits: Formation and diagenetic history. In: Clauer, N., Chaudhuri, S. (Eds.), *Isotope Signatures and Sedimentary Records*, Lecture Notes in Earth Sciences No. 43. Springer, Berlin, pp. 69–121.
- KUO, S.L. e FOLINSBEE, R.E., 1974. Lead isotope geology of mineral deposits spatially related to the Trintina Trench, Yukon Territory. *Econ. Geol.*, v. 69, p. 806-813.
- LACERDA FILHO, J.V.; OLIVEIRA, C.C. 1995. Geologia da região centro-sul de Goiás. *Bol. Geol. Centro-Oeste*, 18(1/2), 3-19.
- LIMA, J. M. G., 1976. Perfil analítico dos fertilizantes fosfatados. DNPM, Brasília, Brasil. V.39, 55p.

- LIMA, O.N.B., UHLEIN, A. & BRITTO, W. de, 2007. Estratigrafia do Grupo Bambuí na Serra da Saudade e geologia do depósito fosfático de Cedro do Abaeté, Minas Gerais. *Revista Brasileira de Geociências* Otávio Nunes Borges Lima et al. 37(4 - suplemento): 204-215.
- LONGINELLI, A. AND NUTI, S., 1968. Oxygen isotopic compositions of phosphorites from marine formations, *Earth Planet. Sci. Lett.* 5, P. 13.
- LUCAS, J. e PRÉVÔT, L., 1984. Synthèse de l'apatite par voie bactérienne a partir de matière organique phosphorée et de divers-carbonates de calcium dans des eaux douce et manne naturelles: *Chemical Geology.* 42: 101-118.
- LUCAS, J.; PRÉVÔT, L. e TROMPETTE, R., 1980. Petrology, mineralogy and geochemistry of the Late Precambrian Phosphate deposits of Upper Volta (W. Africa). *Journal of Geological Society*, 137, P. 787-792.
- MACEDO, M.H.F. e BONHOMME, M.G., 1984. Contribuição à cronoestratigrafia das formações Caboclo, Bebedouro e Salitre na Chapada Diamantina (BA) pelos métodos Rb-Sr e K-Ar. *Rev. Bras. Geociências*, 14 (3): 153-163.
- MADALOSSO, A., 1980. Considerações sobre a Paleografia do Grupo Bambuí na Região de Paracatu, MG. In: XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, Anais, SBG, Camburiú, v. 2, p. 772 - 785.
- MADALOSSO, A. e VALLE, C. R. O., 1978. Considerações sobre a estratigrafia e sedimentologia do Grupo Bambuí na Região de Paracatu, Morro Agudo – MG. In: XXX Congresso Brasileiro de Geologia, Anais, SBG, v.2, p. 622 – 631.
- MARINI, O. J.; FUCK, R. A.; DANNI, J. C.; DARDENNE, M. A., 1981. A evolução geotectônica da Faixa Brasília e de seu embasamento. In: Simpósio sobre o Cráton do São Francisco e suas Faixas Marginais, Anais, CPM/SBG, p. 100 – 115.
- MARINI, O. J., FUCK, R. A., DANNI, J. C., DARDENNE, M. A., LOGUERCIO, S. O. C. e RAMALHO, R., 1984. As faixas de dobramentos Brasília, Uruaçu e Paraguai-Araguaia e o Maciço Mediano de Goiás. In: C. Schobbenhaus, D. A., Campos, G. R. Derze and H. E. Asmus (Eds), *Geologia do Brasil. Texto Explicativo do Mapa Geológico do Brasil e da Área Oceânica*

Adjacente Incluindo Depósitos Minerais. Ministério da Minas e Energias/ Departamento Nacional da Produção Mineral, Brasília, pp. 251-303.

MARTENS, C.S. e HARRISS, R.C., 1969. Inhibition of apatite precipitation in the marine environment by magnesium ions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34: 612-615.

MCARTHUR, J.M., 1985. Francolite geochemistry – compositional controls during formation, diagenesis, metamorphism and weathering. *Geochim. Cosmochim.*

MCARTHUR, J.M., BENMORE, R.A., COLEMAN, M.L., SOLDI, C., YEH, H.-W., O'BRIEN, G.W., 1986. Stable isotopes characterisation of francolite formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 77, 20–34.

MCARTHUR, J. M.; SAHAMI, A. R., THIRLWALL, M., HAMILTON, P. J. E OSBORN, A. O., 1990. Dating phosphogenesis with strontium isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 54, P. 1343-1351.

MCARTHUR, J.M., THOMPSON, J., JARVIS, I., FALLICK, A.E., E BIRCH, G.F., 1988. Eocene to Pleistocene phosphogenesis offwestern South Africa. *Mar. Geol.*, 85:41-63.

MCARTHUR, J.M., WALSH, J.N., 1985. Rare-earth element geochemistry of phosphorites. *Chem. Geol.* 47, 191–220.

MCLENNAN S. M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. *Rev. Mineral. (Min. Sot. Amer.)*, 21, 169-200.

MISI, A., 1978. Ciclos de Sedimentacao e Mineralizacoes de Chumbo-Zinco Nas Sequencias bambui (Supergrupo Sao Francisco), Bahia.. In: SIMPOSIO SOBRE MINERALIZACOES SEDIMENTOGENICAS, XXX CONGRESSO BRASI LEIRO DE GEOLOGIA, Recife. *Anais. RECIFE/PE : Sociedade Brasileira de Geologia*, 1978. v. 6. p. 2548-2561.

MISI, A., 1979. O Grupo Bambuí no Estado da Bahia. In: H.V. INDA (ed)., *Geologia e Recursos Minerais do Estado da Bahia, Textos Básicos, SME/CPM, Salvador*, v. 1 p.120-154.

MISI, A., 1992. Geologia e gênese da fosforita de Irecê. *Rev. Bras. Geoc.*, 22 (4): 399-406.

- MISI, A., 2001. Estratigrafia Isotópica das Sequências do Supergrupo São Francisco, Coberturas Neoproterozóicas do Cráton do São Francisco: Idade e Correlações. In: Claiton Piva Pinto; Marcelo A. Martins Neto. (Org.). Bacia do São Francisco, Geologia e Recursos Naturais. 1 ed. Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Geologia, Núcleo de Minas Gerais, 2001, v. 1, p. 67-92.
- MISI, A. e SOUTO, P.G., 1975. Controle estratigráfico das mineralizações de Pb-Zn-F-Ba do Grupo Bambui, parte leste da Chapada de Irecê (Bahia). *Rev. Bras. Geociências*, 5(1): 30-45.
- MISI, A. e SILVA, M.G., 1996. Chapada Diamantina Oriental, Bahia. Geologia e Depósitos Minerais. Superintendência de Geologia e Recursos Minerais/Universidade Federal da Bahia, Salvador, 194 p.
- MISI, A. e KYLE, J. R., 1994. Upper Proterozoic carbonate stratigraphy, diagenesis, and stromatolitic phosphorite formation, Irecê Basin, Bahia, Brazil: *Jour. Sed. Research.*, v. A 64(2):299-310.
- MISI, A. e VEIZER, J., 1998. Neoproterozoic carbonate sequences of the Una Group, Irecê Basin, Brazil: chemostratigraphy, age and correlations. *Precam. Res.* 89, p. 87–100.
- MISI, A., VEIZER, J., KAWASHITA, K. & DARDENNE, M. A., 1997. The age of neoproterozoic carbonate platform sedimentation based on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ determinations, Bambui and Una Groups, Brazil. South American Symposium on Isotope Geology, Campos do Jordão, São Paulo, Extended Abstracts, pp. 199-200.
- MISI, A. ; IYER, S. S. ; TASSINARI, C. C. ; COELHO, C. E. S. ; KYLE, J. R. ; FRANCA-ROCHA, W.J.S ; GOMES, A.S.R ; CUNHA, I.A ., 1998. Isotopic data from Proterozoic sediment-hosted sulfide deposits of Brazil: implications for their metallogenic evolution and for mineral exploration. In: 10º Congresso Latinoamericano de Geologia y 6º Congreso Nacional de Geologia Economica, 1998, Buenos Aires. Actas del 10º Congreso Latinoamericano de Geologia y 6º Congreso Nacional de Geologia Economica,. v. 3. p. 227-230.
- MISI, A., VEIZER, J., KAUFMAN, A. J., AZMY, K., POWIS, K., SANCHES, A.L., BRITO NEVES, B.B., KAWASHITA, K., BABINSKI, M., OLIVEIRA, T.F., DARDENNE, M.A., VARNI, M., CONCEIÇÃO FILHO, V.M., 2002. Estratigrafia Isotópica das Sequências de Cobertura Neoproterozóica do Cráton do São Francisco. Idade da Sedimentação e Correlações. In: Os

depósitos de Zinco e Chumbo das Bacias Proterozóicas do Cráton do São Francisco: Estudos Integrados Isotópicos e de Inclusões Fluidas, Correlações e Modelos Metalogenéticos. Coord.: Aroldo Misi e Carlos Coelho; Relatório FINEP/PADCT. Salvador. 254 p.

MISI, A.; IYER, S. S S; COELHO, C. E. S; TASSINARI, C. C. G; FRANCA-ROCHA, W. J. S.; C., I. A.; GOMES, A. S. R.; OLIVEIRA, T. F.; TEIXEIRA, J. B. G., 2005. Sediment-Hosted Lead-Zinc Deposits of the Neoproterozoic Bambuí Group and Correlative Sequences, São Francisco Craton, Brazil: A Review and a Possible Metallogenic Evolution Model. *Ore Geology Reviews*, Amsterdam, v. 26, n. 3, p. 263-304.

MISI A., KAUFMAN A. J., VEIZER J., POWIS K., AZMY K., BOGGIANNI P. C., GAUCHER C., TEIXEIRA J. B. G., SANCHES A.L., IYER S.S S., 2007. Chemostratigraphic Correlation of Neoproterozoic Successions in South America. *Chem. Geol.*, 237, 161-185..

MISI, A. ; KAUFMAN, A. J. ; AZMY, K. ; OLIVEIRA, T. F. de ; PINHO, J. M. ; SANCHES, A. L., 2010 (a). O Grupo Vazante em vista de novos dados geológicos e geocronológicos. Implicações para a metalogênese (Zn-Pb) e a fosfogênese das bacias Proterozóicas do Cráton do São Francisco.. In: 45 Congresso Brasileiro de Geologia, 2010, Belem. Anais do 45° Congresso Brasileiro de Geologia, 2010.

MISI, A. ; AZMY, K. ; KAUFMAN, A. J.; OLIVEIRA, T. F. ; SANCHES, A. L., 2010 (b) . Metallogenic and phosphogenic events in the intracratonic and passive-margin Proterozoic basins of the SÃO FRANCISCO Craton: The Bambuí/Una and Vazante Groups. In: VII South American Symposium on Isotope Geology, Brasilia, DF. VII SSAGI, 2010.

MISI, A ; AZMY, K ; KAUFMAN, A J ; OLIVEIRA, T. F. ; PINHO, J. M. ; SANCHES, A L ., 2011. High resolution chemostratigraphy and Re-Os ages of organic shales of the Vazante Group (Minas Gerais, Brazil): Implications for mineral exploration modelling. In: XIV Congreso Latinoamericano de Geologia, 2011, Medellin. Memorias, 2011. v. 1. p. 410-411.

MISI, A. ; KAUFMAN, A. J. ; AZMY, K. ; DARDENNE, M. A. ; SIAL, A. N. ; DE OLIVEIRA, T. F., 2011. Neoproterozoic successions of the Sao Francisco Craton, Brazil: the Bambui, Una, Vazante and Vaza Barris/Miaba groups and their glaciogenic deposits. *Geological Society, London, Memoirs*, v. 36, p. 509-522.

- MONTEIRO, M.D., 1989. Projeto Irecê-Lapão, 2ª etapa, reprogramação. SME/CBPM, 2 vol. (Relatório final).
- MORAD, S. e FELYTSIN, S., 2001. Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: implications for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis. *Sedimentary Geology*, 143, P. 259-264.
- NELSON, G.J.; PUFAHL, P.K. & HIATT, E.E., 2010. Paleooceanographic constraints on Precambrian phosphorite accumulation, Baraga Group, Michigan, USA. *Sedimentary Geology* 226, P. 9–21
- NIER, A.O., 1938. Variations in the relative abundances of the isotopes of common lead from various sources: *Am. Chem. Soc. Jour.*, v. 60, p. 1571-1576.
- NIER, A.O., THOMPSON, R.W. AND MURPHY, B.F., 1941. The isotopic constitution of lead and the measurement of geological time 3. *Phys. Rev.* 60, 112-17.)NELSON, G.J., PUFAHL, P.K., HIATT, E.E., 2010. Paleooceanographic constraints on Precambrian phosphorite accumulation, Baraga Group, Michigan, USA. *Sedimentary Geology* 226, 9–21.
- NOGUEIRA, G.M.S., 1993. Enquadramento litoestratigráfico, sedimentologia e evolução geoquímica do Depósito Fosfático de Lagamar, MG - Formação Vazante - Proterozóico Médio. Brasília. 134 p. (Dissertação de Mestrado nº 89), Universidade de Brasília.
- NOTHOLT, A.J.G., SHELDON, R.P., 1986. Proterozoic and Cambrian phosphorites – regional review: world resources. In: Cook, P.J., Shergold, J.H., (eds) phosphate deposits of the world – Volume 1 Proterozoic and Cambrian Phosphorites. Cambridge University Press, Cambridge, England, p.9-19
- OLCOTT, A.N., SESSIONS, A.L., CORSETTI, F.A., KAUFMAN, A.J., DE OLIVIERA, T.F., 2005. Biomarker evidence for photosynthesis during Neoproterozoic glaciation. *Science* 310, 471–474.
- OLIVAREZ, A.M., OWEN, R.M., 1991. The europium anomaly of seawater: implications for fluvial versus hydrothermal REE inputs to the oceans. *Chem. Geol.* 92, 317–328.
- OVCHINNIKOVA, G.V.; KUZNETSOV, A.B.; VASIL'EVA, I.M.; GOROKHOV, I.M.; KRUPENIN, M.T.; MASLOV, A.V. & TURCHENKO, T.L., 2008. Pb-Pb age of sedimentary

Phosphorites Reworking in Lower Riphean Carbonate Sediments, the Satka Formation of Southern Urals. *Stratigraphy and Geological Correlation*, Vol. 16, nº 2, P.138-142.

PAPINEAU, D., 2010. Global Biogeochemical Changes at Both Ends. *Astrobiology*, Volume 10, Number 2. P. 165-181.

PAPINEAU, D., PUROHIT, R., GOLDBERG, T., PI, D., SHIELDS, G.A., BHUF, H., STEELE, A., FOGEL, M.L., 2009. High primary productivity and nitrogen cycling after the Paleoproterozoic phosphogenic event in the Aravalli Supergroup, India. *Precambrian Research* 171, 37–56

PARRISH, J.T.; ZIEGLER, A.M. E HUMPHREVILLE, R.G., 1983. Upwelling In the Paleozoic Era. In: *Coastal Upwelling. Its sediment record. Part B: Sedimentary records of ancient Coastal Upwelling*, ed. J. Thiede & E. Suess, P.553-78. Plenum Press, NY.

PEDROSA-SOARES, A. C.; DARDENNE, M. A.; HASU, Y.; CASTRO, F. D. C. DE; CARVALHO, M. V. A., 1994 – Nota explicativa dos mapas geológico, metalogenético e de ocorrências minerais do Estado de Minas Gerais. Escala 1: 1.000.000. Belo Horizonte, COMIG – Companhia Mineradora de Minas Gerais.

PEREIRA, L.F., 1992. Relações tectono-estratigráficas entre as unidades Canastra e Ibiá na região de Coromandel, M.G., Instituto de Geociências, Univ. de Brasília, Brasília, Dissertação de Mestrado, 73 p.

PEREIRA, L.F.; DARDENNE, M.A.; ROSIÉRE, C.A.; AND PEDROSA-SOARES, A.C., 1994. Evolução geológica dos grupos Canastra e Ibiá na região entre Coromandel, MG. Msc. Diss., IG/UNB, Brasília, 73 p.

PIEPGRAS D.J., WASSERBURG G.J. & DASCH E.J., 1979. The isotopic variations in seawater. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 45, 223-236.

PIEPGRAS, D.J e JACOBSEN, S.B., 1988. The isotopic composition of neodymium in the North Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1373-1381.

- PIMENTEL, M. M.; HEAMAN, L.; FUCK, R.A.; & MARINI, O.J., 1991. U-Pb zircon geochronology of Precambrian tin-bearing continental – type acid magmatism in Central Brazil: *Precambrian Research*, 52, 321-335.
- PIMENTEL, M. M.; DARDENNE, M.A.; VIANA, M. das G.; COSTA LIMA GIOIA, S.M.C.L.; JUNGES, S.; SEER, H.J., 1999. Nd isotopes and the provenance of the sediments of the Neoproterozoic Brasília Belt, Central Brazil: Geodynamic implications. In: *SOUTH AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY*, 2., Córdoba, 1999. *Actas Córdoba*, p. 426-429.
- PIMENTEL, M. M.; DARDENNE, M.A.; FUCK, R.A.; VIANA, M. das G.; JUNGES, S.; FISCHER, D.P.; SEER, H.J.; DANTAS, E.L. 2001. Nd isotopes and the provenance of the detrital sediments of the Neoproterozoic Brasília Belt, Central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 14, p. 571-585.
- PINHO, J.M.M. & DARDENNE, M.A., 1994. Caracterização da falha de Lagamar, NW de Minas Gerais. 46º Congresso Brasileiro de Geologia. Camboriú, SC. *Anais de resumos expandidos*. P. 246-247
- POWIS K., 2006. Stable Isotope Geochemistry of the Bambuí Group at Serra do Ramalho, Bahia, Brazil. Doctoral Thesis, Department of Earth Science, University of Ottawa, 187 p.
- REYNOLDS, P. H., 1971. Au-Th-Pb lead isotope study of rocks and ores from Broken Hill, Austrália. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. 12, Issue 2, p.215-223.
- REYNOLDS, P. H. e DASCH, F. J., 1971. Lead isotopes in marine manganese nodules and the ore-lead growth curve: *Jour. Geophys. Research*, v. 28, p. 1-22.
- RIGGS, S.R., 1986. Proterozoic and Cambrian phosphorites – Specialist studies: Phosphogenesis and its relationship to exploration for Proterozoic and Cambrian Phosphorites. In Cook, P. J., and Shergold, J. H., eds., *Proterozoic and Cambrian phosphorites: Phosphate Deposits of the World*, Volume 1: Cambridge, Cambridge University Press; 352-368.
- RIGGS, S.R., 1999. Coupled inner shelf-shoreline sediment responses to small-scale Holocene sea-level fluctuations: North Carolina coastal zone, in Fletcher, C.H., and Matthews, J.V., eds., *The*

Non-steady State of the Inner Shelf and Shoreline: Coastal Change on the Time Scale of Decades to Millennia in the late Quaternary: Univ. of Hawaii, Honolulu, p. 165-167.

RIGGS, S. R., AND SHELDON, R. P., 1990. Paleooceanographic and paleoclimatic controls of the temporal and geographic distribution of Upper Cenozoic continental margin phosphorites: in Burnett, W. C., and Riggs, S. R., eds., Neogene to Modern Phosphorites, Phosphate Deposits of the World, Volume 3: Cambridge, Cambridge University Press, p. 381-395.

RIGOBELLO, A. E.; BRANQUINHO, J. A.; DANTAS, M. G. da S.; OLIVEIRA, P. F.; NEVES FILHO, W., 1988. Mina de zinco de Vazante. In: Shobbenhaus, C. & Coelho, C. E. S. (coords.) – Principais depósitos minerais do Brasil. DNPM, v. 3, 101 – 110.

RODRIGUES, J.B., 2008. Proveniência dos sedimentos dos grupos Canastra, Ibiá, Vazante e Bambuí. Um estudo de zircões detriticos e idades-modelo Sm-Nd. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 141 pp.

RODRIGUES, J.B.; PIMENTEL, M.M. ; BUHN, B., DARDENNE, M. A. E ALVARENGA, C.J.S., 2008. Provenance of vazante group – preliminary data. Anais do VI South American Symposium on Isotope Geology. Bariloche-Argentina.

ROMAGNA, G. AND COSTA, R.R., 1989. The Morro Agudo zinc, and lead ore deposit, Paracatu, Minas Gerais. Excursion Guide: International Geochemical Congress Soc. Bras. Geoquímica, Brasília (1989) pp. 149–163

ROSSI, P.; ANDRADE, G.F. AND GASPAR, J.C., 1996. The Peixe (Tocantins, Brazil) mesoproterozoic corundum-bearing syenite pegmatite complex: age, considerations on its origin and regional significance. Anais 390 Cong. Bras. Geol., Salvador, SBG, 6, 426-429.

SANCHES, A.L., 1998. O fosforito proterozóico da região de Irecê (Bahia): caracterização cristalográfica e química. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 93 p.

SANCHES, A.L., MISI, A., KAUFMANN, A.J. E AZMY, K., 2007. As sucessões carbonáticas neoproterozóicas do Cráton do São Francisco e os depósitos de fosfato: correlações e fosfogênese. Revista Brasileira de Geociências, 37 (4 - suplemento): 182-194.

- SANTOS R.V., ALVARENGA C.J.S., DARDENNE M.A., SIAL A.N. & FERREIRA V.P., 2000. Carbon and oxygen isotope profiles across Meso-Neoproterozoic limestones from central Brazil: Bambuí and Paranoá Groups. *Precambrian Res.*, 104:107-122.
- SAVENKO, A.V., 2010. On the Physicochemical Mecanismo f Diagenetic Phosphorite Syntesis in the Modern Ocean. *Geochemistry International*, Vol. 48, P. 194-201.
- SHARP, Z., 2007. *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson Prentice Hall, NJ, 344 p.
- SHATROV, V.A. & VOITSEKHOVSKII, G.V. 2009. Reconstruction of phosphate formation environments (from data on distribution of lanthanides). *Russian Geology and Geophysics* 50, P. 850–862
- SHAW, H.F. e WASSERBURG, J.G., 1985. Sm-Nd in marine carbonates and phosphates: implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages. *Geochim. Cosmochim Acta* 49, 503-518.
- SHEMESH A., KOLODNY Y. AND LUZ B., 1988. Isotope geochemistry of oxygen and carbon in phosphate and carbonate of phosphorite francolite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2565-2572.
- SHEMESH, A. e KOLODNY, Y., 1988. Oxygen isotope variations in phosphorites from the southeastern Tethys. *Israel Journal of Earth- Sciences* 37, 1–15.
- SHEN, Y.; SCHIDLOWSKI, M. & CHU, X., 2000. Biogeochemical approach to understanding phosphogenic events of the terminal Proterozoic to Cambrian. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 158, P. 99–108.
- SHIELDS, G. e STILLE, P., 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology*, 175, p. 29–48.
- SHIELDS, G. e OCH, L., 2011. The Case for a Neoproterozoic Oxygenation Event: Geochemical evidence and Biological Consequences. *GSA Today*, vol. 21, nº 3, P. 4-11.
- SHIELDS, G., STILLE, P. e BRASIER, M.D., 2000. Isotopic Records Across Two Phosphorite Giant Episodes Compared: The Precambrian-Cambrian and the Late Cretaceous-Recent. *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*, SEPM Special Publication No. 66, P.103-115.

- SHIELDS, G.A., KIMURA, H., YANG, J. AND GAMMON, P. (2004): Sulphur isotopic evolution of Neoproterozoic-Cambrian seawater: new francolite-bound sulphate $\delta^{34}\text{S}$ data and a critical appraisal of the existing record. *Chemical Geology* 204, 163-182.
- SILVERMAN, S.R.; FUYAT, R.K. e WEISER, J.D., 1952. Quantitative determination of calcite associated with carbonate-bearing apatites: *American Mineralogist* 37: 211-222.
- SMECK, N.E., 1985. Phosphorus dynamics in soils and landscapes. *Geoderma* 36: 185–199
- SRIVASTAVA N.K., 1982. Algumas observações sobre estromatólitos dos Grupos Una (Bahia) e Vasa-Barris (Sergipe), Nordeste do Brasil. *Ciências da Terra*, 3:7-11.
- SRIVASTAVA, N.K., 1986. Os estromatolitos da Formação Salitre, Bahia: relatório preliminar de viagem. Salvador, CBPM.
- STACEY J.S., ZARTMAN R.E., NKOMO I.T., 1968. A lead isotope study of galenas and selected feldspars from mining districts in Utah. *Econ. Geol.*, 63:796-814.
- STACEY, J.S. & KRAMERS, J.D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 26 p. 207-221.
- STAUDIGEL H., DOYLE P. AND ZINDLER A., 1985. Sr and Nd isotope systematics in fish teeth. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 76, 45-56.
- STRIEDER, A.J. e NILSON, A.A., 1992. Melange ofiolítica nos metassedimentos Araxá de Abadiânia (GO) e implicações tectônicas regionais. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 22, n. 2, p. 204-215.
- TEIXEIRA, L.B., MARTINS, M., BRAUN, O.P.G., 1993. Evolução geológica da Bacia São Francisco com base em sísmica de reflexão e métodos potenciais. II Simpósio sobre o Craton do São Francisco, SBG, Núcleo Bahia. *Anais* 179–181.
- TORQUATO J.R.F. 1980. Aplicações do estudo de isótopos de carbono e oxigênio ao estudo do Precambriano brasileiro. Tese Professor Titular, Universidade Federal do Ceará, 268 p.

- TORQUATO, J.R.F. e MISI, A., 1977. Medidas isotópicas de carbono e oxigênio em carbonatos do Grupo Bambuí a região Centro-Norte do Estado da Bahia: *Rev. Bras. Geoc.* 7: 14-24.
- TURNBULL, M.J.M. & MOORBATH, S., 1997. Discussion on Sm-Nd isotopic age of Precambrian-Cambrian boundary in China. *Geol. Mag.* 134 (4), P. 571-574.
- VAN CAPPELLEN P. AND BERNER R. A., 1991. Fluorapatite crystal growth from modified seawater solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1219–1234.
- VEIZER, J.; COMPSTON, W.. 1976. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Precambrian carbonates as an index of crustal evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 905-915.
- VEIZER, J.; COMPSTON, W.; CLAUER, N. e SCHIDLOWSKI, M., 1983. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Late Proterozoic carbonates: evidence for a “mantle” event at ~900 Ma ago. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 293-302.
- VEIZER, J.; ALA, D.; AZMY, K.; BRUCKSCHEN, P., BRUHN, F; BUHL, D. CARDEN, G.; DIENER, A.; EBNETH, S.; GODDRIS, Y., JASPER, T.; KORTE, C.; PAWELLEK, F.; PODLAHA, O. AND STRAUSS, H., 1999. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, 161: 59-88.
- WALKERS, T.W. E SYERS, J.K., 1976. The fate of phosphorus during pedogenesis. *Geoderma*, 15, P. 1-19.
- WRIGHT, J.; SCHRADER, H. e HOLSER, W.T., 1987. Paleoredox Variations in ancient ocean recorded by rare earth elements in fossil apatites. *Geochimica and Cosmochemica Acta*, Vol. 51, 631-644.
- ZANIN, Y. N., 1989. Phosphate-bearing weathering crusts and their related deposits, in Balasubramanian, K. S., et al., eds., *Weathering; its products and deposits*. Vol. II. Products-deposits-geotechnics: Athens, Theophrastus Publications, p.321-367.
- ZARTMAN, R.E. e STACEY, J.S., 1971. Lead isotopes and mineralization ages in Belt supergroup rocks, northwestern Montana and northern Idaho: *Econ. Geol.*, v. 66, p. 846-860.

ZHANG X.; HU, W.; JIN, Z.; ZHANG, J.', QIAN Y., 2008. REE Compositions of Lower Ordovician Dolomites in Central and North Tarim Basin, NW China: A Potential REE Proxy for Ancient Seawater. *Acta Geologica Sinica*, Vol. 82 No. 3 pp. 610-621