

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

METODOLOGIAS ISOTÓPICAS Sr^{87}/Sr^{86} , δC^{13} e δO^{18}
EM ESTUDOS
GEOLÓGICOS E ARQUEOLÓGICOS

MÁRCIA CORRÊA MACHADO

ORIENTADOR – Prof. Dr. Farid Chemale Jr.

Porto Alegre – 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

METODOLOGIAS ISOTÓPICAS Sr^{87}/Sr^{86} , δC^{13} e δO^{18}
EM ESTUDOS
GEOLÓGICOS E ARQUEOLÓGICOS

MÁRCIA CORRÊA MACHADO

ORIENTADOR – Prof. Dr. Farid Chemale Jr.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jean Michel Lafon – Instituto de Geociências, UFPA

Prof. Dra. Karen Badaracco da Costa – Instituto Oceanográfico, USP

Prof. Dr. Milton L. L. Formoso – Instituto de Geociências, UFRGS

Tese de Doutorado apresentada como
requisito parcial para a obtenção do Título
de Doutor em Ciências.

Porto Alegre – 13

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto
Vice-Reitor: *Rui Vicente Oppermann*

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias
Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Machado, Mácia Corrêa
Metodologias isotópicas Sr87/Sr86, $\delta C13$ e $\delta O18$. / Mácia
Corrêa Machado. - Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2013.
[265 f.] il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do
Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em
Geologia, Porto Alegre, RS - BR, 2013.

Orientador: Farid Chemale Junior

1. Geocronologia. 2. Isótopos de Sr. 3. Isótopos de C e O. 4.
Isótopos em Arqueologia. I. Título.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Geociências - UFRGS
Miriam Alves CRB 10/1947

“The presente is the key to the past.”

James Hutton

*“Los que están encantados com la práctica sin la ciencia
son como los timoneros
que entran em el barco sin timón ni brújula,
ya que nunca tendrá la certeza se su destino.”*

Leonardo da Vinci

*“L’utopie est là sur l’horizont.
Je m’approche deux pas, elle s’écarte deux pas.
Je marche dix pas et l’horizont s’écarte dix pas.
Plus je marche, n’atteindre jamais.*

*A quoi serve l’utopie?
Convient à ceci: elle sert à ne jamais s’arrêter de marcher.”*

Eduardo Galeano

*Dedico esta tese aos Meus Pais “in memoriam”,
Antônio Jorge Machado & Dalgê Maria Corrêa Machado,
e também
ao Prof. Dr. Koji Kawashita, sua esposa Dna. Luiza,
Dna. Yvonne e mon petit grand Amour.*

AGRADECIMENTOS

Uma tese de doutorado é um trabalho longo e que não se elabora sozinho. O tempo em que cada etapa é executada necessita sempre da ajuda e muitas vezes da paciência de diversas pessoas. Como esta tese foi realizada envolvendo o uso de diversos laboratórios e com o apoio de muitas pessoas a lista de agradecimentos é longa. Eu sei que, mesmo com esta longa lista, ainda certamente faltará alguém. Antecipadamente peço, portanto, desculpas a quem esquecer.

Gostaria de agradecer em primeiro lugar à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) como instituição de ensino e empresa na qual trabalho. Ao Instituto de Geociências (IG-UFRGS), onde estou lotada, pela oportunidade dada de afastamento das minhas funções profissionais e pelo privilégio de almejar este título de Doutora em Ciências com ênfase em Geoquímica. Agradeço também ao IG-UFRGS pela oportunidade, anteriormente concedida, de obtenção do título de Mestre em Geociências na área de concentração de Geologia Marinha e pelo título de Geóloga, ambos conciliados ao meu expediente profissional e à paciência dos meus antigos chefes professores doutores na época.

Ao meu orientador Prof. Dr. Farid Chemale Jr., pela ideia original do Projeto de Tese, pelas horas dispensadas em busca das soluções dos problemas e pela oportunidade de conhecer outros laboratórios onde pude trocar experiências metodológicas, amplificando, com isso, meu leque de conhecimentos.

Ao Mestre dos Mestres, Prof. Dr. Koji Kawashita, por ser muito mais que um grande pesquisador, pela troca de opiniões durante este trabalho e em outros tantos nos últimos anos, pelas discussões geológicas, físicas, químicas e técnicas, entre outras.

Ao Prof. Dr. Ivo A. Dussin, pelo convite para participar do Projeto Espinhaço em MG, e por ter sido um amigo tão admirável nesses últimos anos.

Ao pessoal do PPGGEO-IG-UFRGS, ao Prof. Dr. Elírio E. Toldo Jr., à Profa. Dra. Ana M. Misuzaki e aos colegas Roberto Martins, Letícia Barbosa e Desmond Barbosa, sempre tão solícitos em atendimento a meus inúmeros pedidos no acelerado ritmo de tramitação dos meus relatórios de afastamento e/ou de renovação de doutorado para a UFRGS.

Aos colegas da secretaria do IG-UFRGS pelos rápidos e prestativos auxílios, mesmo quando eu me encontrava a quilômetros de distância. Elton, Zélia e tantos outros colegas que me atenderam durante este período, muito obrigada por tudo.

Aos funcionários das bibliotecas da Geologia (GEO) e das Ciências Sociais e Humanidades (CSH) da UFRGS, que sempre me auxiliaram em minhas procuras por bibliografias.

Aos meus antigos colegas de LGI-UFRGS, Téc. Quím. Gisela Raupp de Castro, Téc. Fabrício dos Santos, Quím. Juliana Lautert, Dra. Lucy Chemale, Téc. Sandra Machado, Dra. Anelise Bertotti, Dra. Cristiane Gomes, Msc. Felipe Guadagnin, Msc. Marcelo dos Santos, Msc. Maurício Borba, entre outros, que muito auxiliaram no início do esboço do projeto de doutorado no meio de “n” análises isotópicas realizadas. Às Profa. Dra. Andréa R. Jelineck, Profa. Dra. Juliana C. Marques, Profa. Dra. Carla C. Porcher e ao Prof. Dr. Edinei Koester pelas discussões geológicas. Ao Técnico Maurício de Souza, pelas grandes ideias nas montagens das amostras e imagens de MeV na UFRGS e depois no IG-USP. À Dra. Sara Nascimento e à Dra. Cristiane P. da Silva, por solicitarem suas análises, contribuindo de forma indireta para um dos temas desta tese, ou seja, uma nova proposta de metodologia em face da mínima quantidade de amostras.

Ao pessoal do LaPAS-IO-USP, Profa. Dra. Karen B. Costa, Prof. Dr. Felipe A. de L. Toledo, Oceana. Louise de Oliveira, Dra. Maria A. G. Pivel, Prof. Dr. Flávio R. Calippo, Msc. Ocean Heliane B. Ferrarese, Técn. Edilson Farias, entre outros, pela maravilhosa acolhida quando estive separando amostras e aprendendo de forma tão prazerosa Paleocceanografia e Geoquímica Marinha. Obrigada pelo convite para estagiar no LaPAS.

Ao pessoal do CPGeo-USP, Profa. Dra. Marly Babisky, Prof. Dr. Wilson Teixeira, Prof. Dr. Antônio Thomaz Filho, às meninas Helen Sonoki, Ivone Sonoki e Liliane Petronilho, a Solange de Souza, a Isabel Ruiz, a Gisele Enrich, ao Artur Onoe, Key Sato e Rodrigo Silva pelas trocas de experiências entre técnicas de separações isotópicas de Sr e toda a ajuda nos ensinamentos das metodologias.

Ao grupo de pesquisadores do LAGIR-UERJ, Prof. Dr. Cláudio Valeriano e sua admirável equipe, Profa. Dra. Diana Ragatky, Dra. Silvia Medeiros, Profa. Dra. Monica Heibron, Geol. Gilberto Vaz, Geol. Carla Neto e Téc. Leonardo Tavares pela excelente acolhida e colaboração em todas as minhas análises e ensinamentos.

Ao pessoal dos Lab. Geodinâmicos da UNB, Prof. Dr. Roberto Ventura, Prof. Dr. Elton Dantas, Profa. Dra. Natália Hauser, Prof. Dr. Máximo Matteini, Profa. Dra. Lucieth Viera, e aos funcionários Jaqueline Rodrigues, Quím. Barbara Lima, Geol. Érico Zacchi, por todo o apoio durante as minhas análises de isótopos radiogênicos. Ao pessoal do LAIS-UNB, ao Dr. Luis Mancini e ao Quím. Eduardo Neiva, pela paciência durante a minha iniciação aos isótopos estáveis. Ao colega de tema de doutorado Murilo Bastos, pela sua extraordinária didática e enorme experiência com dentes e ossos de paleoíndios. Aos amigos Afonso de Souza, Maria José de Souza, Pamela Pavanetto, Alzhimar Ramalho e Humberto Melo por terem feito Brasília se tornar tão agradável após as rotinas exaustivas de trabalho com suas conversas e trocas de ideias.

Ao pessoal do MAE-USP, Profa. Dra. Maria C. Scatamacchia, Prof. Dr. Astolfo G. de Melo Araújo, Prof. Dr. Paulo de Blasis, por terem me iniciado na Arqueologia. À secretária Vanusa, por tantos contratemplos resolvidos nas correrias do Pós-MAE. Ao pessoal do LEEH-IB-USP, ao Prof. Dr. Walter A. Neves e ao Biol. Max Ernani, pela curadoria das amostras em sítios arqueológicos de Lagoa Santa – MG e doação das amostras de seu acervo. Ao Msc. Geol. André Strauss, a Vet. Nina Hochreiter e ao Alex Sonoda, pelo campo arqueológico, conversas e trocas de experiências em campo e no pós-campo e pela aprendizagem em curadoria de amostras de sítios arqueológicos.

Aos mineiros Msc. Geol. Claiton Pinto (CPRM/MG), Profa. Dra. Glaucia Queiroga, Prof. Dr. Maximiliano Martins, pelas conversas e trocas de experiências em campo e em Laboratório.

A minha família, Maria, Marta, Marlei, Raquel, Jorge, Rafaela, Virgínia, Julia, Maria Antônia, Gabriel, eu AMO vocês. Obrigada pela ajuda nos períodos de minhas longas ausências, pelas conversas e divergências, serão sempre a grande família Corrêa Machado, sempre em busca de um final feliz.

Às amigas Giane Esteves, Manom, Paula Bianchetti, Maria Helena Capelari, Márcia Boeira, e aos amigos Alexandre Bestetti e Ronaldo Bernardo, entre tantos outros, que me ajudaram em diversos momentos deste longo trabalho com palavras de incentivo e torcendo sempre por mim.

Minha gratidão à luz que brilha forte todos os dias e me guia em minha jornada.

RESUMO

Esta tese foi desenvolvida com o objetivo de propor metodologias para análises isotópicas de Sr com quantidades reduzidas de amostras e ácidos, com aplicações em foraminíferos, carbonatos e conchas continentais.

Uma abordagem metodológica às análises isotópicas de Sr envolvendo microfósseis em estudos geológicos de bacias sedimentares distintas, com uma nova proposta de metodologia em comparação às usuais já em rotina, é discutida, bem como os resultados encontrados. Um valor de consenso para o NBS-987 é proposto.

A quimioestratigrafia isotópica de Sr, C e O é aplicada ao estudo de carbonatos de uma bacia sedimentar petrolífera da Venezuela. A ênfase é dada à discussão dos isótopos radiogênicos de Sr aplicados à estratigrafia isotópica, e aos isótopos estáveis C e O, aplicados a variações climáticas e definição do ambiente de deposição da seção em estudo. Foi possível caracterizar um aumento da razão de Sr^{87}/Sr^{86} por carreamento de Sr continental em um mar restrito, onde se instalou a Bacia do Maracaibo. Os dados δO^{18} e δC^{13} apontam para dois grupos (*clusters*) e variam de -3,76 a -11, e de -1,75 a -13,87, respectivamente. Um dos *clusters* (de $\delta C^{13} = -2,5 \pm 1,0$ e de $\delta^{18}O = -10,0 \pm 1,5$) ilustra a deposição marinha homogênea em condições tropicais, enquanto o segundo cluster reflete a ciclicidade provocada pela circulação do oceano Atlântico com água de mais fria ou clima com tendência de resfriamento. Os valores δC^{13} entre $-2,5 \pm 1,0$ não se encaixam com a excursão significativa do isótopo de carbono como esperado para o evento anóxico oceânico (OAE).

Na última parte deste trabalho, as razões isotópicas de Sr^{87}/Sr^{86} , C^{13}/C^{12} e O^{18}/O^{16} são aplicadas à Arqueologia. Um estudo envolvendo os resultados destes isótopos em conchas carbonáticas de três sítios arqueológicos distintos da Província Arqueológica de Lagoa Santa, em Minas Gerais, é apresentado e discutido. A aplicação da técnica de isótopos de estrôncio para estudos de migração em humanos e animais de sítios arqueológicos é revisada.

ABSTRACT

This thesis has been developed in order to propose methods for isotopic analysis of Sr with small amounts of samples and acids applied to forams, carbonate rocks and continental shells.

A methodological approach to the Sr isotopic analyzes involving microfossils in geological studies of distinct sedimentary basins, with a proposed new methodology as compared to the usual routine is discussed, as well as the results. A consensus value for the NBS-987 is proposed.

The chemostratigraphy isotopic Sr, C and O is applied to the study of carbonates from the hydrocarbon producing Maracibo Basin, Venezuela. Radiogenic Sr isotopes applied to high resolution stratigraphy and C and O stable isotope applied to climate variation and definition of depositional environment are herein discussed for the studied section. Higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios are present as result of influxo of continental Sr in a restricted sea, where formed the Maracaibo Basin. $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ data are divided in two groups (clusters) ranging from -3,76 to -11 and from -1,75 to -13,87, respectively. The main *cluster* ($\delta^{13}\text{C} = -2,5 \pm 1,0$ and $\delta^{18}\text{O} = -10,0 \pm 1,5$) suggests a homogeneous marine depositon under tropical conditions, whereas the second one reflects a cyclicity associated with Atlantic ocean circulation with cololer water or clima with cooling trend. $\delta^{13}\text{C}$ values between $-2,5 \pm 1,0$ do not support the so-called global Ocean Anoxic Event OAE3.

The emphasis is on discussion and review of stable isotopes of C and O and the possible events that would be related to the last event of the anoxic Cretaceous period known as abbreviated OAE3.

In the last part of this work, the isotopic ratios of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ are applied to archeology. A study of the results of these isotopes in carbonate shells of three distincts archaeological Provincial Archaeological Lagoa Santa, in Minas Gerais, is presented and discussed. The application of the technique of strontium isotopes for migration studies in humans and animals from archaeological sites is reviewed.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	17
CAPÍTULO 1	18
1.1 – Introdução.....	19
1.2 – Objetivos.....	20
CAPÍTULO 2 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS	20
2.1 - A Geocronologia.....	20
2.2 - O Elemento Químico Estrôncio.....	21
2.3 - Os Isótopos de Estrôncio em Geologia.....	24
2.4 - O Estrôncio como Traçador Isotópico.....	25
2.5 - O Estrôncio em Microfósseis.....	29
2.6 - A Estratigrafia Isotópica do Estrôncio.....	32
CAPÍTULO 3 - ESTUDOS EM MICROFÓSSEIS DE BACIAS BRASILEIRAS	34
3.1 - Metodologias de Coleta de Amostras nas Bacias Brasileiras.....	34
3.2 - Preparações das Amostras de Microfósseis.....	35
3.3 - Metodologias para Separação do Sr de Microfósseis.....	36
3.4 - Análises Espectrométricas em Microfósseis.....	38
3.5 - Resultados das Amostras nas Bacias Brasileiras.....	39
3.6 - Conclusões para as Amostras das Bacias Brasileiras	46
3.7 - Referências Primeira Parte.....	49
3.8 - Comentários Artigo 1.....	55
3.9 - Submissão Artigo 1	56
The role¹⁰ of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr value on SRM-987 and modern sea Sr applied to strontium isotope stratigraphy (SIS) and an easier approach to get precise data in foraminifera.	57
SEGUNDA PARTE	74
CAPÍTULO 4	75
CAPÍTULO 4 - ISÓTOPOS Sr, C E O EM CARBONATOS	76
4.1 – Carbonatos.....	77
4.2 - Isótopos Estáveis.....	80
4.3 - Isótopos de Carbono.....	83
4.4 - Isótopos de Oxigênio.....	88

4.5 - Eventos de Anoxia Associados a Bacias Sedimentares.....	89
CAPÍTULO 5 - A BACIA DE MARACAIBO, NA VENEZUELA.....	91
5.1 - A Formação La Luna.....	94
5.2 - Amostras da Bacia de Maracaibo.....	99
5.3 - Metodologias para Separação de Sr de Carbonatos.....	101
5.4 - Análises Espectrométricas de Sr da Formação La Luna.....	102
5.5 - Metodologias de Separação de Isótopos Estáveis em Carbonatos.....	103
5.6 - Referências Segunda Parte.....	104
5.7 - Comentários Artigo 2	112
5.8 - Submissão Artigo 2	113
Strontium, carbon and oxygen isotope studies in carbonate rocks of La Luna Formation (Venezuela)	116
TERCEIRA PARTE	154
CAPÍTULO 6.....	155
CAPÍTULO 6 - ISÓTOPOS Sr, C E O EM ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS.....	156
6.1 - Considerações sobre a Arqueologia e Geologia.....	156
6.2 - Nossa Origem, Evolução e Povoamento das Américas.....	158
6.3 - Estudos Anteriores e Datações na Região de Lagoa Santa (MG).....	167
CAPÍTULO 7 - O Estrôncio e sua Assinatura no Ciclo Vital	172
7.1 - Isótopos de Sr em Estudos de Migração	179
7.2 - Estudos de Isótopos Estáveis e Migração	183
7.3 - Estudos Isotópicos e Migração em Sítios Arqueológicos Brasileiros.....	184
CAPÍTULO 8 – CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA ESTUDADA.....	186
8.1 - Caracterizações do Meio Físico da Região de Lagoa Santa.....	189
8.1.1 – Clima.....	189
8.1.2 – Hidrografia.....	190
8.1.3 - Relevo e Geomorfologia.....	192
8.1.4 – Solos.....	198
8.1.5 - Cobertura Vegetal.....	199
CAPÍTULO 9 - GEOLOGIA DA REGIÃO.....	201
9.1- O Contexto Geotectônico.....	201
9.2 - A Geologia Regional	203

9.2.1 - Complexo Gnáissico-Migmatítico.....	204
9.2.2 - Grupo Macaúbas.....	204
9.2.3 - Grupo Bambuí.....	205
9.2.3.1 - Formação Sete Lagoas	207
9.2.3.2 - Formação Serra de Santa Helena	219
9.2.3.4 - Coberturas Cenozoicas.....	210
9.2.3.4.1 - Coberturas Detrito-lateríticas	210
9.2.3.4.2 - Depósitos Aluvionares.....	210
CAPÍTULO 10 – METODOLOGIA APLICADA.....	211
10.1 - A Metodologia de Separação e Preparação das Amostras	211
10.2 - A Metodologia de Separação do Sr.....	213
10.3 - A Espectrometria de Massas.....	215
10.4 - Análises de Isótopos Estáveis.....	220
10.5 - Referências Terceira Parte	221
10.6 - Comentários Artigo 3.....	237
10.7 - Submissão Artigo 3.....	238
Strontium, carbon and oxygen isotope compositions of shell fragments from Archaeological Lagoa Santa Province (MG - Brazil).....	239

Lista de Figuras

- Figura 1** – Resumo esquemático das propriedades químicas e físicas do estrôncio. Modificado do livro de Watts & Howe (2007), Faure (1986) e do *site* <http://www.webelements.com> acessado em 20 abril 2013 da The University of Sheffield.22
- Figura 2** – Espécies de foraminíferos estudados nas amostras das Bacias de Campos e do Espírito Santo, observação em lupa binocular.35
- Figura 3** - Distribuição da cobertura de rochas carbonáticas na superfície terrestre. Fonte: Ford & Williams (2007), modificada por Travassos (2008-2010).78
- Figura 4** – Estrutura química do íon carbonato e do carbonato de cálcio em projeção espacial. Modificado de Peter Copeland & Bill Dupré (2004).79
- Figura 5** – Resumo esquemático das propriedades químicas e físicas do C. Modificado do livro de Who & Howe (2007), e do *site* <http://www.webelements.com> acessado em 20 abril 2013 da *The University of Sheffield*.83
- Figura 6** – Resumo esquemático das propriedades químicas e físicas do O. Modificado do livro de Who & Howe (2007), e do *site* <http://www.webelements.com> acessado em 20 abril 2013 da The University of Sheffield.88
- Figura 7** – Localização da área do estudo. Fonte: modificado a partir de Parra *et al.*, 2003, e da imagem de satélite, acessado em 13 de março de 2013, em <http://www.tageo.com>.92
- Figura 8** – Corte transversal da Bacia de Maracaibo e suas falhas. (Modificada a partir de Schlumberger, 1997).94
- Figura 9** – Extensão da Formação La Luna na Venezuela e suas fácies. (Modificado a partir de Parnaud *et al.*, 1995; González de Juana *et al.*, 1980; Kiser, 1989, e Roger *et al.*, 1989, em Schlumberger. 1997).96
- Figura 10** – Coluna estratigráfica com níveis de deposição da seção estuda. (Modificado a partir de Rey *et al.*, 1994).97
- Figura 11** – Coluna estratigráfica Seção San Miguel – Formação La Luna (Venezuela). Modificado de Rey *et al.* (2004).100
- Figura 12** – Resumo dos períodos geológicos e evolução da vida no Planeta. (<http://fossil.uc.pt/pags/escala.dwt>, Universidade de Coimbra, acessado em 23 de março de 2013).160
- Figura 13** – Rotas de chegada do homem à América, segundo Neves e Pilo (2008); os dados da figura estão em anos. Modificado a partir da Revista Problemas Brasileiros de 2009, nº 391.163
- Figura 14** – Composição dental de um indivíduo adulto e composição do dente. Modificado a partir de <http://wapedia.mobi/pt/Dente> acessado em 10/03/2013.173
- Figura 15** – Difratoogramas de raios X das fases minerais do esmalte, da dentina e do osso. Modificado de Delfino *et al.* (2010).175
- Figura 16** – Micrografia (MEV) do tecido típico da dentina. Fonte: Delfino *et al.* (2010).176
- Figura 17** – Formação do esmalte de dentes humano em anos. Modificado de Bentley (2006).177
- Figura 18** - Estruturas de um osso e difratogramas de raios X das fases minerais do osso. Fonte: Antônio C. Guastaldi & Anahi H. Aparecida (2010).178

Figura 19 - Localização dos sítios estudados. Modificado a partir de Proust <i>et al.</i> (2003).	187
Figura 20 - Base cartográfica da região dos sítios estudados. Modificado a partir de Eliane Voll (2012).	188
Figura 21 – Mapa das principais drenagens na região em estudo. Fonte: Projeto APA CARSTE LAGOA SANTA - CPRM (1998).	191
Figura 22 – Imagens de Satélite das principais Geomorfologias Brasileiras e drenagens importantes na região em estudo. Modificado a partir Alkmin (2012).	193
Figura 23 – Mapa de parte das principais feições geomorfológicas de parte da região em estudo. Fonte: Projeto APA CARSTE LAGOA SANTA - CPRM (1998).	195
Figura 24 – Imagens de Satélite Landsat fornecidas pela Nasa (SRTM), reprojctadas e recortadas de acordo com a área de interesse deste Projeto de Doutorado. Modificado de Eliane Voll <i>et al.</i> , 2012 - Projeto SIG-Espinhaço.	200
Figura 25 – Mapa com o contexto Geotectônico da Região da Serra do Espinhaço Meridional. Fonte: Modificado a partir de Fernando F. Alkmin, Projeto Espinhaço (junho, 2011).	201
Figura 26 - Coluna estratigráfica do Supergrupo São Francisco, Bacia de São Francisco (Dardenne, 1978).	203
Figura 27 – Coluna Estratigráfica Composta do Cráton do São Francisco na Região do Grupo Bambuí e Macaúbas. Modificado a partir de Alkmin, Projeto Espinhaço (2011).	206
Figura 28 – Domínios Estruturais Cráton da área da APA do Carste de Lagoa Santa e Região do Grupo Bambuí. Modificado a partir de Projeto Vida CPRM (1998).	206
Figura 29 – Fragmento de concha após a etapa de limpeza mecânica e química.	212
Figura 30 – Microcolunas de Teflon durante separação de Sr.	214

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Concentrações médias de Rb, K, Sr, Ca e razões $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ nas principais rochas. Fonte: Turekian & Wedepohl, 1961.	24
Tabela 2 – Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para NBS-987 (VG-Sector 54 – UFRGS).	40
Tabela 3 – Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para NBS-987 (TRITON - UERJ).	41
Tabela 4 – Valores do branco total de Sr (VG-Sector 54 - UFRGS).	41
Tabela 5 – Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em foraminíferos plantônicos (VG-Sector 54 - UFRGS).	42
Tabela 6 – Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em foraminíferos bentônicos (VG-Sector 54 - UFRGS).	44
Tabela 7 – Valores médios das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos foraminíferos.	45
Tabela 8 – Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em foraminíferos da Bacia Barreirinhas (TRITON - UERJ).	45
Tabela 9 – Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (PDB) e $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (PDB) em calcários Grupo Bambuí. Modificado a partir de Kawashita (1996).	208

Lista de Quadros

- Quadro 1** – Principais paleoíndios da América Central e do Sul. Modificado de Greenberg *et al.*, (1986) e da Nova Enciclopédia Ilustrada Folha, (1996).161
- Quadro 2** – Parâmetros cristalográficos do dente humano (Bachmann & Zezell, 2005).174
- Quadro 3** - Composição elementar química de tecidos calcificados em humanos adultos. Modificado de Delfino *et al.* (2010).176

1^a PARTE

CAPÍTULO 1

1.1- Introdução

Esta tese de doutorado foi desenvolvida dentro das normas do Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul no formato de artigos científicos. A aplicação das metodologias isotópicas de estrôncio (Sr), carbono (C) e oxigênio (O) em estudos geológicos e arqueológicos foi dividida em três partes.

Na primeira parte desta tese, é apresentada uma abordagem metodológica às análises isotópicas de Sr envolvendo microfósseis em estudos geológicos de bacias sedimentares distintas. A ênfase é dada à descrição de uma nova proposta de metodologia em comparação às usuais já em rotina e à discussão dos resultados encontrados e esperados.

Na segunda parte, a quimioestratigrafia isotópica de Sr, C e O é aplicada ao estudo de carbonatos de uma bacia sedimentar petrolífera da Venezuela. Um destaque é dado à discussão e revisão sobre isótopos estáveis de C e O e aos possíveis episódios que seriam relacionados ao último evento anóxico do período cretácico conhecido abreviadamente como OAE3.

Na terceira e última parte deste trabalho, as razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ são aplicadas à Arqueologia. Um estudo completo foi realizado envolvendo estes isótopos em conchas carbonáticas de três sítios arqueológicos distintos da Província Arqueológica de Lagoa Santa, em Minas Gerais.

Em termos metodológicos, foram utilizadas no presente trabalho duas novas técnicas analíticas para obtenção das razões isotópicas de estrôncio. A primeira técnica aplicada a estudos geológicos de bacias sedimentares foi estabelecida com a análise direta de um único espécime de microfóssil calcário depositado diretamente no filamento de um espectrômetro de massa sem a necessidade de separar o elemento Sr via coluna cromatográfica pré-análise (como é usualmente realizado). A segunda propõe uma nova metodologia para a determinação de isótopos de Sr em restos de amostras de fragmentos diminutos de conchas recolhidos em sítios arqueológicos.

Esta tese é, portanto, composta de três artigos científicos, os quais seguem os temas já elencados nas partes descritas acima. Cabe ressaltar que a segunda e terceira parte deste trabalho apresenta somente o arcabouço teórico das metodologias, os resultados analíticos e suas interpretações são discutidos apenas nos manuscritos em inglês dos artigos submetidos às revistas.

1.2 - Objetivos

O objetivo da presente tese de doutorado é, em primeira instância, aplicar a geologia isotópica de Sr em diferentes situações geológicas e arqueológicas, com intuito de testar os limites interpretativos desta técnica.

São objetivos específicos:

- 1) desenvolvimento de metodologia de análises isotópicas de Sr em microfósseis e fragmentos de conchas de água doce de sítio arqueológico;
- 2) integração de dados estratigráficos e isotópicos de C, O e Sr em microfósseis e sedimentos Mesocenoicos (Bacias do Brasil e de Maracaibo, na Venezuela) e em fragmentos de conchas de água doce de sítios arqueológicos da região de Lagoa Santa, Minas Gerais;
- 3) integração dos dados e interpretação de época e paleoambiente dos materiais estudados.

As quantidades de amostras recebidas em laboratório, para os estudos de bacias sedimentares ou de sítios arqueológicos, muitas vezes são insuficientes para a utilização das metodologias isotópicas tradicionais. Associados a este problema, temos nos deparado com a dificuldade de recuperação destas amostras e com o alto custo envolvido em suas coletas, preparações e análises. Esta tese foi desenvolvida, partindo-se destes problemas básicos.

CAPÍTULO 2 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

2.1 – Geocronologia

A partir da descoberta da radioatividade, em 1896, por Becquerel, e das leis que regem a taxa de desintegração radioativa, entre 1903 e 1905, por Rutherford e Soddy & Schweidler, surge à ideia de aplicação deste fenômeno natural para determinação de tempo decorrido em eventos geológicos. Dentro da Geologia ocorre o início do desenvolvimento de um novo ramo, a Geocronologia, através da publicação de inúmeros trabalhos de cunho geocronológico. Entre estes trabalhos pode-se citar o de Arthur Holmes (1913) intitulado "The age of the Earth", que apresenta a primeira escala de tempo para a duração do Fanerozoico e do Pré-Cambriano, e o de Barrell (1917), que principia a utilização de dados de datações em rochas para construir uma escala de tempo (Fanerozoica).

O termo Geocronologia passa a ser usado em dois sentidos: no sentido *sensu lato* – qualquer processo de estudo de eventos geológicos em relação ao tempo cronométrico e cronoestratigráfico e à calibração mútua deles, criando assim uma escala de tempo; e no sentido *sensu stricto* – métodos de laboratório que determinam idades em unidades de tempo padrão (ano = ca. para *Kilo annum* = 10^3 anos; Ma = *mega annum* = 10^6 anos; e Ga = *Giga annum* – 10^9 anos), conforme Harland *et al.* (1990).

A geocronologia pode ser entendida, simplificada, como o ramo da ciência, desenvolvido dentro do campo das Geociências, que utiliza um conjunto de métodos de datação. Estes métodos podem ser utilizados para determinar a idade de fósseis, rochas e sedimentos, a fim de marcar e definir os diferentes eventos da história da Terra. Eventos estes são normalmente determinados através de estudos de geoquímica isotópica, utilizando razões isotópicas de elementos como Sr, Ar, Nd, Pb e U, entre outros.

A partir da década de 80, a geocronologia entrou numa fase de incorporação dos avanços tecnológicos correntes e de ampliação na utilização de novas técnicas para determinações isotópicas em outros elementos químicos (como, por exemplo, Lu-Hf, Re-Os e séries do U e Th). Ocorreu uma rápida evolução nos equipamentos de espectrometria de massas e, em decorrência disto, com novas metodologias foram sendo implantadas e/ou aprimoradas. O conhecimento científico, por sua vez, nestas áreas é vastamente ampliado, e, particularmente, os isótopos radiogênicos de estrôncio (Sr) aliados aos isótopos estáveis (carbono e oxigênio) passam a ser difundidos como excelentes marcadores dos processos naturais ocorridos em nosso meio ambiente.

2.2 - O Elemento Químico Estrôncio

O estrôncio (Sr) assim como o cálcio (Ca) é um elemento químico pertencente ao grupo dos metais alcalinos terrosos, grupo IIA da tabela periódica. Com número atômico 38, possui dois elétrons de valência no orbital “s” e forma íons com carga 2+: Sr^{2+} .

A Figura 1, compilada das informações de Watts & Howe (2007) e Faure (1986), ilustra um resumo das principais propriedades químicas e físicas para o elemento estrôncio, além de sua distribuição eletrônica e projeção química espacial adotada pela maioria dos autores.

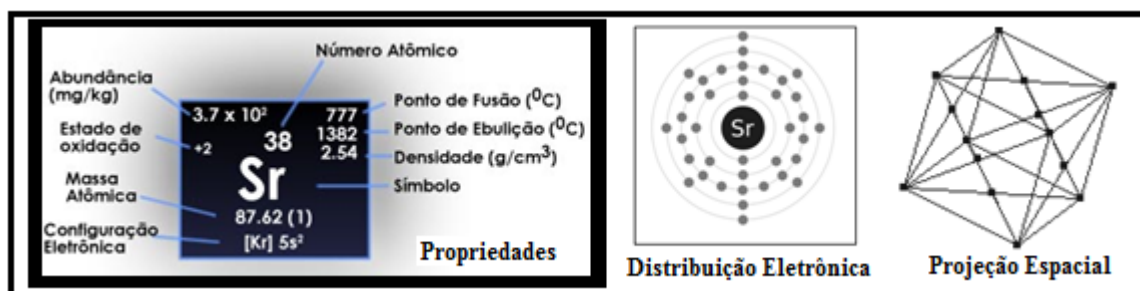


Figura 1 – Resumo esquemático das propriedades químicas e físicas do estrôncio. Modificado do livro de Watts & Howe (2007), Faure (1986) e do *site* <http://www.webelements.com> acessado em 20/04/2013 (The University of Sheffield).

Este elemento químico forma poucos minerais próprios, dos quais os mais importantes são a estroncianita (SrCO_3) e a celestita (SrSO_4). O raio iônico do íon Sr^{2+} é de 1,13 Å, sendo muito próximo ao raio do íon Ca^{2+} , que é de 0,99 Å, ou seja, o Sr^{2+} é aproximadamente 15% maior que o Ca^{2+} . Devido aos raios com dimensões próximas, torna-se possível a substituição do íon Ca^{2+} pelo íon Sr^{2+} nos retículos cristalinos de minerais como plagioclásio, apatita, sulfatos e carbonatos (calcita, dolomita e aragonita). A habilidade do Sr^{2+} em substituir o Ca^{2+} é um pouco restrita, pois o Sr^{2+} prefere sítios de coordenação octaédrica, enquanto os íons Ca^{2+} podem preencher sítios de coordenação hexa e octaédrica (Faure, 1986). Em alguns minerais, os íons Sr^{2+} podem também substituir os íons K^+ (por exemplo, no feldspato potássico), mas esta substituição só ocorrerá quando houver conjuntamente a substituição dos íons Si^{4+} pelo Al^{3+} , a fim de preservar a neutralidade elétrica.

Um maior aprofundamento geoquímico sobre este elemento é encontrado em Allègre (2008), Geyh & Schleicher (1990), Faure (1986) e Turekian & Wedepohl (1961). Em “Strontium and strontium compounds”, de Watts & Howe (2007), temos um aprofundamento maior e conciso das propriedades químicas deste elemento, bem como de seus compostos.

Como a Terra é um sistema dinâmico e em evolução, o movimento e as estocagens de seus materiais afetam todos os processos físicos, químicos e biológicos. Ao movimento ou ao ciclo de um determinado elemento ou elementos químicos através da atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera na natureza chamamos de ciclos biogeoquímicos (Limburg, 2004).

Dos 90 elementos encontrados na natureza, alguns são mais importantes aos seres vivos do que outros, segundo Odum (1988). Algo entre 30 a 40 elementos são

essenciais aos organismos vivos, alguns em maior quantidade, outros em menor. Elementos não essenciais também fluem na natureza, ligados a elementos essenciais. O estrôncio é um destes elementos não essenciais que entra na nossa vida associado a outros elementos essenciais de diversas formas. Os elementos que circulam pelos ciclos biogeoquímicos podem ser divididos em três grupos principais, segundo Botkin & Keller (1995): os seis principais macronutrientes que formam a maioria dos compostos orgânicos – carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N), hidrogênio(H), enxofre(S) e fósforo (P); os outros macronutrientes, necessários em grandes quantidades pela maioria das formas de vida, incluem o potássio (K), o cálcio (Ca), o ferro (Fe) e o magnésio (Mg); e os micronutrientes, utilizados em quantidades muito pequenas pelos organismos, que incluem o boro (B, utilizado pelas plantas verdes), o cobre (Cu, presentes em algumas enzimas) e o molibdênio (Mo, utilizado por algumas bactérias fixadoras de nitrogênio).

Os ciclos biogeoquímicos do estrôncio foram estudados inicialmente por Odum, em 1951, que o descreveu no artigo “A Estabilidade do Ciclo do Estrôncio Mundial”. Neste artigo, os ciclos globais de estrôncio foram resumidos sucintamente como um balanço de massa: o material que entra no oceano sedimenta-se no fundo, passa por diagênese a rochas sedimentares e, eventualmente, ígneas, retorna à superfície continental por vulcanismo e elevação. Odum suspeitava que o ciclo fosse fechado e estável, porque 95% de todo o material de drenagem do mar é estimado ser de origem sedimentar e ser novamente depositado como sedimento. Os 5% do material ígneo da drenagem do mar é igualado pelo material sedimentar incorporado às rochas ígneas a cada ano, o ciclo será estabilizado e fechado, não só para estrôncio e cálcio, mas, possivelmente, para todos os outros elementos também. Quatro fatores evidenciam essa hipótese: o equilíbrio das entradas e saídas das razões de Sr/Ca; o cálculo das taxas de fluxo; a identificação de um mecanismo autorregulador (basicamente as captações biológicas) e os dados paleoquímicos (Limburg, 2004).

Em rocha total, o teor de Sr pode chegar a valores tão altos quanto 2000 ppm (parte por milhão), mas em rochas graníticas cálcicas situam-se em geral entre 100 e 400 ppm. Estes valores de concentrações são encontrados na vasta literatura de geoquímica que temos atualmente. Para este trabalho, adotamos os teores médios dos 4 elementos mais mencionados como listados na tabela 1.

Tabela 1 - Concentrações médias de Rb, K, Sr, Ca e razões $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ nas principais rochas. Fonte: Turekian & Wedepohl, 1961.

Tipo de Rocha	Rb(ppm)	K (%)	Sr(ppm)	Ca(ppm)	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{atual}}^*$
Basalto	30	0,83	465	76.000	0,70855
Granito alto Ca	110	2,52	440	25.300	0.71013
Granito baixo Ca	170	4,20	100	5.100	0.72248
Sienito	110	4,80	200	18.000	0.71269
Folhelho	140	2,66	300	22.100	0.71198
Arenito	60	1,07	20	39.100	0.73356
Carbonato	30	0,27	610	302.300	0.70842
Argila rica ilita	200	6,0	20	22.100	0.79320

* Assumindo 600 Ma e $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{inicial}} = 0,7080$

O Sr é muito utilizado pelos geocronólogos. Sua razão $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ é um dado necessário para o cálculo das idades Rb-Sr e também como traçador em processos petrogenéticos, ambientais, arqueológicos e em áreas afins.

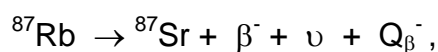
2.3 – Os Isótopos de Estrôncio em Geologia

Os átomos de um mesmo elemento que possuem diferentes valores de massa são chamados isótopos. A palavra “isótopo” vem do grego, *isos* (igual) e *topos* (lugar), a qual se refere a um local comum de um elemento específico na tabela periódica. O termo isótopo foi introduzido em 1913 por F. Soddy & A. Fleck, sendo aceito por toda a comunidade científica. Isótopo descreve a propriedade dos elementos que, apesar de terem massas diferentes, ocupam o mesmo lugar na tabela periódica, pois têm a mesma estrutura eletrônica e o mesmo número de prótons. Só o número de nêutrons difere (De Bièvre *et al*, 1984).

Para Lide (1995), o estrôncio tem quatro isótopos que ocorrem naturalmente, ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr e ^{88}Sr . Os isótopos ^{84}Sr , ^{86}Sr e ^{88}Sr são estáveis e não radiogênicos, ou seja, não sofrem alterações e permanecem constantes na natureza. O isótopo estável mais abundante é o ^{88}Sr , com 82,62% do total de átomos de Sr (assumindo $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$ para o valor de normalização e $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,056584$), o isótopo ^{86}Sr possui 9,863%, e o isótopo estável menos abundante é o ^{84}Sr , com apenas 0,56% do total. O único isótopo de estrôncio natural variável é o de massa 87 proveniente do decaimento do rubídio (^{87}Rb).

O rubídio, por sua vez, é um elemento químico raro na natureza, que não forma qualquer mineral. Geralmente aparece substituindo o potássio (K), devido às similaridades entre o raio iônico e a carga de ambos. O Rb é um metal alcalino, grupo IA da tabela periódica, que possui dois isótopos naturais: o isótopo ^{85}Rb com

72,1654% e o ^{87}Rb com 27,83% de abundância. Este elemento é radioativo e decai através da emissão de uma partícula β^- formando ^{87}Sr , conforme a seguinte equação:



onde ν é o antineutrino e Q_{β^-} é a energia total do processo. Segundo Faure (1986), a constante de decaimento para esta reação é $\lambda = 1,42 \times 10^{-11} \text{ anos}^{-1}$, e a energia envolvida neste processo é de somente 0.275 meV (millieletron volt). O tempo de meia-vida para esta reação é de 48,8 Ga ($T_{1/2} = 48,8 \times 10^9 \text{ anos}$).

Os isótopos com massa da ordem do Sr, ou até menores, têm razões isotópicas muito bem conhecidas e não há evidências de fracionamento isotópico por processos físico-químicos e biológicos, como é observado em certos elementos leves como H, C, O, N e S.

2.4 -2 O Estrôncio como Traçador Isotópico

Nas últimas décadas, muitos trabalhos foram desenvolvidos utilizando o isótopo de Sr como traçador isotópico, sendo isso possível devido às peculiaridades deste isótopo descritas anteriormente e à possibilidade de seu uso em diversas áreas. As principais áreas em que podemos destacar este uso são: Arqueologia, Geologia, Hidrologia, Medicina e Paleontologia.

O estrôncio contido nas rochas é liberado por intemperismo. Como mencionado anteriormente na explicação de seu ciclo biogeoquímico, quando expostas à superfície, as rochas são submetidas a processos de decomposição de baixa temperatura (intemperismo e/ou diagênese), ocorrendo facilmente a lixiviação do Sr. O estrôncio lixiviado é levado aos oceanos através de sedimentos carreados pelas águas de rios e de chuva e pela dissolução de rochas de encostas proximais. Uma pequena quantidade de Sr é também transferida diretamente dos oceanos para a atmosfera e destes para os continentes por precipitação (Capo *et al.*, 1998). A crosta continental supre parte do estrôncio dissolvido (enriquecido em ^{87}Sr) nos oceanos, enquanto o manto superior libera este elemento, principalmente por meio da atividade hidrotermal nas cadeias meso-oceânicas e pelo intemperismo submarino de basaltos. A maneira como ocorrem estas reações químicas na interface solução-mineral é que vai ser responsável pela maneira como o Sr irá ser adicionado ao ciclo hidrológico (Kauskopf *et al.*, 1995).

Durante o processo de intemperismo e/ou diagênese, as rochas perdem preferencialmente o ^{87}Sr radiogênico de sua estrutura cristalina, devido à incompatibilidade geoquímica pelo processo de lixiviação, por exemplo, e são transportadas na direção dos mares (Dash, 1969; Brass, 1975). Isso acontece também nos solos que aparecem mais enriquecidos de argilo-minerais como esmectitas, porque são mais suscetíveis a trocas catiônicas. A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do Sr dissolvido nos oceanos varia lentamente na escala de tempo geológico em resposta a variações relativas nas taxas de intemperismo da superfície continental e das rochas do assoalho oceânico. Esta dependência das taxas de intemperismo varia em função do sistema climático (Clemens *et al.*, 1993). As implicações climáticas desta razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dependem, conseqüentemente, dos parâmetros que afetam as taxas globais do intemperismo químico (taxas de erosão e precipitação). A quantidade total de intemperismo continental é também dependente da área de continente acima do nível do mar.

Nos sistemas portadores de Rb, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ aumenta continuamente com o tempo e com a variação na razão $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$. Esta razão em um mesmo tipo de rocha ígnea e de mesma idade não varia senão ao redor de 3% em média. Algo como, por exemplo, entre 0,740 e 0,702. Nas rochas básicas (basaltos em geral), em que o teor de Rb é baixo e há um alto teor de Sr, a composição isotópica é mais uniforme, variando em torno 0,702 a 0,708. Nos granitos e em outros tipos de rochas ácidas, as razões isotópicas podem variar numa faixa muito mais ampla, algo entre 0,705 a 0,85 ou mais, dependendo da idade e razão Rb/Sr (Allègre 2008). A Terra como um todo tem uma razão atual de cerca 0,7047, tendo partido de uma razão inicial estabelecida como sendo da ordem de 0,699 há mais ou menos 4,56 Ga (bilhões de anos), idade essa inferida para a Terra a partir de meteoritos.

Nas rochas e minerais portadores de Rb, a idade é calculada em função da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$. Nos solos recentes e nos outros sistemas portadores de Sr, a razão depende do(s) tipo(s) de material (is) original (is) e da sua idade. Como é sabido, o solo é originário de um conjunto de processos que envolvem intemperismo e alteração de rochas pré-existentes, seguidos ou não de erosão, deposição e edafização. Assim, solos autóctones, ou formados *in situ*, podem ter uma assinatura isotópica característica ou representativa da fonte original. Materiais de origem sedimentar e solos alóctones evidentemente irão apresentar uma assinatura isotópica mais complexa de ser interpretada.

O Sr marinho de organismos como microfósseis calcários, que viveram em equilíbrio isotópico, já apresentam razões idênticas e características da sua época de formação. Esta razão é razoavelmente conhecida em toda a Era Fanerozoica (540 Ma até hoje). A literatura internacional cita que os resultados para análises de isótopos de estrôncio em foraminíferos plantônicos e bentônicos de uma mesma amostra são praticamente idênticos (Bralower *et al.*, 1997). Porém vários estudos, realizados com mais detalhes em diversas bacias sedimentares têm nos mostrando que ocorrem variações nos dados isotópicos de diferentes espécies (Hodell *et al.*, 2007; Boix, C. *et al.*, 2011). Esta razão é variável conforme o período geológico, com altos e baixos em resposta a fenômenos tectônicos envolvendo o Sr continental de razão mais alta (>ca. 0,710) que é transportado pelos rios e, por outro lado, do Sr de cadeias oceânicas de natureza básica com composições isotópicas que variam entre cerca de 0,7022 a 0,7045. Uma vez que estas razões isotópicas em calcários marinhos são razoavelmente bem conhecidas, as mesmas podem ser utilizadas para inferir ou confirmar as idades estabelecidas paleontologicamente. Em resumo, as razões $^{87}\text{S}/^{86}\text{Sr}$ servem não só para determinação de idades geológicas, mas também como indicadoras de processos geológicos, ou seja como traçadoras destes processos.

Segundo Calado (2008), devido às distintas assembleias mineralógicas, a crosta e o manto apresentam variadas razões Rb/Sr. As rochas mais antigas enriquecidas em Rb, como granitos pré-cambrianos, apresentam razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ muito altas em comparação com rochas vulcânicas recentes, empobrecidas em ^{87}Sr . Portanto, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos materiais geológicos é função da idade e da razão Rb/Sr das rochas e de seus minerais. A equação que rege a evolução do Sr no tempo geológico é a seguinte:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} (\text{amostra}) = ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} (\text{inicial}) + ^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} (e^{\lambda t} - 1)$$

A inclinação desta reta é função do tempo e depende da razão Rb/Sr ou, mais especificamente, de $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ da amostra. A linha de evolução do Sr no tempo geológico retrata o crescimento com o tempo do isótopo ^{87}Sr radiogênico presente nas rochas, nos minerais, ou em qualquer outro reservatório geoquímico.

Na biosfera, os valores de isótopos de estrôncio variam em relação à composição geoquímica do solo, que é, por sua vez, relacionada à idade e à composição da geologia subjacente, e estas variações fazem o seu caminho na cadeia alimentar através das plantas (Graustein 1989; Aberg 1995).

Na dinâmica de superfície, a vegetação remove Sr disponível nos solos através de trocas complexas na interface mineral-solução. A disponibilidade de Sr nos minerais pode ser reabastecida pela taxa de intemperismo dos minerais portadores de Sr ou pela fonte atmosférica. As trocas complexas representam reservatórios de íons atraídos pelas cargas negativas da matéria orgânica e argilominerais, e as soluções representam água e íons atraídos pela ação de capilaridade dos poros nos solos (Calado, 2008).

Conforme Stewart *et al.*(1998), dois reservatórios geoquímicos de trocas iônicas ocorrem em solo saturado. O primeiro inclui íons em solução e depende da composição mineralógica do solo, o segundo inclui íons adsorvidos aos solos provenientes da solução. Portanto, minerais secundários, como argilominerais e carbonatos pedogênicos, têm composição isotópica que reflete materiais parentais, porém modificados pela diferença da ação intempérica de fontes externas como poeira e precipitação. As concentrações de Sr no solo ficam em torno de 0.2 a 20 ppm e os processos biológicos que envolvem o metabolismo animal ou vegetal não apresentam significativo fracionamento isotópico.

Como mencionado anteriormente, as composições isotópicas de Sr nos argilominerais formados no manto de alteração dependem da natureza da rocha fonte. Sendo assim, argilominerais formados da mesma rocha fonte irão apresentar razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ similares e confirmarão a uniformização isotópica de Sr em argilominerais cogenéticos. Minerais em perfis de intemperismo esforçam-se para o equilíbrio químico com o fluido intersticial, e cada equilíbrio, em particular o isotópico, pode unicamente ser alcançado em escalas pequenas (Clauer, 1976, Calado, 2008).

Segundo Banner (2004), o estrôncio é um elemento não volátil e permanece nos oceanos durante o processo de evaporação. Assim, as águas das chuvas apresentam baixas concentrações de Sr, em torno de parte por bilhão (ppb), sendo que as concentrações diminuem da costa em direção ao interior, assim como diminui o efeito dos *sprays* oceânicos e aumentam os ciclos de chuva.

A suscetibilidade mineral das rochas ao intemperismo e os diferentes tipos de rochas deverão mudar as composições isotópicas dos rios continuamente a jusante devido à mistura de águas provenientes de diferentes tributários, às águas subterrâneas e/ou ao escoamento superficial.

Banner (*op. cit.*) escreve ainda que a maioria dos rios que drenam a porção sul da América do Norte têm razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,710, consistentes com

a combinação de crosta proterozoica e paleozoica como fonte sedimentar de Sr. Os rios canadenses apresentam razões em torno de 0,711, provavelmente por seu curso ter a influência de crostas mais velhas de escudos pré-cambrianos. Os rios que drenam a Austrália Ocidental apresentam valores mais altos por banharem crostas arqueanas e proterozoicas. Já os rios que drenam o Japão e as Filipinas possuem razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variando de 0,704 a 0,708, valores estes mais baixos devido aos rios drenarem terrenos mais jovens de arcos vulcânicos e fontes derivadas do manto. As águas superficiais, porém, vão refletir o conteúdo de Sr dos minerais solúveis que compõem as rochas parentais.

As mais fortes diferenças dos valores isotópicos $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ existirão entre a África (com razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ muitas vezes acima 0,80000) e as rochas vulcânicas jovens do Caribe, especialmente as rochas vulcânicas modernas das Antilhas (com relações $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na faixa de 0,7020-0,7040). Isso ocorre porque os continentes são formados, tipicamente, por regiões de rochas antigas (crátons) costuradas por zonas de montanhas mais jovens criadas durante colisões continentais relativamente mais recentes.

Na África Ocidental ocorre uma região de montanhas de cerca de 600 milhões de anos de idade (Nigéria) entre terrenos cratônicos muito antigos (mais de 2 bilhões de anos) a oeste e ao sul. As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nestes terrenos mais antigos são mais elevadas, enquanto que as montanhas criadas mais recentemente possuem razões menores.

2.5 - O Estrôncio em Microfósseis

O artigo desenvolvido por Zeffass & Andrade (2008) contém um resumo da parte histórica sobre os estudos em fósseis, esclarecendo como através deles os conceitos foram evoluindo na Paleontologia. Os autores colocam que o Princípio da Sucessão Faunística foi o primeiro passo para a aplicação da Paleontologia na resolução de problemas estratigráficos com a utilização de fósseis para zoneamento e correlação de estratos. Esta aplicação se inicia com as observações de microfósseis em estratos marinhos por naturalistas, geólogos e engenheiros, na primeira metade do século XX. A aplicação direta destes fósseis para a indústria do petróleo revolucionou o conhecimento da bioestratigrafia durante o Cenozoico.

Atualmente os avanços em bioestratigrafia incluem utilização integrada de diversos grupos taxonômicos bem como a associação com diversas técnicas como a

estratigrafia de sequências e a sísmica, entre outros. Estes autores também ressaltam que, para uma aplicação eficaz da bioestratigrafia é importante o conhecimento das relações filogenéticas dos microfósseis, dos fatores limitantes à distribuição destes organismos, além dos aspectos tafonômicos que condicionam a distribuição dos mesmos.

Segundo Severiano Ribeiro *et al.* (2001), nos estudos estratigráficos, frequentemente, os microfósseis são mais empregados que os macrofósseis, devido principalmente a sua maior abundância e ampla ocorrência nas áreas sedimentares, além da facilidade na recuperação em sedimentos finos. As informações fornecidas pelos microfósseis (datação e interpretação paleoambiental) são de fundamental importância para a identificação e diferenciação das sequências deposicionais.

A classe dos microfósseis reúne vários tipos de organismos, cada qual apresentando suas nuances e peculiaridades. Dentre os microfósseis carbonáticos mais utilizados em geologia destacam-se os foraminíferos, ostracodes e nanofósseis calcários.

Os foraminíferos constituem excelentes fontes de dados para abordagens paleontológicas aplicadas, a paleoceanografia e paleoclimatologia. Nestas abordagens, as características mais marcantes para estas espécies são: a notável abundância, em alguns casos, excedendo milhares de indivíduos em poucos gramas de sedimento; sua composição carbonática, que viabiliza a realização de análises geoquímicas de elementos maiores e traços, além de análises de isótopos radiogênicos e estáveis; a grande sensibilidade aos parâmetros ambientais, expressa por meio da variabilidade intraespecífica ou de mudanças na composição de espécimes; a existência de táxons com longa distribuição temporal que permitem o estabelecimento de correlações atualísticas (Bergue & Coimbra, 2008).

Segundo Zeffass & Andrade (*op. cit.*), os foraminíferos são classificados, por diversos autores como seres eucariontes, unicelulares e heterotróficos, sendo geralmente enquadrados dentro do Reino Prototista, fazendo parte do Filo Granulo reticulosa, na Classe Foraminífera. A ocorrência destes organismos é global (Seyve 1990, Arenillas 2004). A maioria dos foraminíferos secreta uma carapaça denominada testa, de composição calcária (calcítica ou aragonítica), construída a partir da aglutinação de partículas minerais, biogênicas, ou, raramente, de composição orgânica e/ou silicosa (Pawlowski *et al.*, 2003).

O Sr substitui em pequenas quantidades o cálcio (Ca) na carapaça calcária, e a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ reflete o valor da água durante o crescimento da carapaça. Esta relação é preservada no registro geológico, desde que não ocorram alterações diagenéticas. Por isso, é importante o uso de fósseis cuja mineralogia original possua baixos valores de calcita e magnésio (Mg), tais como os foraminíferos, braquiópodes, pectinídios e ostracodes. A utilização de microfósseis carbonáticos para análises isotópicas de estrôncio é considerada como ideal para avaliar a composição dos oceanos e de bacias interioranas, já que eles contêm insignificantes quantidades de Rb.

As possíveis contaminações por materiais não carbonáticos que ocorrem nestes microfósseis são facilmente removidas e as alterações diagenéticas podem ser avaliadas. Sendo assim, os foraminíferos parecem constituir os espécimes mais adequados através de procedimentos químicos para liberação e determinação do estrôncio isotópico. Segundo de DePaolo & Ingram (1985), os foraminíferos modernos têm algo entre 1300 a 2200 ppm de Sr ou da ordem de 50 a 200 nanogramas de Sr/espécime, segundo nossas estimativas.

A adição de ^{87}Sr radiogênico pelo decaimento do ^{87}Rb depois da formação dos fósseis é geralmente negligenciável porque o Rb é um elemento com baixa abundância em relação ao estrôncio em carbonatos, sulfatos e fosfatos derivados das águas marinhas ($\approx 0,1$ ppm).

A razão inicial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ destes materiais vai depender somente da sua taxa nos oceanos no momento da deposição, pois os minerais formados a partir de precipitações químicas têm a mesma composição isotópica observada no fluido do qual se formou, sendo desprezível o fenômeno do fracionamento isotópico (Veizer *et al.*, 1983).

Podemos, então, concluir que, devido a todas as características citadas anteriormente, os foraminíferos são muito utilizados como ferramenta tanto na estratigrafia como na paleoceanografia, para reconstruir a história dos oceanos pretéritos, determinar os efeitos das interações entre as variações na composição, circulação e produtividade das grandes massas d'água e nas mudanças climáticas. Idade, temperatura e produtividade estão entre os parâmetros que podem ser inferidos por meio do estudo das associações e da composição das carapaças destes organismos.

2.6 – A Estratigrafia Isotópica do Estrôncio

Quando o Sr precipita em carbonatos marinhos, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no carbonato é um reflexo direto da água do mar no momento de sua precipitação, como mencionamos anteriormente. A relação $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de água do mar é muito uniforme em uma escala global devido ao longo tempo de residência oceânica do Sr (2-4 Ma), combinada com uma taxa relativamente pequena de mistura nos oceanos (<1 000 anos). O conhecimento destas razões, de forma precisa, permite inferir idades ou efetuar uma estratigrafia fina, cujo principio é conhecido de forma abreviada como SIS (Sr Isotope Stratigraphy = Estratigrafia de Isótopos de Sr). Tais razões podem ser determinadas primordialmente em fósseis de organismos marinhos que conviveram em equilíbrio isotópico com o Sr marinho da época estudada ou, então, em calcários marinhos.

As variações seculares das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em carbonatos de origem marinha durante os períodos Terciário e Cretáceo estão bem estabelecidas, após inúmeros trabalhos, entre os quais destacamos: trabalho de DePaolo e Ingram (1985) para o Terciário, de McArthur *et al.* (1992) para o Cretáceo Superior e de Jones *et al.* (1994) para os períodos Jurássico e Cretáceo Inferior.

As medidas realizadas em espectrômetros de massas das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em conchas de fósseis marinhos podem fornecer idades absolutas para os reservatórios (Oslick *et al.*, 1994). DePaolo & Ingram (1985) verificaram que os significantes incrementos na razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, desde o Eoceno tardio, correlacionam-se a decréscimos na temperatura das correntes de fundo oceânico, a baixas temperaturas continentais, a níveis de mar baixo, a um aumento na profundidade da CCD (*Calcite Compensation Depth*) e a períodos de glaciação.

Segundo Kawashita (1996), as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ medidas do Sr dissolvido na água do mar atual situam-se na faixa de 0,70917 e 0,70923, sendo o valor mais provável $0,70920 \pm 3$. Este valor foi ajustado para o valor da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71025$ no NBS-987. Este ajuste usualmente é efetuado medindo-se razões isotópicas em padrões de referência internacional, como SrCO_3 (E&A-Eimer&Amend) ou SrCO_3 de Nist (ex-NBS), conhecido mundialmente como NBS-987. O valor da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ resulta da mistura em proporção aproximada de 4:1 das duas fontes de Sr marinho (a crosta continental e o manto superior). De acordo com estes valores, o Sr dissolvido nas águas oceânicas não seria homogêneo para razões normalizadas. A homogeneidade nos valores das razões isotópicas é obtida

quando se efetua o ajuste que assume 0,71025 para o padrão NBS-987. A razão mais provável em carbonatos biogênicos estaria entre 0,70917 e 0,70921, sendo o valor $0,709174 \pm 9$ obtido por DePaolo & Ingram (1985) o mais preciso. Um exemplo de determinação de Sr em carbonatos marinhos recentes, segundo Burke *et al.* (1982), é de $0,70907 \pm 0,00004$ (1σ), quando foi assumido como sendo de 0,71014 a razão isotópica mais provável para o padrão NBS-987.

Com uma publicação considerada pioneira no estudo dos oceanos, Peterman *et al.* (1970) documentaram variações temporais significativas nas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em carbonatos das águas dos oceanos de idade Fanerozoica.

Dasch & Biscaye (1971) e Veizer & Compston (1974) confirmaram as variações encontradas anteriormente por Peterman (*op. cit.*). As razões revelaram variações entre 0,7068 e 0,7091 durante partes do tempo Fanerozoico. Com o desenvolvimento de instrumentos mais precisos e obtenção de mais dados, maiores flutuações na composição isotópica do estrôncio marinho foram registradas.

Numerosos máximos e mínimos na evolução temporal das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em estratos de carbonatos são documentados nos trabalhos realizados por Veizer & Compston (1976), Burke *et al.* (1982), Veizer *et al.* (1983), Koepnick *et al.* (1985) e Elderfield (1986). Estes trabalhos destacaram que as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ não variaram de forma monótona nos últimos 1000 Ma. A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ crescente durante o Terciário deve ser atribuída em parte à ascensão de cadeias modernas como as do Himalaia, Tibet e Andes e à crescente erosão das mesmas. Os períodos de expansão oceânica, em que se registra uma maior contribuição de estrôncio de origem básica ou mantélica, teriam caracterizado inúmeros vales na curva.

Mudanças temporais nas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos oceanos aparecem também nos trabalhos de DePaolo & Ingram (1985), DePaolo (1986), Capo & DePaolo (1990 e 1992), Veizer (1989), Hodell *et al.* (1989, 1990 e 1991), Jones (1992), Jones *et al.* (1994), McArthur (1994), Smalley *et al.* (1994), Veizer *et al.* (1997) e Veizer *et al.* (1999), Halverson & Shields-Zhou (2011).

Nos tempos atuais, são disponíveis curvas de variação secular em todo o Fanerozoico. A mais bem conhecida, por disponibilidade de carbonatos de origem marinha e idades relativas bem estabelecidas, é a que envolve boa parte do Terciário, desde o Oligoceno, cerca de 40 Ma (38,6 Ma), até hoje (Holoceno), cuja composição atual é estimada em torno de 0,709175 (McArthur 1994); dois outros exemplos bastante significativos são aqueles propostos por DePaolo & Ingram

(1985) e Hess *et al.* (1986), mostrando curvas muito similares. As razões durante o Cretáceo variam desde um pouco menos de 0,70720 até algo como 0,7080, sendo crescente e linear entre o Santoniano e Maastrichtiano.

Como vimos anteriormente, os oceanos acumulam, anualmente, toneladas de sedimentos biogênicos e terrígenos via processos biogeoquímicos. Este acúmulo de sedimentos estabelece um registro natural das condições dominantes na superfície dos oceanos e dos continentes próximos. O estudo destes registros sedimentares é fundamental para a compreensão de paleoclimas e para a interpretação de cenários futuros.

Na história recente do planeta Terra, no último 1,8 milhão de anos (Ma), correspondente ao período Quaternário da Era Cenozoica, as evidências sedimentares quaternárias estão suficientemente bem preservadas e são bastante numerosas, o que permite estabelecer comparações com dados de mesma natureza em processos atuais (Suguio, 1999).

CAPÍTULO 3 – ESTUDOS EM MICROFÓSSEIS DE BACIAS BRASILEIRAS

3.1 – Metodologias de Coleta de Amostras nas Bacias Brasileiras

Os sedimentos marinhos utilizados neste estudo foram coletados em três bacias sedimentares distintas: Bacia de Campos, Bacia do Espírito Santo e Bacia de Barreirinhas.

Nas porções cenozoicas das Bacias de Campos e do Espírito Santo, a uma profundidade média de 900 m foram coletados sedimentos através do método *box core* dentro do Projeto MAPEM.

Na Bacia de Barreirinhas, a uma profundidade média de 50 m foram estudados sedimentos retirados de amostras de calha de poços de perfuração de petróleo durante a Tese de Doutorado de Cristiane P. da Silva (2011). Oito microfósseis escolhidos aleatoriamente foram analisados para a determinação isotópica das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Como a quantidade de amostra fornecida era muito pequena, nenhuma outra metodologia poderia ser testada.

Os dados obtidos para a tese de Silva (2011) estão sendo aqui utilizados apenas como dados iniciais para desenvolvimento de uma nova metodologia isotópica para pequenas quantidades de amostras.

3.2 – Preparações das Amostras de Microfósseis

A limpeza e recuperação das amostras de sedimentos foram realizadas no Laboratório de Micropaleontologia do Instituto de Geociências da UFRGS, utilizando-se as metodologias de Leipnitz & Aguiar (2002) e de Deuser & Ross (1989).

A separação e seleção dos foraminíferos bentônicos e plantônicos foram efetuadas após a passagem dos sedimentos coletados em peneira com abertura de 0,250 mm. A Figura 2 ilustra as espécies de foraminíferos estudados nas Bacias de Campos e do Espírito Santo, após as etapas de seleção e limpeza.

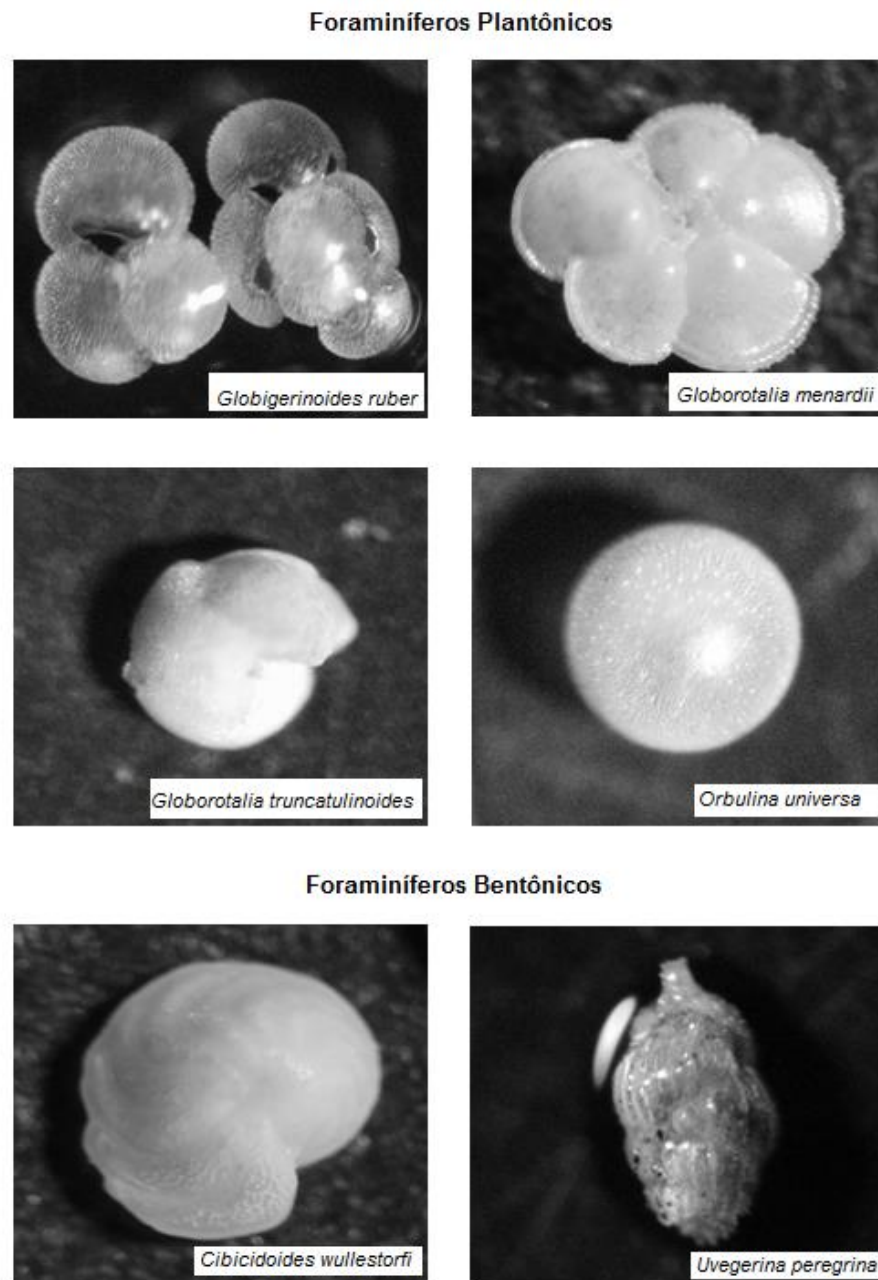


Figura 2 – Espécies de foraminíferos estudados nas amostras das Bacias de Campos e do Espírito Santo, observação em lupa binocular.

Como critério para a seleção das espécies estudadas, usamos a boa preservação das espécies, câmaras inteiras e pouco preenchidas, ausência de restos de óleo ou de outros contaminantes internos e externos, processo este efetuado com auxílio de lupa binocular.

Após seleção criteriosa, os foraminíferos foram limpos em duas etapas: na primeira etapa, com água destilada e auxílio de ultrassom; na segunda, com água ultrapura e ultrassom, sendo inspecionados a cada 30 minutos com microscópio binocular para verificação e retirada de eventuais impurezas aderidas.

A observação em lupa binocular nos mostra que o processo de eliminação do Sr aderido é bastante efetivo. A utilização de lixiviação simples com água ultrapura ou com ácido bidestilado (0,1N) foi aplicada para eliminar a presença de materiais aderidos às testas de foraminíferos.

Como constatado por Kawashita *et al.* (1994) e também por Gorokhov *et al.* (1995), o cálcio e o rubídio também são elementos críticos na separação do estrôncio. O cálcio, por ter grande similaridade química com o estrôncio, torna baixa a eficiência de ionização do Sr e a estabilidade do feixe de íons durante a análise. O rubídio, por sua vez, causa interferência isobárica, mesmo pequenas quantidades de Rb podem interferir na massa. Embora a presença de Rb (em especial ^{87}Rb) possa ser corrigida, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pode ter sua precisão prejudicada.

3.3 – Metodologias para Separação do Sr de Microfósseis

Nas amostras das Bacias de Campos e do Espírito Santo, utilizamos a metodologia de separação química via microcolunas cromatográficas com resina específica de Sr devido à grande quantidade de microfósseis encontrados nos sedimentos.

Esta técnica envolve a digestão dos microfósseis após sua dissolução: os foraminíferos limpos são dissolvidos utilizando-se 500 μL de HNO_3 5N e aquecidos em chapa quente, em temperatura de aproximadamente 60°C, durante 1 hora. As amostras digeridas são colocadas em tubos e centrifugadas durante 10 minutos em potência média, o sobrenadante é seco em temperatura de aproximadamente 120°C. Após secagem, ocorre a redissolução da amostra para a separação cromatográfica do Sr com 250 μL de HNO_3 5N. As amostras redissolvidas são separadas em microcolunas de teflon Eichrom 20 X 2 ml com a utilização de ácido nítrico (HNO_3 5N), com 200 μL de resina Eichrom Sr Spec 100-150 μ .

A separação cromatográfica é dividida em três etapas: limpeza e condicionamento da resina, adição da amostra a ser separada através de eluição, e coleta do estrôncio.

A etapa de limpeza da resina é feita adicionando-se água Milli-Q em duas adições de 50 μ L e três adições de 2 ml, o condicionamento é realizado com a adição de 600 μ L HNO₃ 5N (3x200 μ L). As amostras redissolvidas previamente em 250 μ L de HNO₃ 5N são adicionadas às colunas e ocorre a adição de 1 mL de HNO₃ 5N para sua lavagem, sendo este 1 ml dividido em quatro adições de 250 μ L. O Sr é coletado através da eluição de 1 ml de água Milli-Q em duas adições de 500 μ L; após, adiciona-se 1 gota de HNO₃ 7N e 1 gota de H₃PO₄ 0,25N e leva-se a chapa quente até secagem completa.

A amostra é então dissolvida com 2 μ L de H₃PO₄ suprapuro 0,1 N (observando para que estes se misturem por completo com a amostra) e depositada sobre um filamento simples de rênio desgaseificado com a adição posterior de 1 μ L de cloreto de tântalo TaCl₅.

A secagem da amostra inicia-se abaixo de 1.5 A; após a gota ficar plana, é aumentada lentamente a corrente do amperímetro até que ocorra uma ligeira incandescência e seja visto o excesso de ácido fosfórico fumegar. Os padrões utilizados para comparação são depositados da mesma forma.

Uma segunda metodologia foi testada nas amostras da Bacia de Barreirinhas, esta técnica usa a deposição *in situ* de microfósseis após sua limpeza, adotando um procedimento diferente do habitual para espectrometria de massas.

A disponibilidade de pouco material, muitas vezes apenas um espécime por amostra, nos fez optar por esta nova metodologia. Nesta técnica não se efetua nenhuma separação química de elementos como Ca e Rb via colunas cromatográficas.

O foraminífero, previamente limpo, é dissolvido com um microlitro de HCl 0,1N e colocado em frasco de teflon para ser depositado diretamente em um filamento de rênio desgaseificado. A este filamento adiciona-se uma gotícula de H₃PO₄ 0,2N suprapuro. A gotícula de ácido fosfórico é levada à secagem completa e deve resultar em uma mancha semiescura. Cerca de 50 % do material dissolvido do frasco de teflon é depositado sobre a mancha. A amostra deve ser levada à secagem completa para a queima da matéria orgânica, eventualmente presente, e do ácido fosfórico e

quiza até de um pouco do Rb existente. O filamento deve ser novamente aquecido até ficar ligeiramente rubro por um segundo ou menos com desprendimento, ou não, de uma fumaça branca.

3.4 – Análises Espectrométricas em Microfósseis

O espectrômetro utilizado nas diferentes metodologias testadas foi o de fonte sólida, conhecido como TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometer = Espectrômetro de Massa por Ionização Termal). Nas amostras da Bacia de Campos, Bacia do Espírito Santo e da Bacia de Maracaibo (Venezuela), o equipamento utilizado foi da Micromass (Ingl.), modelo VG Sector 54. Neste modelo, até 20 filamentos com amostras depositadas podem ser automaticamente analisados. Mais detalhes do tipo de metodologia empregada e deste equipamento podem ser encontrados, por exemplo, em Kawashita & Torquato (1991), e sobre o VG Sector 54 e seus dois modos de análises (dinâmico e estático), em Machado (2003).

As intensidades iônicas dos isótopos 84, 85, 86, 87 e 88 foram obtidas simultaneamente, sendo que a maioria das amostras foram analisadas no modo estático e os íons do ^{86}Sr foram medidos com detector Faraday na posição axial.

As razões isotópicas são em geral médias de 100 razões divididas em 10 blocos de 10 ciclos, com demora média de 30 minutos de análise por amostra. As razões espúrias (*outliers*) além do critério 2DP foram rejeitadas automaticamente. A intensidade de cerca de 1,0 a 2,0 volts para o ^{88}Sr foi conseguida em torno de 2,5 a 3,0 A de corrente, não ocorrendo nenhuma interferência isobárica aparente.

As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram normalizadas, isto é, ajustadas para corrigir o efeito do fracionamento isotópico durante as análises, assumindo-se que a razão $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ em qualquer amostra natural apresenta uma composição fixa e igual a 0,1194. A normalização é realizada visto que as razões isotópicas obtidas podem ser afetadas por erros sistemáticos internos e de natureza instrumental (Thirlwall, 1991).

A forma de normalização da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ corrige para efeitos de fracionamento, mas não corrige para erros eventuais como variações no ganho dos detetores de transmitância iônica, nos espectrômetros multicoletores ou na eficiência dos mesmos. O ganho dos coletores deve ser avaliado de forma sistemática, de preferência diariamente.

As variações na eficiência dos coletores são mais difíceis de serem avaliadas, pois são decorrentes de um efeito denominado “plating” (microdeposição ou chapeamento), em que os coletores, por efeito de íons que atingem em intensidades diferentes os diversos coletores, alteram gradualmente sua sensibilidade. Este efeito pode ser avaliado medindo-se, de forma rotineira, um mesmo padrão como amostra de referência internacional e efetuando-se a aferição do instrumento com o valor obtido.

Durante o período de análises, foram realizadas medidas isotópicas do carbonato de estrôncio do padrão internacional NBS-987, cujo valor de consenso para muitos é de 0,71025. Os valores obtidos neste padrão foram em média muito próximos deste valor. Desta forma, nestes casos nenhuma correção conhecida como “bias” (desvio sistemático) foi aplicada aos resultados obtidos em amostras.

Para as amostras de microfósseis da Bacia de Barreirinhas (em que uma segunda metodologia foi desenvolvida para somente um espécime de microfóssil), o equipamento utilizado foi o espectrômetro Triton da Thermo Scientific pertencente à Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ). Optou-se pelo arranjo por filamento duplo e procedeu-se à análise espectrométrica do Sr somente após a queima da matéria orgânica residual, e que se resume a números de massa 84 e 87, além do Rb, o que é facilmente denunciado pela presença da massa 85.

A queima foi realizada durante 15 minutos com 4,5 A na corrente de filamento central e 1,8 A no filamento lateral para cada amostra, revelando-se suficiente. A intensidade de cerca de 1,0 volt ($R=5 \times 10^{11}$ ohms) para o ^{88}Sr foi conseguida em torno de 2,3 A.

Estas últimas análises foram efetuadas no modo estático, tendo-se gasto 15 minutos para obtenção de 10 blocos com 10 razões isotópicas para cada amostra. Os erros padrões definidos como: $SE = [\sum \delta_i^2 / n(n-1)]^{1/2}$ para as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ normalizadas para $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$ foram da ordem de 14 ppm ou 0,0014 %. Erros menores poderiam ser obtidos utilizando-se a técnica no modo rotacional de análise.

3.5 – Resultados das Amostras nas Bacias Brasileiras

Nossos trabalhos anteriores (Machado 2003; e Silva 2011), deste mesmo Programa de Pós-Graduação, trazem com maiores detalhes a caracterização e descrição das bacias brasileiras envolvidas neste estudo. Com respeito aos

microfósseis, optou-se aqui por apenas apresentar-se os resultados obtidos como forma de melhor caracterizar a nova proposta metodológica.

Segundo Kawashita (1996), o Sr, da mesma forma que outros elementos com mais de dois núclídeos, sofre o efeito do fenômeno de destilação fracionada. Ao trabalharmos com este marcador isotópico, devemos corrigir, quando necessário, as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para este efeito, normalizando-as, admitindo-se que o $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é uma constante na natureza, ou seja, 0,1194.

Quanto à precisão ou erros nas medidas, temos que discriminar erros internos de erros externos. O erro interno é definido para uma análise simples como erro padrão ou $SE = [\sum \delta_i^2 / n(n-1)]^{1/2}$. Os erros externos podem ocorrer e são extrínsecos às amostras analisadas, já mencionadas quando discutimos a necessidade de normalização dos dados.

A correção deste erro é efetuada quando fazemos “n” análises independentes utilizando sempre as mesmas condições experimentais. A razão isotópica mais provável de uma determinada amostra seria, conforme amplamente conhecido, a média aritmética destas “n” análises, sendo o erro médio da média (%) estimado conforme a conhecida fórmula: $SD (\%) = (100/x) [\sum \delta_i^2 / n(n-1)]^{1/2}$, ou seja, igual a $SE (\%) / n^{1/2}$.

Os valores obtidos para o padrão internacional NBS-987, durante o processamento das amostras de microfósseis das Bacias de Campos e do Espírito Santo no LGI-UFRGS, estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 – Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para NBS-987 (VG-Sector 54 – UFRGS).

Torrete	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Modo	Torrete	Modo	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
23-24/02	0,710260	Dinâmico	55/02	Estático	0,710261
23-24/02	0,710249	Dinâmico			
23-24/02	0,710257	Dinâmico			
23-24/02	0,710260	Dinâmico			
26/02	0,710266	Dinâmico			
46/02	0,710267	Dinâmico			
48/02	0,710261	Dinâmico			
49/02	0,710270	Dinâmico			
50/02	0,710260	Dinâmico			
54/02	0,710274	Dinâmico			
Média	0,710262	Dinâmico		Estático	0,710261

As análises efetuadas foram realizadas em dez medidas no modo dinâmico e uma medida no modo estático. A média dos valores medidos no modo dinâmico é igual a $0,710262 \pm 0,000007 (1\sigma)$, e no modo estático (86 Axial), $0,710260 \pm$

0,000011 (1σ). A média entre estes dois valores nos dá para o padrão NBS-987, o valor de $0,710261 \pm 0,000009$ (1σ).

Os valores para o ajuste das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são obtidos ao subtrair-se a diferença entre o valor médio do padrão (0,710261) e o valor de consenso (0,710250) assumido neste trabalho. O valor 0,00011 é o fator de correção para todas as razões medidas, sendo então subtraído das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas pelo espectrômetro.

O padrão internacional NBS-987, medido na época das análises na UERJ, para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ficou em um valor muito próximo de 0,710250 (excluindo os dois resultados finais considerados como anômalos durante a espectrometria), conforme ilustrados na Tabela 3. Em razão disso deixamos de efetuar qualquer correção ou ajuste dos dados obtidos.

Tabela 3 – Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para NBS-987 (TRITON - UERJ).

Torrete	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Modo
1-dez-09	0,710270	Estático
1-dez-09	0,710256	Estático
17-dez-09	0,710233	Estático
18-dez-09	0,710339	Estático
18-dez-09	0,710316	Estático
Média	0,710283	Estático

Durante a realização das análises com as amostras de foraminíferos das Bacias de Campos e do Espírito Santo, realizou-se um estudo do valor do branco total de Sr no LGI-UFRGS; os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

Os valores do branco total de Sr ficaram entre 20 a 74 pg (picogramas), sendo considerado um valor excelente para o trabalho com este tipo de amostra.

A utilização de uma reduzida quantidade de reagentes, a limpeza rigorosa do laboratório e dos materiais utilizados, bem como a destilação e bidestilação dos reagentes foram decisivos para a redução do branco total de Sr.

Estes resultados encontrados para o branco possibilitam a análise de materiais com baixas concentrações de Sr.

Tabela 4 – Valores do branco total de Sr (VG-Sector 54 - UFRGS).

Branco	Sr_{tot.}(pg/g)	Data
Amostra 1	26,5	15/03/2002
Amostra 2	74,7	17/09/2002
Amostra 3	20,5	20/09/2002

Os resultados encontrados nas razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das amostras de foraminíferos das Bacias de Campos e do Espírito Santo são resumidos neste trabalho. O acervo completo dos dados analisados e das variações no equipamento pode ser encontrado no LGI-UFRGS. Como a quantidade de amostras estudadas foi grande, torna-se inviável sua colocação como anexo, portanto no mestrado e novamente aqui repetimos apenas as informações das razões necessárias para o entendimento deste estudo.

Os resultados obtidos nos foraminíferos plantônicos dos espécimes *Globigerinoides ruber* (variedade *pink*), *Globorotalia menardii*, *Globorotalia truncatulinoides* e *Orbulina universa* estão esboçados na Tabela 5.

Tabela 5 – Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em foraminíferos plantônicos (VG-Sector 54 - UFRGS).

Foraminíferos	Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	SE (abs.)	N (nº razões)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{ajust.}}$
<i>Globigerinoides Ruber</i>	1Brp	0,709111	0,000012	97	0,709100
	2Brp	0,709195	0,000017	97	0,709184
	3Brp	0,709193	0,000013	94	0,709182
	4Brp	0,709139	0,000020	124	0,709128
	5Brp	0,709189	0,000014	96	0,709178
	6Brp	0,709203	0,000013	96	0,709192
	7Brp	0,709041	0,000022	96	0,709030
	8Brp	0,708371	0,000081	91	0,708360
	9Brp	0,709241	0,000015	97	0,709230
	10Brp	0,709248	0,000016	97	0,709237
<i>Globorotalia Menardii</i>	1Am	0,709191	0,000009	116	0,709180
	2Am	0,709177	0,000009	127	0,709166
	3Am	0,709188	0,000013	95	0,709177
	4Am	0,709184	0,000008	114	0,709173
	5Am	0,709157	0,000009	113	0,709146
	6Am	0,709239	0,000008	105	0,709228
	7Am	0,709228	0,000009	123	0,709217
	8Am	0,709190	0,000011	124	0,709179
	9Am	0,709214	0,000008	105	0,709203
	10Am	0,709210	0,000009	115	0,709199
<i>Globorotalia truncatulinoides</i>	1At	0,709163	0,000008	95	0,709152
	2At	0,709127	0,000032	48	0,709116
	3At	0,709170	0,000009	95	0,709159
	4At	0,709133	0,000009	95	0,709122
	5At	0,709216	0,000007	92	0,709205
<i>Orbulina Universa</i>	1Ao	0,709195	0,000023	112	0,709184
	2Ao	0,709201	0,000006	97	0,709190
	3Ao	0,709189	0,000009	96	0,709178
	4Ao	0,709191	0,000007	96	0,709180
	5Ao	0,709168	0,000013	111	0,709157
	6Ao	0,709200	0,000007	116	0,709189
	7Ao	0,709227	0,000018	110	0,709216
	8Ao	0,709179	0,000013	119	0,709168
	9Ao	0,709250	0,000014	18	0,709239
	10Ao	0,709198	0,000014	113	0,709187

Algumas amostras apresentaram razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ acima dos valores esperados (0,70918), como, por exemplo: *Globigerinoides ruber*, amostras 9 e 10; *Globorotalia menardii*, amostras 6 e 7; *Globorotalia truncatulinoides*, amostra 10; *Orbulina Universa*, amostras 7 e 9.

As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em foraminíferos plantônicos obtidos por Hodell *et al.* (1990) revelaram um valor médio de 0,709172 para o oceano moderno. Henderson *et al.* (1994) realizaram análises das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em foraminíferos plantônicos dos Oceanos Pacífico e Índico. Para o Oceano Pacífico, os valores obtidos variaram entre 0,709142 e 0,709160, e para o Oceano Índico, os valores ficaram entre 0,709138 a 0,709168.

Segundo Winter *et al.* (1997), os valores das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para foraminíferos plantônicos do Oceano Ártico Central variam entre 0,709140 e 0,709248, e o valor obtido para uma única espécie de foraminífero bentônico fica em torno de 0,709201. As medidas das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em foraminíferos plantônicos são independentes das espécies, da localização das amostras ou do método de pré-limpeza empregado. Estes autores utilizaram diferentes métodos de pré-limpeza com ácido, acetato e etanol.

O valor mais provável para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do ambiente marinho atual é da ordem de $0,70918 \pm 0,00004$, segundo Kawashita *et al.*, (1997). Uma possível explicação para estes valores mais elevados seria a ocorrência da presença de partículas de argila dentro das câmaras ou aderidas às testas dos foraminíferos, não tendo sido eficientemente removidas durante o processo de limpeza por ultrassom. As demais amostras mostraram valores isotópicos bastante coerentes com os valores citados na literatura para foraminíferos marinhos atuais.

Os dados das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que apresentaram valores abaixo ou acima dos esperados foram descartados para a realização da média por espécie. A média para a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para *Globigerinoides ruber (pink)* ficou em torno de $0,709184 \pm 0,000006$ (1σ), coerente com os valores propostos por Hodell *et al.* (1990); Henderson *et al.* (1994); Winter *et al.* (1997); e Kawashita *et al.* (1997).

O valor médio da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para o espécime *Globorotalia menardii* é de $0,709182 \pm 0,000014$ (1σ).

Os resultados das amostras para o espécime *Orbulina universa* demonstraram ser os mais representativos das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, entre as todas as obtidas em

microfósseis calcários. A média para o espécime *Orbulina universa* é de $0,709179 \pm 0,00004$ (1σ), totalmente coerente e concordante com o valor mencionado de $0,70918 \pm 0,00004$ de literatura.

Os valores medidos para os foraminíferos bentônicos *Cibicidoides wuellerstorfi* e *Uvigerina peregrina* são exibidos na Tabela 6. Diferentemente das razões obtidas nas outros espécimes plantônicos, o valor médio para *Globorotalia truncatulinoides* (0,709151) mostra-se mais baixo do que o registrado na literatura para foraminíferos marinhos recentes.

Os valores isotópicos obtidos para o espécime *Cibicidoides wuellerstorfi* sugerem a coexistência de espécimes mais antigos com atuais, com predomínio de espécimes mais antigos; os valores médios das razões isotópicas para este espécime são de 0,7082.

Como estas amostras foram coletadas pelo método *box core* em áreas de escavações antigas (próximos a furos de sondagem) nas bacias petrolíferas (Campos e Espírito Santo), a probabilidade de mistura dos espécimes não pode ser descartada.

Tabela 6 – Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em foraminíferos bentônicos (VG-Sector 54 - UFRGS).

Foraminífero	Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	SE (abs.)	N (nº razões)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{ajust.}}$
<i>Cibicidoides Wuellerstorfi</i>	1Ac	0,707688	0,000011	125	0,707677
	2Ac	0,708213	0,000085	123	0,708202
	3Ac	0,707695	0,000008	126	0,707684
	4Ac	0,709262	0,000011	125	0,709251
	5Ac	0,708492	0,000011	124	0,708481
	6Ac	0,708626	0,000012	126	0,708615
	7Ac	0,708607	0,000012	104	0,708596
	8Ac	0,708579	0,000013	125	0,708568
	9Ac	0,708307	0,000013	125	0,708296
	10Ac	0,707599	0,000011	123	0,707588
<i>Uvigerina Peregrina</i>	1Au	0,709157	0,000006	94	0,709146
	2Au	0,709102	0,000011	114	0,709091
	3Au	0,709137	0,000009	115	0,709126
	4Au	0,709130	0,000011	112	0,709119
	5Au	0,709181	0,000012	114	0,709170
	6Au	0,709057	0,000013	115	0,709046
	7Au	0,709115	0,000012	114	0,709104
	8Au	0,709124	0,000008	112	0,709113
	9Au	0,709165	0,000013	112	0,709154
	10Au	0,708979	0,000009	113	0,708968

Um resumo dos resultados das análises via dissolução e separação em foraminíferos plantônicos e bentônicos cenozoicos podem ser visto na Tabela 7, onde temos os valores médios para cada espécie estudada.

Tabela 7 – Valores médios das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos foraminíferos.

Tipo	Espécie	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{ajust.}}$	(σ)
Foraminífero Plantônico	<i>Globigerinoides ruber</i>	0,709184	$\pm 0,000006$
Foraminífero Plantônico	<i>Globorotalia menardii</i>	0,709182	$\pm 0,000014$
Foraminífero Plantônico	<i>Globorotalia truncatulinoides</i>	$\sim 0,70915$	-
Foraminífero Plantônico	<i>Orbulina universa</i>	0,709179	$\pm 0,000011$
Foraminífero Bentônico	<i>Cibicides wuellerstorfi</i>	$\sim 0,7082$	-
Foraminífero Bentônico	<i>Uvigerina peregrina</i>	$\sim 0,70910$	-

As amostras da espécie *Uvigerina peregrina* mostram razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em torno de 0,7090, conferindo-lhes uma idade quimioestratigráfica que pode ser estimada em aproximadamente 2,3 milhões de anos. Exceção deve ser feita para as amostras 5Au e 9Au que apresentam valores um pouco mais elevados, porém não coincidem com os valores do ambiente marinho recente.

As quantidades de amostra por espécime é variável para as análises isotópicas efetuadas com separação cromatográfica. Alguns espécimes como a *Globorotalia menardii* necessitam de no mínimo 140 pg (picograma) de amostra para um resultado espectrométrico satisfatório, já outros espécimes necessitam em torno de 50 pg. Podemos exemplificar o cálculo para a *Globorotalia menardii* da seguinte forma: como esta espécie possui em torno de 1500 ppm de Sr e 0,10 ppm de Rb, temos: Sr ~ 1500 (ppm) $\times 0,00014 = 0,210$ pg ~ 210 ng e para o Rb $\sim 0,10$ (ppm) $\times 0,00014 = 0,014$ ng.

A nossa nova proposta de metodologia foi aplicada em oito amostras selecionadas aleatoriamente de foraminíferos da Bacia de Barreirinhas fornecidos para análise durante o desenvolvimento do trabalho de Tese de Cristiane Pakuski da Silva, em 2009 (Silva, 2011). Os resultados médios encontrados para as razões isotópicas são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em foraminíferos da Bacia Barreirinhas (TRITON - UERJ).

Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	SE (%)	N (nº razões)	Intens. ^{88}Sr
CAPA	0,707828	0,0015	100	2,13 V
DELTA	0,708232	0,0012	100	3,02 V
FI	0,707932	0,0019	100	1,77 V
GAMA	0,707977	0,0019	100	1,93 V
OMEGA	0,707910	0,0009	100	3,01 V
PI	0,707754	0,0016	100	2,34 V
RÔ	0,707799	0,0013	100	2,25 V
TETA	0,710607	0,0034	100	2,13 V

O último espécime de foraminíferos revelou valor anômalo (Tabela 8), como se esperava, com base na observação preliminar efetuada em lupa binocular, A estrutura da parede da carapaça analisada apresentava um padrão diferente das demais espécies. De qualquer modo, o maior desvio padrão, de 0.000034, denota funcionamento irregular devido à presença de alguma impureza.

Quando foram efetuadas estas mesmas análises utilizando-se um equipamento de espectrometria de massas como ICP-MS (sigla para Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), estas quantidades aumentam. Na análise por ICP-MS, o mínimo necessário é da ordem de 400 ppb (parte por bilhão) da solução a ser analisada. Como se necessita de no mínimo 1 ml (mililitro) de solução para análise, ou seja, de aproximadamente 400 ng (nanograma) de Sr, aumenta-se assim a quantidade de espécimes necessários para análise. Este equipamento necessita de uma condição de menor interferência possível de Kr-86 (Gás) para que as medidas sejam satisfatórias, dificultando ainda mais a viabilidade desta técnica como ideal para microfósseis em quantidade reduzida.

3.6 - Conclusões para as Amostras das Bacias Brasileiras

Os dados obtidos em laboratório confirmam os dados da literatura. Como exemplo de literatura, podem ser citados principalmente os estudos para conchas de carbonatos modernos de DePaolo & Ingram (1985); nas amostras com teores de Sr entre 1300 a 2220 ppm (parte por milhão) e Rb entre 0,013 a 0,9 ppm, as quantidades mínimas necessárias para espectrometria isotópica são de: Sr > 5 ng (nanograma) e para o Rb < 1 ng. Estas análises apresentam maior precisão nos resultados quando efetuadas em equipamento tipo TIMS. Para análises efetuadas em equipamento tipo ICP-MS, a solução deve conter em torno de 400 ppb (parte por bilhão) e menor interferência possível do ^{86}Kr .

As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para fins quimioestratigráficos em foraminíferos devem ser preferencialmente medidas através de espectrometria de massas no modo dinâmico. Nas amostras estudadas, levando-se em conta os valores experimentais obtidos no padrão e o erro médio da ordem de 0,0017% (erro padrão), pode ser estimado um erro global (externo) em torno de $\pm 0,000019$. Na literatura, as razões observadas ou assumidas no padrão NIST variam de 0,71014 (valor provisório proposto pelo próprio NBS/NIST) até 071031; a diferença de 0,000017 é quase 10 vezes maior que o erro global obtido no presente estudo. Esse erro médio global corresponderia a uma

imprecisão na idade quimoestratigráfica em carbonatos marinhos pós-Oligocênio entre 0,26 a 0,72 Ma, dependendo do posicionamento na curva proposta por Palmer & Elderfield (1985). Este posicionamento poderia se encontrar em um dos três trechos bem lineares, que são de 45-28, 25-14 e 3-0 Ma.

A determinação satisfatória das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em 23 testas de foraminíferos plantônicos assumidos como atuais revelam um valor médio de $0,709173 \pm 0,000024$ (1σ), quando se ajustam as razões para o valor de consenso 0,710250 para o padrão NBS-987. O valor obtido para estes foraminíferos encontra-se plenamente concordante com os valores disponíveis na literatura.

Os microfósseis de foraminíferos plantônicos, da espécie *Orbulina universa*, demonstraram ser os mais adequados e representativos para o estudo das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre as espécies estudadas, quando a metodologia utilizava a separação cromatográfica.

O sucesso da técnica de separação cromatográfica em microcolunas deve-se principalmente às separações químicas obtidas com elevada resolução. O cálcio, interferente em função da similaridade química com o Sr, e o Rb, que é o principal interferente isobárico do Sr, foram totalmente separados do Sr com o emprego da resina Sr Spec. Pequenas quantidades de Rb detectadas em algumas amostras foram eliminadas devido ao alto potencial de volatilização do Rb a baixas temperaturas.

A metodologia para foraminíferos utiliza somente dois eluentes (H_2O e HNO_3), o que torna este procedimento simples e menos exaustivo do que aqueles empregados em outras técnicas de separação cromatográfica do Sr.

Um maior detalhamento nos resultados das razões isotópicas pode ser facilmente obtido quando se estudam diferentes espécimes analisados individualmente. Estas espécies devem ser previamente bem selecionadas e todos os cuidados mencionados já descritos devem ser observados. Estima-se como sendo algo entre 5 a 100 μg /espécime a quantidade plenamente adequada para medidas por TIMS.

Quando estudadas individualmente e depositadas *in situ*, os espécimes diminuem o risco da contaminação, contaminação esta discutida exaustivamente em diversos trabalhos e nos laboratórios em geral, como mencionado anteriormente.

A deposição *in situ* mostra-se extremamente viável nos casos em que a quantidade de amostra é muito restrita. Estes resultados são plenamente confiáveis

quando comparados com os resultados anteriores obtidos com a metodologia envolvendo a separação isotópica do Sr.

O novo método proposto é mais rápido e evita a contaminação por reagentes, necessários para a separação química de Sr e do Rb e da remoção parcial de Ca. Neste método, o Rb e os compostos orgânicos podem ser eliminados com o aquecimento das amostras durante a deposição direta de cada espécime, através do monitoramento dos picos 85, 84 e 87, que, quando presentes, os respectivos sinais aparecem com menor temperatura de análise.

É importante ressaltar que em datações isotópicas de rochas sedimentares envolvendo Sr de microfósseis carbonáticos ou em materiais carbonatados deve-se sempre ter em mente o cuidado técnico com a uniformização isotópica das amostras. Esta uniformização isotópica pode acontecer por mistura mecânica (Cordani *et al.*, 1978) ou por episódio diagenético (Kawashita, 1996), ocorrido logo após a sedimentação ou não.

Na primeira hipótese, a idade seria a da sedimentação ou muito próxima, enquanto que no último caso poderia ser bem posterior, podendo estar associado à superimposição de um episódio tectônico que pode ser de caráter apenas diagenético ou metamórfico. Normalmente os carbonatos devem ser eliminados na datação de rochas ou argilo-minerais de origem sedimentar por não participarem, em geral, deste processo de uniformização isotópica. A recíproca deve ser observada, apesar de nem sempre materiais carbonáticos como foraminíferos ou mesmo um calcário deixam de sofrer influência de material terrígeno mais rico em Sr radiogênico, mesmo que aconteçam simultaneamente os dois processos citados acima.

Desta maneira, os critérios mais adequados para a seleção de amostras, especialmente em quantidades diminutas, devem sempre ser observados. Os critérios, segundo Enderfield (1986) e Kawashita (1996), se resumem a: alto teor de Sr e baixa concentração de Rb; razão Ca/Sr < 2000; inexistência de alterações ou transformações diagenéticas que podem levar a uma drástica diminuição de Sr; amostras sem efeito de troca isotópica desde a deposição; e mínimo de material contaminante.

As alterações diagenéticas podem ser avaliadas diretamente examinando-se a razão Sr/Ca e através de microscopia eletrônica de varredura, conforme estudos efetuados por Hess (1986).

3.7 - Referências Primeira Parte

ÅBERG, G. The use of natural strontium isotopes as tracers in environmental studies. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 79, p. 309–322. 1995.

ALLÉGRE, C. J. **Isotope Geology**. Cambridge University Press, 2008, 534 p.

ARENILLAS, A., RUBIERA, F., ARIAS, B., PIS, J. J., FAUNDEZ, J. M., GORDON, A. L., GARCIA, X. A. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 76 (2), p. 603-614. 2004.

BANNER, J. L., 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy, **Earth-Science Reviews**, v. 65, p. 141-194.

BARREL, J. Rhythms and the measurement of geologic time. **Geol. Soc. Am. Bull.** v. 28, p. 745–904. 1917.

BERGUE, C. T. & COIMBRA, J. C. Abordagens faunísticas e geoquímicas em microfósseis calcários e suas aplicações à paleoceanografia e paleoclimatologia. **Bol. Mus. Para. Emilio Goeldi Cienc. Nat. [online]**, v. 3, n. 2, p. 115-126. 2008.

BOTKIN, D. B. & KELLER, E. A. **Environmental Science: Earth as a Living Planet**. New York, John Wiley & Sons, Inc. 1995, p. 627.

BRALOWER T. J., FULLAGAR P. D., PAULL C. K., DWYER G. S., and LECKIE R. M. 1997. Mid-Cretaceous strontium isotope stratigraphy of deep-sea sections. **Geol. Soc. Am. Bull.**, v. 109, p. 1421–1442. 1997.

BRASS, Garrett W. The effect of weathering on the distribution of strontium isotopes in weathering profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 39, n. 12, p. 1647-1653. 1975.

BURKE W. H., DENISON R. E., HETHERINGTON E. A., KOEPNICK R. B., NELSON H. F., and OTTO J. B. Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. **Geology**, v. 10, p. 516–519. 1982.

CALADO, Bruno de Oliveira. **Geoquímica elemental e isotópica (Sr e Nd) como traçadores de poluentes antrópicos, caso de estudo: fosfogesso de Cubatão (SP)**. Dissertação (Mestrado em Geoquímica dos Processos Exógenos) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CAPO, R.C. & DEPAOLO, D.J. Seawater strontium isotopic variations from 2.5 million years ago to the present. **Science**, v. 249, p. 51–55. 1990.

CAPO, R. C. & DEPAOLO, D. J. Homogeneity of Sr isotopes in the oceans. Am. Geophys. Union Fall Meeting. **Am. Geophys. Union**, Washington, DC, p. 272. 1992.

CAPO, R. C., STEWART, B. W. & CHADWICK, O.A. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. **Geoderma**, v. 82, p. 197–225. 1998.

CLAUER, Norbert. **Geochimie Isotopique du Strontium des Milieux Sedimentaires: Application a la Geochronologie de la Couverture du Craton Quest-Afriqain**. Universite Louis Pasteur de Strasbourg Institut de Geologie, 1976.

CLAUER, NORBERT *ET AL*. Geochronology of sedimentary and metasedimentary Precambrian rocks of the West African craton. **Precambrian Research**, v. 18, n. 1, p. 53-71.1982.

CLEMENS, S. C.; FARRELL, J. W.; AND GROMET, L. P. Synchronous changes in seawater strontium isotope composition and global climate. **Nature**, v. 363, p. 607–610. 1993.

CORDANI, U.G. Comentários Filosóficos Sobre Evolução Geológica Pré-Cambriana e Debates. Salvador, **Publ. Especial SBG/NBA**, v. 3, p. 33-65. 1978.

DASCH, E. J. Strontium isotopes in weathering profiles, deep- sea sediments, and sedimentary rocks. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 33, p. 1521-1552.1969.

DASCH, E.J.; BISCAYE, P.E. Isotopic composition of strontium in Cretaceous to Recent pelagic foraminifera. **Earth Planet. Sci. Lett.**, v.11, p. 201– 204. 1971.

DE BIÈVRE, PAUL, ET AL. **Isotopic abundances and atomic weights of the elements**. American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards. 1984.

DEPAOLO, D. J. Detailed record of the Neogene Sr isotopic evolution of seawater from DSDP site 590B. **Geology**, v. 14, p. 103–106. 1986.

DEPAOLO, Donald J.; INGRAM, Bonnye L. High-resolution stratigraphy with strontium isotopes. **Science**, v. 227, n. 4689, p. 938-941, 1985.

DEUSER W. G.; ROSS E. H. Seasonally abundant planktonic foraminifera of the Sargasso Sea: Succession, deep-water fluxes, isotopic composition, and paleoceanographic implications. **J. Foram. Res.**, v. 19, p. 268-293. 1989.

ELDERFIELD H. Strontium isotope stratigraphy. **Paleogeogr. Paleoclimatol. Palaeoecol.**, v. 57, p. 71-90. 1986.

FAURE G. (1986). **Principles of Isotope Geology**. 2nd Edn. J. Wiley & Sons , New York, 589 pp.

FLECK, a. Sirtzungs. Berlin Math. Gesell, v. 13, p.2-6, 1913.

GEYH, M. A.; SCHLEICHER, H. **Absolute Age Determinations**. Springer-Verlag. 1990. 514 p.

GOODMAN, A., J. JONES, J. REID, M. MACK, M. L. BLAKEY, D. AMARASIRIWARDENA, P. BURTON and D. COLEMAN. 2004. **Isotopic and Elemental Chemistry of Teeth: Implications for Places of Birth, Forced Migration Patterns, Nutritional Status, and Pollution**. In The New York African

Burial Ground Skeletal Biology Final Report, edited by M. L. Blakey and M. Rankin-Hill, pp. 216-265. vol. 1. Howard University, Washington, DC.

GOULDEY J. C., SALTZMAN M. R., YOUNG S. A., KALJO D. Strontium and carbon isotope stratigraphy of the Llandovery (Early Silurian): Implications for tectonic and weathering. **Palaeog. Palaeoc. Palae.**, v. 296, p. 264-275. 2010.

GOROKHOVI, SEMIKHATOV M., BASKATOV A, KUTYAVIN E, MELNIKOV N. 1995. Sr isotopic composition of in Riphean, Vendian, and Lower Cambrian carbonates from Siberia. **Stratigraphy and Geological Correlation** 3, 1–28.

GRAUSTEIN, W. C., 1989. **$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios measure the sources and flow of strontium in terrestrial ecosystems.** In: Rundel, P. W., Ehleringer, J. R., and Nagy, K. A. Eds.), Stable isotopes in ecological research, Ecological studies. Springer Verlag, New York.

HARLAND, W.B., COX, A.B., ARMSTRONG, R.L., CRAIG, L.E., SMITH, D.G., 1990. **A Geologic Time Scale.** Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK.

HALVERSON, G. P.; SHIELDS-ZHOU, G., 2011. Chemostratigraphy and the Neoproterozoic glaciations. In: Arnaud, E., Halverson, G. P. & Shields-Zhou, G.A. (Eds.) **The Geological Record of Neoproterozoic Glaciations.** Geological Society of London, Memoir, n.36, 51–66.

HENDERSON, G. M.; MARTEL, D. J.; O'NIONS, R. K.; and SHACKLETON, N. J. Evolution of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ over the last 400 ka: the absence of glacial/interglacial cycles. **Earth Planet. Sci. Lett.**, n.128, p. 643–651. 1994.

HESS J.; BENDER M. L.; SCHILLING J. G. Evolution of the ratio of strontium-87 to strontium-86 in seawater from Cretaceous to present: **Science**, v. 231, p. 979–984. 1986.

HODELL, D. A.; MEAD, G. A.; and MUELLER, P. A. Variation in the strontium isotopic composition of seawater (8 Ma to present): implications for chemical weathering rates and dissolved fluxes to the oceans. **Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)**, v. 80, p. 291–307. 1990.

HODELL, D. A.; MUELLER, P. A.; and GARRIDO, J. R. Variations in the strontium isotopic composition of seawater during the Neogene. **Geology** 19:24–27. 1991.

HODELL, D. A.; MUELLER, P. A.; MCKENZIE, J. A.; and MEAD, G. A. 1989. Strontium isotope stratigraphy and geochemistry of the late Neogene ocean. **Earth Planet. Sci. Lett.**, v. 92, p.165–178. 1989.

HOLMES A., 1913. **The Age of the Earth.** Harper & Brothers, London, 196 pp.

JONES, P. D.; BRIFFA, K. R. Global surface air temperature variations during the twentieth century: Part 1, Spatial, temporal and seasonal details. **Holocene**, n. 2, 165–179. 1992.

JONES, C. E., JENKYN, H. C., COE, A. L., HESSELBO, S. P., 1994. Strontium isotopic variations in Jurassic and Cretaceous seawater. **Geochim. Cosmochim. Acta**, n. 58, p. 3061–3074.

KAWASHITA, K. **Rochas carbonáticas neoproterozoicas da América do Sul: idades e inferências quimioestratigráficas**. Inédito. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil, 1996.

KAWASHITA, K., Kawashita, M.Y., PETRONILHO, L., RODRIGUES, S., 1994. **Lixiviação progressiva e seletiva de Sr em carbonatos: sua importância e aplicação em carbonatos do Grupo Bambuí**. In: Resumos Expandidos, 38 Congresso Brasileiro de Geologia, Camboriu, SC, Brasil. 2: 399-400.

KAWASHITA K., TORQUATO J. Geocronologia nuclear II – Métodos Geocronológicos. Técnicas de Medida, Espectrógrafos e Espectrômetros. **Revista de Geologia**, v.4, p. 91-126. 1981.

KAWASHITA K., MARQUES F., SOARES E. & PINTO M.S., (1997 –“**Proposta para valores de consenso para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em carbonatos de estrôncio NBS-987 e SrN(E&A)**”, Actas X Semana de Geoquímica/IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Braga, pp. 397-400.

KOEPNICK, R. B., BURKE, W. H., DENISON, R. E., HETHERINGTON, E. A., NELSON, H.F., Otto, J.B., WAITE, L. E. Construction of theseawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve for the Cenozoic and Cretaceous: supporting data. **Chem. Geol.** 58, 55–81. 1985.

KRAUSKOPF, K.B., and D.K. Bird, 1995. **Introduction to geochemistry**, 3rd ed. McGraw Hill, Inc., New York, 647pp.

LEIPNITZ, I. I.; AGUIAR, E. S. Foraminíferos recentes e fósseis. **Técnicas e procedimentos de trabalho com fósseis e formas modernas comparativas**. Editora Unisinos, São Leopoldo, p. 8-10, 2002.

LIDE, D.R. 1995. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 76th Edition. CRC Press, Boca Raton, FL.

LIMBURG, K. E. The biogeochemistry of strontium: a review of HT Odum's contributions. **Ecological modelling**, v. 178, n. 1, p. 31-33, 2004.

MACHADO, M. C. 2003. **Metodologia isotópica Sr/Sr em foraminíferos: procedimentos analíticos gerais e análises espectrométricas**. Dissertação (Mestrado em Geociências) - IG -UFRGS. Porto Alegre-RS.

MCARTHUR JM. 1994. Recent trends in strontium isotope stratigraphy: **Terra Nova**, v. 6, p. 331–358.

MCARTHUR, J. M. *et al.* Early diagenesis of marine organic matter: Alteration of the carbon isotopic composition. **Marine Geology**, v. 105, n. 1, p. 51-61, 1992.

MISUZAKI, A. M. P. 1993. **Comportamento do Rb e Sr em sedimentos recentes: implicações na datação radiométrica de rochas sedimentares.** São Paulo, 140 p. (Tese de Doutorado) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

ODUM, H. T. Notes on the Strontium Content of Sea Water, Celestite Radiolaria, and Strontianite Snail Shells. **Science**, v. 114, p. 211-213. 1951.

ODUM, H. T. **Environmental systems and public policy.** University of Florida, 1988.

OSLICK, J. S. *et al.* Oligocene-Miocene strontium isotopes: Stratigraphic revisions and correlations to an inferred glacioeustatic record. **Paleoceanography**, v. 9, n. 3, p. 427-443, 1994.

PALMER, M.R., ELDERFIELD, H., 1985. Sr isotope composition of seawater over the past 75 Myr. **Nature**, v. 314, p. 526–528.

PAWLOWSKI, J., HOLZMANN, M., BERNEY, C., FAHRNI, J., GOODAY, A.J., CEDHAGEN, T., HABURA, A., and BOWSER, S.S. The evolution of early Foraminifera: **National Academy of Sciences Proceedings**, v. 100, p. 11494–11498. 2003.

PETERMAN, Z. E.; HEDGE, C. E.; TOURTELOT H. A. Isotopic composition of strontium in seawater throughout Phanerozoic time. **Geochim. Cosmochim. Acta** v. 34, p. 105–120. 1970.

Severiano-Ribeiro H.J.P. 2001. **Estratigrafia de Seqüências: Fundamentos e Aplicações.** São Leopoldo: Unisinos. 428p.

SEYVE, C. Nannofossil biostratigraphy of the Cretaceous–Tertiary boundary in the French Basque Country. **Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaine**, v. 14, p. 553-572, 1990.

SILVA CP. 2011. **Bioestratigrafia e paleoecologia de foraminíferos da Bacia de Barreirinhas, cretáceo, margem equatorial brasileira.** Tese (Doutorado em Geociências) – IG – UFRGS. Porto Alegre-RS.

SMALLEY, P.C., HIGGINS, A.C., HOWARTH, R.J., NICHOLSON, H., JONES, C.E., SWINBURNE, N.H.M. & BESSA, J. Seawater Sr isotope variations through time: a procedure for constructing a reference curve to date and correlate marine sedimentary rocks. **Geology**, 22, 431-434. 1994.

SODDY, F. Intra-atomic charge. **Nature** v.92, p. 399-400. 1913.

STEWART, B. W., CAPO, R. C., & CHADWICK, O. A. Quantitative strontium isotope models for weathering, pedogenesis and biogeochemical cycling. **Geoderma**, n.82(1-3), p. 173-195. 1998.

SUGUIO, Kenitiro. **Geologia do quaternário e mudanças ambientais: (Passado+ Presente).** Paulo's Comunicação e Artes Gráficas, 1999.

THIRLWALL, M. F. High-precision multicollector isotopic analysis of low levels of Nd as oxide. **Chemical Geology: Isotope Geoscience section**, v. 94, n. 1, p. 13-22, 1991.

TORQUATO, J. R.; KAWASHITA, K. Geologia nuclear – O método Rb/Sr. **Rev. Geologia**, v. 7, p. 91-123, 1994.

TUREKIAN, Karl K.; WEDEPOHL, Karl Hans. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. **Geological Society of America Bulletin**, v. 72, n. 2, p. 175-192, 1961.

VEIZER, Jan. Strontium isotopes in seawater through time. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 17, p. 141, 1989.

VEIZER, Ján; COMPSTON, William. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of seawater during the Phanerozoic. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 38, n. 9, p. 1461-1484, 1974.

VEIZER, Ján; COMPSTON, William. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Precambrian carbonates as an index of crustal evolution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 40, n. 8, p. 905-914, 1976.

Veizer, J., Compston, W., Clauer, N., & Schidlowski, M. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Late Proterozoic carbonates: evidence for a “mantle” event at ~ 900 Ma ago. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 47(2), 295-302, 1983.

Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., & Strauss, H. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. **Chemical Geology**, 161(1), 59-88, 1999.

WHO, P. Watts; HOWE, P. **Concise International Chemical Assessment Document 77: Strontium and Strontium Compounds**. 2010.

WINTER, B. L.; JOHNSON, C. M.; CLARK, David L. Strontium, neodymium, and lead isotope variations of authigenic and silicate sediment components from the Late Cenozoic Arctic Ocean: Implications for sediment provenance and the source of trace metals in seawater. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 19, p. 4181-4200, 1997.

ZERFASS, G. D. S. D. A., & ANDRADE, E. D. J. Foraminíferos e Bioestratigrafia: uma abordagem didática. **Terra e Didática**, v.3, n. 1, p. 18-35. 2008

3.8 – Comentários Artigo 1

Este artigo reporta um pouco a história do principal padrão utilizado nas análises isotópicas de Sr. As determinações das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas no material de referência SRM-987 são usadas como valor de referência, na maioria dos trabalhos que tratam de estratigrafia isotópica de Sr (SIS), e são discutidos em termos da sua função para as avaliações numéricas de idade. Uma vez que os valores propostos para este material padrão foram 0,71014 (provisório) e revisados para 0,71034, muitos trabalhos envolvendo SIS têm ajustado seus valores para o valor provisório em torno de 0,71025. Os valores normalizados em instrumentos diferentes, em um intervalo entre 0,71020 e 0,71034, estão convergindo para 0,71025, quando tais determinações são realizadas no modo dinâmico ou estático nas análises isotópicas utilizando espectrômetros de massa multicoletor. Levando em conta esta tendência, chega-se ao valor de 0.710248, conforme foi proposto por McArthur em 1994.

Duas metodologias utilizadas em microfósseis calcários são discutidas. Um enfoque maior é dado à aplicação do método SIS em foraminíferos. O artigo mostra que a nova metodologia via deposição de um único espécime revelou-se inteiramente válida, uma vez que os métodos convencionais de seleção de foraminíferos foram levados em conta e que pequenas interferências isobáricas, das massas 84 e 87 de natureza orgânica ou de Rb, podem ser queimadas durante a análise ou no pré-aquecimento.

3.9 – Submissão Artigo 1

dlopes@abc.org.br [por](#) manuscriptcentral.com

para mim

24-May-2013

Dear Miss Machado:

A manuscript titled The role of $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ value on SRM-987 and modern sea Sr applied to strontium isotope stratigraphy (SIS) and an easier approach to get precise data in foraminifera. (AABC-2013-0206) has been submitted by Miss Marcia Machado to the Anais da Academia Brasileira de Ciências.

You are listed as a co-author for this manuscript. The online peer-review system, ScholarOne Manuscripts, automatically creates a user account for you. Your USER ID and PASSWORD for your account is as follows:

Site URL: <http://mc04.manuscriptcentral.com/aabc-scielo>

USER ID: machado.mc@ig.com.br

PASSWORD: For security reasons your password is not contained in this email. To set your password click the link below.

http://mc04.manuscriptcentral.com/aabc-scielo?URL_MASK=RH7FBd2GK7X8MskHcM3P

You can use the above USER ID and PASSWORD (once set) to log in to the site and check the status of papers you have authored/co-authored. Please log in to <http://mc04.manuscriptcentral.com/aabc-scielo> to update your account information via the edit account tab at the top right.

Thank you for your participation.

Sincerely,

Anais da Academia Brasileira de Ciências Editorial Office

The role of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value on SRM-987 and modern sea Sr applied to strontium isotope stratigraphy (SIS) and an easier approach to get precise data in foraminifera.

MÁRCIA C. MACHADO¹, KOJI KAWASHITA², FARID CHEMALE JR², CLAUDIO M. VALERIANO³, FELIPE A. TOLEDO⁴, GISELA R. DE CASTRO¹.

Address

1. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Caixa Postal 15001, 91509-970, Porto Alegre, RS. Brasil.
2. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro Asa Norte, 70910-900, Brasília, DF. Brasil.
3. Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia – UERJ, Rua São Francisco Xavier, 524 - sala 4001 A, 20550-900, Rio de Janeiro, RJ. Brasil.
4. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, Praça do Oceanográfico, 191. Cidade Universitária. São Paulo - SP. 05508-120. Laboratório: 175A - Brasil

Key Words: Foraminifers , Sr Standard, Sr isotope stratigraphy, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Methodology

Running Title: An easier approach to get $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data in foraminifera

Academic Section: Earth Sciences

Information of the corresponding author:

Author: Márcia Corrêa Machado

Phone Number: +55 51 99628937

E-mail: machado.mc@ig.com.br

Abstract

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio determinations obtained in the reference material SRM-987 and used as reference value in most of papers dealing with Sr isotope stratigraphy (SIS) is discussed in terms of its role for numerical age evaluations. Since the proposed values for this standard material was 0.71014 (provisional) and revised to 0.71034, many works involving SIS has adjusted their values to the provisional value around 0.71025. The normalized values in different instruments, in a range between 0.71020 and 0.71034, are converging to 0.71025 when such determinations are carried out in dynamic or rotational mode of isotopic analyses using multi-collector mass spectrometers. Taking in account this trend, it seems that a consensus value of 0.710248 proposed by McArthur in 1994 could be assumed for adjustment of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios obtained by different instruments and mode of analysis. As a preliminary example of application we used the SIS method in 8 foraminifers' shells using a direct loading of dissolved Sr from single specimen and using a conventional thermal ionization mass spectrometer. This easier approach revealed entirely valid, since conventional methods of selecting pristine shells was taken in account and small isobaric interferences on masses 84 and 87 of organic nature and, Rb could be burnt out during the loading or before to start the run.

Introduction

After a first precise curve of secular variation of Sr/Sr ratios during cretaceous until present proposed by DePaolo & Ingram (1985), the SIS (strontium isotope stratigraphy) method has been applied as a successful method of dating sedimentary rocks which include the coeval modern shells, calcitic conodonts and brachiopods (e.g. Goudey *et al.*, 2010), corals, barites, limestones, and, all sort of marine carbonates of different stratigraphic ages (see for example excellent compilation by McArthur 1994, and also McArthur *et al.*, 2000).

Such examples and many others contributed to elaborate an integrated curve of secular variation during the whole Phanerozoic. One of first example was proposed by Petterman *et al.* (1970) and, 4 years later, by Veizer & Compston (1974). The pattern of highs and valleys are interpreted in terms of Sr contributions from 3 different sources: oceanic basalts (particularly from Morb which ratios are low, ca. 0.703), continental origin carried by rivers (ca.0.7119) and from redissolution (Hess *et al.*, 1986, and Palmer & Edmond, 1989). In our concept, the Phanerozoic curve of seawater $^{86}\text{Sr}:^{88}\text{Sr}$ can be yet improved in certain intervals, but for age determination purposes (0-509 Ma), one of best alternatives is to use the LOWES fit Version 3 of McArthur *et al.* (2001). An older example involving age estimates using linear regression presented by Miller *et al.* (1988) is also valid for the late Eocene to Oligocene (38 to 22 Ma) interval time.

In the present contribution we show that for carefully selected and preserved foraminifera shells, specially aragonitic ones, which present high Sr content, is no necessary to perform tedious Sr cationic separation procedure. The single specimen was dissolved in a Teflon vial with basal conical shape with 2 μL of 0.1N HCl acid and, around 50% of dissolved solution was loaded onto one side Re filament previously treated with 1 μL of phosphoric acid. The double filament configuration has revealed very appropriate. Apparently, calcium did not inhibit the Sr ionization process and Rb and isobaric interferences of organic nature, when present, were easily burnt out before to start run. Usually most of these impurities are burnt out during the loading process. The temperature can be raised to burn the phosphoric acid and keep few seconds to remove organics and eventually Rb.

Principles and techniques of the SIS method

The dissolution methods for sea carbonate materials require an acute and tedious technique which is described in several papers (Elderfield, 1986; McArthur, 1994; Veizer *et*

al., 1999, Bailey *et al.*, 2000; amongst others). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios obtained in marine origin shells can supply absolute age estimates for reservoirs (Oslick *et al.*, 1994).

The strontium appear replacing calcium in benthic or planktonic species, for example, and their Sr isotope ratios are exactly the same as those of dissolved sea Sr in which has growth. The ratios can be preserved in non-altered samples, i.e. without any trace of diagenetic process, crusts or loadings. Thus, there are some classical methods to check possible alterations which are based in cathode luminescence images (Kaufmann *et al.*, 1991) or based in Mg and Fe in trace amounts replacing Ca in the carbonate structure (Veizer *et al.*, 1986). Other cares are related to chemical processes or treatment to remove extraneous Sr and, Sr separation from Rb and Ca. (Bailey *et al.*, 2000, Gorokhov *et al.*, 1995, Kawashita *et al.*, 1996). Regarding the extraneous Sr, this can be removed using simply warm ultra-pure water, while the Sr can be separated with little amount of HNO_3 using very efficient resins from Eichron (Sr Spec.). The evaluated ages can be estimated as close to 0.5 Ma in error for most part of the Tertiary (Oligocene to Recent). During this interval the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio increased from 0.7078, almost linearly, to present sea value of 0.709175, thus, in an approximated rate of 0.000037/Ma. Such precision is reliable in favorable circumstances like mentioned above but, the ages can exhibit a systematic bias depending on assumed curve for age evaluations. The main reason can be assigned to a particular mass spectrometer which results can be discordant, even using the well-known reference carbonate named originally as NBS-987 (now NIST-987 or SRM-987).

Unfortunately, ratios for this reference material and, presented in many papers dealing with Sr isotope ratios are spread in a range between 0.71014 (original certificate data of November 1971) and 0,71034 (last revised editorial change of 19 June 2007), both not normalized values assuming $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$, as is conventionally adopted since early 1960 years in the Sr ratio determinations to obtain Rb/Sr ages. A similar high normalized value of

0.71031 was obtained, for example, by DePaolo & Ingram 1985, and the proposed curve can be applied correctly if the Sr ratio is adjusted to this same obtained value by those authors. In terms of age, if the curve is adjusted for 0.71014, the tertiary foraminifers would be younger systematically by a certain factor which is beyond the statistical limits. The difference of 0.00017, between 0.71014 adopted by Burke *et al.* (1982) and 0.71031 by DePaolo & Ingram (1985), is equivalent to 4.6 Ma if assume the average gradient of 0.000037/Ma. This issue can be solved if there be a consensus value for SRM-987.

In a certain way, with the advances in mass spectrometry, mainly after 1980 when multi-collector instruments appeared and, in consequence, the development of dynamic and rotational mode of runs to obtain more accurate Sr isotopic ratios, many laboratories in the world is adopting or assuming values in a more narrower range among 0.710242 and 0.710255 (see Table 1 and compilation made by McArthur, 1994).

Summary and revision history of SRM-987 reference carbonate

This Standard Reference Material, available at NIST since 1971 is a high purity carbonate from Spex Industries, Inc. of Metuchen, NJ (USA). This reference material replaced the SrCO₃ named SrN (E&A) and used as an internal reference sample for few laboratories in USA and some others in the world which had contacted MIT and Carnegie Geochronology group during the 1960 years. Both materials are apparently homogeneous and used as an isotopic reference. The large difference of 0.00020 (no normalized 0.71014 and 0.71034 results) in ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios announced, first by NBS (as provisional in 1971) and the second by NIST (during 2007), can be consigned to lack of normalization and to the instrument bias. The first determination was performed in a Shields mass spectrometer at NBS, while the last data was using commercial equipment and presented by Moore *et al.* (1982). Despite of this high difference, the dates agree within 2σ confidence limits.

In the present days, the best attainable analytical precision can be estimated as close to 0.000003 (McArthur *et al.*, 2001, and other references in) or better when one use dynamic or rotational (exclusive to Triton or Neptune) mode of analyses (see Table 1). This fact illustrates the importance of normalization and mode of isotopic analyses.

Insert Table 1

For comparisons, in the Table 2 are compiled other results, mostly obtained by multi-collector instruments (MC) in static mode of analyses.

Insert Table 2

As main comment, obviously the more precise results come from dynamic or rotational mode of runs for well-known reasons, namely because the gain factors or transmittance factors are canceled. There is no consensus value until present days, but the best result for this reference carbonate mentioned in McArthur (1994) and also adopted by old Vg Group of 0.710248 ± 0.000011 (2σ) could be adopted in normalization processes as is currently applied in SIS and also in Rb/Sr method of dating.

Summary of modern $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in sea

Another and a good alternative for calibration purpose for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ measurements is to use an estimate for modern sea Sr isotopic ratios. This alternative has been also benefited and thanks to advances in mass spectrometry. In the pioneers age of such determinations the possible ratio was estimated as being 0.7092 (e.g. in 1965 MIT report). Twenty years later, DePaolo & Ingram (1985) has published one of the most precise data for the present sea strontium isotope composition and based in Holocene shells. The average value of 0.709234 ± 0.00009 (1σ) is 83 ppm higher than those proposed by McArthur (1994). He proposed a value of 0.709175 ± 0.000008 (2σ), as the best estimate after normalizing the reported values assuming 0.710248 for SRM -987. Only two values higher than 0.70921, were excluded as

outliers showing the validity of this procedure for ratios in a range between 0.709073 and 0.70925. The little issue is the no existence of a commercial reference sample. Fortunately, a modern and pristine Holocene shell can be adopted as an internal standard, but unnecessary since we adopt the proposed consensus value for internal corrections as we have performed for analyzed shells and presented by Machado (2003, 2006). In this work hundreds of foraminifer shells from 2 exploratory wells (Campos Basin in Rio de Janeiro and Espirito Santo), supposedly as holocenic were carefully selected for SIS studies.

Insert Table 3

As detailed in Table 3, the benthic foraminifers revealed older than expected. Some of specimens can be estimated an age close to 80 Ma (Campanian) assuming the curve 1c of McArthur *et al.* (2001) and adopted in Lowes fit version 3. It seems that *Uvigerina*, another benthic foraminifera, and probably *Globorotalia truncatulinoides*, planktonic specimens, would not be modern sea Sr (MSS) foraminifers (Fig. 1).

Insert Figure 1

⁸⁷Sr/⁸⁶Sr results in foraminifera using new approach technique

Similarly to modern in situ Pb/U analyses in zircons using Shrimp or ICP/MS is preferable to perform Sr isotope analyses on foraminifera shell using one single specimen and with minimum of chemical handling. Such intent revealed as entirely viable according to our experiments using 8 foraminifer shells, studied by Silva 2011. The strontium concentration in fossil shells was extensively determined by DePaolo & Ingram (1985), which revealed apparently as variable according to the genera, usually between 1300 and 2200 ppm, or between 50 to 200 nanograms/specimens according to our estimates.

Experimental procedures

With regards to Sr isotopic determinations, mainly on marine shells, the experimental methods by different laboratories are very similar. Most uses the classical method adopted for Rb/Sr facilities which include conventional care manipulations until to obtain pure Sr separated by cationic resins. Usually, few nanograms of pure Sr are enough for TIMS analyses. Some care or worry is concerned to calcium, which can inhibit the Sr ionization process. Other possible worry is the presence of extraneous Sr incorporated in the shells, which must present a pristine wall texture. In the limestone, is usual to remove using weak acid as acetic or hydrochloric, as described by Kawashita (1996), submitting the specimen or limestones in warm water (60 degree centigrade) during 30 minutes is enough to leach the more radiogenic component in these carbonate samples.

In the present work, a new approach was applied in 8 randomly selected specimens of foraminifera shell from exploratory well at Barreirinhas Basin by Thesis Silva (2011). The selected specimens from core was firstly supposed as modern, but 4 results lower than expected has driven to hypothesis for reworked materials, see Table 4.

Insert Table 4

The direct deposition of dissolved carbonate on side filament provided comparable results obtained previously on similar age shell specimens (Machado 2003, 2006). With one exception, only the last specimen (Table 4), benthic foraminifera, revealed anomalous value, as we expected based under light microscope observation. The wall structure of analyzed specimen exhibited a visible and different pattern when compared to the other analysis carried out by conventional method. According to the comments of Machado (2003) the possible reason to higher value would be consigned to extraneous Sr incorporated via similar process to cationic exchange or some sparry calcite is filling the specimen. Bralower *et al.* (1997) and

Fassel & Bralower (1997) discuss about the foraminifer preservation and, the main conclusion is that the light microscope inspection is unsuitable in some examples to evaluate alterations or filling processes. Primarily, we can discard the possible hypothesis of some detritus as responsible, because the weak acid would be unable to dissolve it for a significant effect on its original $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio. Anyway, the higher standard deviation of 0.000024 denotes irregular run because of presence of some unsuspected impurity. This unusual and unexpected result shows us that, as it happens in Shrimp or ICP/MS zircon analysis, are mandatory a careful evaluation case-per-case basis.

Conclusions

Strontium isotope stratigraphy has evolved significantly after development of multi-collector mass spectrometers and allied to more precise $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curves in almost whole Phanerozoic. The present work constitutes one of examples showing how it progressed and, at same time, is suggesting a new and easier approach to get such ratios on single specimens of foraminifer shells without the classical methods described currently. The preliminary results on 8 carefully selected specimens of foraminifer reliable results when compared with previous results obtained in which the normal procedures involving Sr separation and other known steps were adopted. The proposed method is faster and avoids the contamination from reagents required for chemical separation of Sr from Rb and partially from Ca. The Rb and some organic compound, is easily burnt out during the direct loading of dissolved specimen and can be monitored observing peaks 85, 84 and 87 which, when present, the respective signals appear at lower temperature of analysis. More potentialities of the SIS principle could be reached if adopt a universal consensus value for reference materials (mainly on SRM-987, and MSS) as is being proposed since 1994 by McArthur and adopted in the present work.

Aknowledgements

Many peoples from staff of LGI/UFRGS and LAGIR/UERJ laboratories involved to help us in the necessary tasks until to get isotope analyses, but in special Gisela R. de Castro (UFRGS), Carla C. A. Neto and Gilberto S. Medeiros (LAGIR). Special thanks to Cristiane P. da Silva and Sara Nascimento for giving access the samples from Barreirinhas Basin.

Resumo

As determinações das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas no material de referência SRM-987 são usadas como valor de referência, na maioria dos trabalhos que tratam de estratigrafia isotópica de Sr (SIS), e são discutidas em termos da sua função para as avaliações numéricas de idade. Uma vez que os valores propostos para este material padrão foram 0,71014 (provisório) e revisados para 0,71034, muitos trabalhos envolvendo SIS têm ajustado seus valores para o valor provisório em torno de 0,71025. Os valores normalizados em instrumentos diferentes, em um intervalo entre 0,71020 e 0,71034, estão convergindo para 0,71025, quando tais determinações são realizadas no modo dinâmico ou estático das análises isotópicas utilizando espectrômetros de massa multicoletor. Levando em conta esta tendência, parece que o valor de consenso seria 0.710248, proposto por McArthur em 1994. Como exemplo de aplicação preliminar foi utilizado o método SIS em 8 carapaças de foraminíferos usando deposição direta do Sr dissolvido de um único espécime em um espectrômetro de massa por ionização térmica convencional. Esta abordagem mais fácil revelou-se inteiramente válida, uma vez que os métodos convencionais de seleção de conchas foram levados em conta e que pequenas interferências isobáricas, das massas 84 e 87 de natureza orgânica ou de Rb, podem ser queimadas durante a análise ou no pré-aquecimento das amostras.

References

- BAILEY TR, MCARTHUR JM, PRINCE H AND THIRLWALL MF. 2000. Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: whole rock analysis. *Chem. Geol.* 167: 313–319.
- BRALOWER TJ, FULLAGAR PD, PAULL CK, DWYER GS, AND LECKIE RM. 1997. Mid-Cretaceous strontium isotope stratigraphy of deep-sea sections. *Geol. Soc. Am. Bull.* 109:1421–1442.
- BURKE WH, DENISON RE, HETHERINGTON EA, KOEPNICK RB, NELSON HF, AND OTTO JB. 1982. Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time: *Geology*, v. 10, p. 516–519.
- DEPAOLO DJ AND INGRAM BL. 1985. High-resolution stratigraphy with strontium isotopes: *Science*, v. 227, p. 938–941.
- ELDERFIELD H. 1986. Strontium isotope stratigraphy: *Palaeog. Palaeoc. Palaeoe.* v. 57, p. 71–90.
- FASSEL ML AND BRALOWER TJ. 1999. Warm equable mid-Cretaceous: stable isotope evidence. In Barrera, E., and Johnson, C.C. (Eds.), *Evolution of the Cretaceous Ocean-Climate System. Spec. Pap.—Geol. Soc. Am.*, 332:121-142.
- GOROKHOVI, SEMIKHATOV M, BASKATOV A, KUTYAVIN E, MELNIKOV N. 1995. Sr isotopic composition of in Riphean, Vendian, and Lower Cambrian carbonates from Siberia. *Stratigraphy and Geological Correlation* 3, 1–28.
- GOULDEY JC, SALTZMAN MR, YOUNG SA, KALJO D. 2010. Strontium and carbon isotope stratigraphy of the Llandovery (Early Silurian): Implications for tectonic and weathering. *Palaeog. Palaeoc. Palae* 296 (2010) 264-275.
- HESS J, BENDER ML AND SCHILLING J-G. 1986. Evolution of the ratio of strontium-87 to strontium-86 in seawater from Cretaceous to present: *Science*, v. 231, p. 979–984.

- KAUFMAN AJ, HAYES JM, KNOLL AH, GERMS GJB. 1991. Isotopic compositions of carbonates and organic carbon from Upper Proterozoic successions in Namibia: stratigraphic variation and the effects of diagenesis and metamorphism. *Prec. Research* 49, 301–327.
- KAWASHITA K. 1996. Rochas Carbonáticas Neoproterozoicas da América do Sul: Idades e Inferências Químioestratigráficas. Tese Livre-Docência – IG/USP. São Paulo.
- MACHADO MC. 2003. Metodologia isotópica Sr/Sr em foraminíferos: procedimentos analíticos gerais e análises espectrométricas. Dissertação (Mestrado em Geociências) – IG - UFRGS. Porto Alegre-RS.
- MACHADO MC, KAWASHITA K, CHEMALE JR F; COSTA KB, TOLEDO FAL. 2006. Foraminifera as record for Present - Day Ocean Water Sr Composition: Procedures and Mass Spectrometry. In: V South America Symposium on Isotope Geology, Punta del Este. - Short Papers. v. 1. p. 322-325.
- MARTHUR JM. 1994. Recent trends in strontium isotope stratigraphy: *Terra Nova*, v. 6, p. 331–358.
- MARTHUR JM, DONOVAN DT, THIRLWALL, MF, FOUKE BW AND MATTEY D. 2000. Strontium isotope profile of the Early Toarcian (Jurassic) Oceanic Anoxic Event, the duration of ammonite biozones, and belemnite palaeotemperatures: *Earth Planet. Sci. Lett.* v. 179, p. 269–285.
- MARTHUR JM, HOWARTH RJ AND BAILEY TR. 2001. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS version 3: Best fit to the marine Sr-isotope curve for 0–509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age: *J. of Geology*, v. 109, p. 155–170.
- MILLER KG, FEIGENSON MD, KENT DV AND OLSON RK. 1988. Upper Eocene to Oligocene isotope ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) standard section, Deep Sea Drilling Project site 522. *Paleoceanography* 3:223–233.

- MOORE JG, CLAGUE DA AND NORMARK WR. 1982. Diverse basalt types from Loihi seamount, Hawaii. *Geology* 10(2):88–92.
- OSLICK JS, MILLER KG, FEIGENSON MD AND WRIGHT JD. 1994. Oligocene–Miocene strontium isotopes: stratigraphic revisions and correlations to an inferred glacioeustatic record. *Paleoceanography*, 9(3):427–443.
- PALMER MR AND EDMOND JM. 1989. The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **92**, 11–26.
- PETERMAN ZE, HEDGE CE AND TOURTELOT HA. 1970. Isotopic composition of strontium in seawater throughout Phanerozoic time. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 105–120.
- SILVA CP. 2011. Bioestratigrafia e paleoecologia de foraminíferos da Bacia de Barreirinhas, cretáceo, margem equatorial brasileira. Tese (Doutorado em Geociências) – IG – UFRGS. Porto Alegre-RS.
- VEIZER J AND COMPSTON, W. 1974. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of seawater during the Phanerozoic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 431–443.
- VEIZER J, ALA D, AZMY K, BRUCKSCHEN P, BUHL D, BRUHN F, CARDEN G, DIENER A, EBNETH S, GODDERIS Y, JASPER T, KORTE C, PAWELLEK F, PODLAHA OG AND STRAUSS H. 1999. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater: *Chem. Geology*, v. 161, p. 59–88.
- VEIZER J, FRITZ P AND JONES B. 1986. Geochemistry of brachiopods: Oxygen and carbon isotopic records of Paleozoic oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1679–1696.

Table 1

Compilation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ results on SRM-987 obtained by dynamic or rotational mode of analyses compared with certificate values.

Table 2

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ normalized results assuming $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ on SRM-987.

Table 3

Summary of normalized $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in modern sea Sr foraminifers and of present work.

Table 4

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios on randomly selected foraminifer using the new approach (TRITON - UERJ).

Figura 1

Planktonic and Benthic foraminifera in modern sea this work.

Table 1

Laboratory	Analyses Mode	Instrument	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	SD	Reference
NBS	Peak switching	Shields	0,71014	n.s.	1971 certific.
NIST	Multi-collector	n. e.	0,71034	0,00026	2007 certific.
LGI/UFRGS	Dynamic 2002	VG Sector	0,710255*	0,000013	This work
LEGA/UNB	Rotational	Triton	0,710248*	0,000004	This work
FISSONS	Dynamic	VG Sector	0,71248*	0,0000055	Techn. Bull.
Northwestern	Dynamic	Mat-261A	0,710242	0,000010	Gouldey <i>et al.</i> 2010

*Normalized result assuming $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$.

#: The respective normalized 2007certificate value of 0.71034 is 0.71020.

Table 2

Laboratory	Instrument	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	N	SD	Reference
Caltech	Caltech (L.A.)	0,71033	10	n.s.	1
LGI/UFRGS	VG Sector	0,710262*	110	0,000025	This work#
CEPEGeo/USP	TRITON	0,710255	143	0,000050	2
NBS(USA)	MAT 261	0,710240	85	0,000004	3
VG Isotech	VG (MC)	0,71224	11	0,0000055	4
Various	Various	0,710244	26	0,000023	5
B&UC (UK)	VG Sector	0,710248	n.s	0,000018	6

= Average of independent runs during 2 years and 3 different statics arrangements.

1- Richter and DePaolo (1988).

2- Source Ivone Sonoki transmitted communication.

3- Source: Linus Barnes, written communication (1987).

4- VG Isotech Application Note T01.

5- Source: compilation by McArthur (1994).

6- In: McArthur 1994.

Table 3

Type Sample	N	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(1\text{D})$	SRM-987	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{adju.}}$	Reference
Holocene shells	18	0.709234 ±9	0.71031	0.709172	1
Various	28	0.70907 to 0.709254	0.71014 to 0.71033	0.709175±4 (1 SD)	2
<i>Globigerinoides ruber</i> (planktonic foraminifer)	13	0.709184±6	0.710262	0.709170	This work
<i>Globorotalia menardi</i> (planktonic foraminifer)	6	0.709185±14	0.710262	0.709171	This work
<i>Globor. truncatulinoides</i> (planktonic foraminifer)	15	0.709170±36	0.710262	0.709156	This work
<i>Orbulina universa</i> (planktonic foraminifer)	5	0.709193±16	0.710262	0.709179	This work
<i>Cibicidoides wuellerstorfi</i> (benthic foraminifer)	9	0.707759 to 0.709262	0.710262	0.707545 to 0.709248	This work
<i>Uvigerina peregrine</i> (benthic foraminifer)	8	0.709114 ±30	0.710262	0.709100	This work

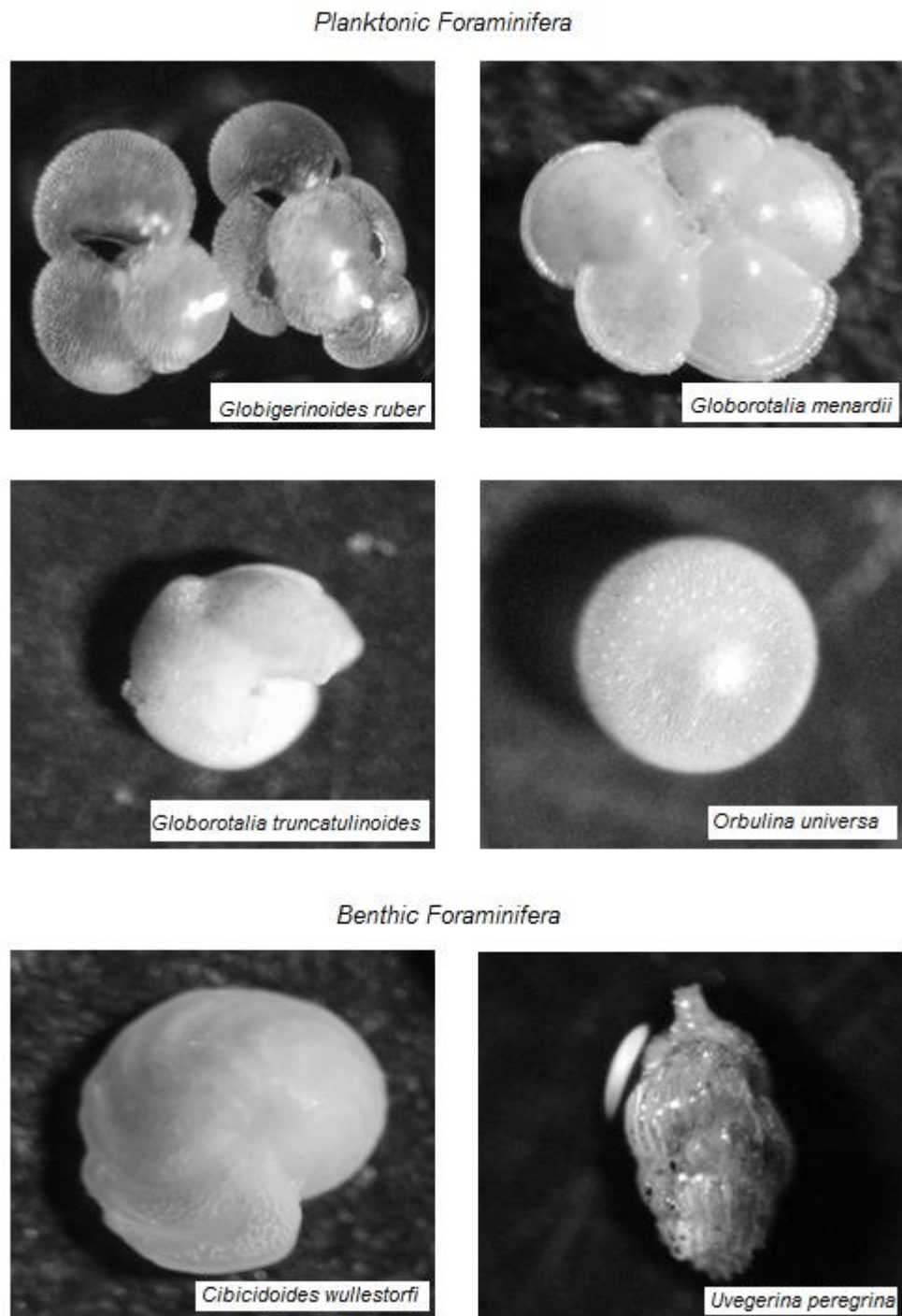
1 - DePaolo and Ingram 1985.

2 - McArthur 1994; NB: N refers to number of papers compiled by the author.

Table 4

Sample Name	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	SE (abs)	Ratios	^{88}Sr signal
CAPA	0.707828	0.000011	100	2,13 V
DELTA	0.708232	0.000016	100	3,02 V
FI	0.707932	0.000013	100	1,77 V
GAMA	0.707977	0.000013	100	1,93 V
OMEGA	0.707910	0.000006	100	3,01 V
PI	0.707754	0.000011	100	2,34 V
RÔ	0.707799	0.000009	100	2,25 V
TETA	0.710607	0.000024	100	2,13 V

Figura 1



2ª PARTE

CAPÍTULO 4

CAPÍTULO 4 – ISÓTOPOS Sr, C E O EM CARBONATOS

4.1 – Carbonatos

Uma correlação quimioestratigráfica através do estudo integrado da composição isotópica de elementos como Sr, C e O em carbonatos marinhos pode-se constituir em uma das únicas alternativas para entender-se Bacias Arqueanas. Nas Bacias do Arqueano e do Proterozoico ocorre uma inexistência de fósseis em contraste com Bacias Fanerozoicas. Estas ausências de fósseis dificultam o entendimento destes períodos. Fósseis nestes períodos existem, mas não são amplamente reconhecidos ou aceitos como índices temporais precisos para tais bioestratigrafias, como é o caso de estromatólitos. Segundo Kawashita (1996), em períodos anteriores a 600 Ma o ideal é recorrer-se aos métodos geocronológicos Rb/Sr ou, então, aplicar-se análises isotópicas de Sr associadas a análises de isótopos estáveis. As idades são estabelecidas através de determinações em rochas sedimentares ou minerais autigênicos nestes casos, se possível inferindo idades mínimas ou máximas por meio de determinações executadas respectivamente, em rochas ígneas intrusivas às mesmas ou nas que servem como embasamento.

No Brasil, atualmente, a metodologia isocrônica Rb/Sr está bem estabelecida através de diversos trabalhos desenvolvidos principalmente nas universidades. Vários grupos foram formados com o objetivo de melhorar as pesquisas nestas áreas nos moldes das feitas fora do País. Diversos trabalhos, como várias produções de dissertações de mestrado, teses de doutorado e infinitas outras de artigos internacionais e nacionais, são observados atualmente na literatura científica geológica brasileira, principalmente aplicada a bacias petrolíferas e de áreas afins. Estudos tais como os de Cordani *et al.* (1978,1985), Misuzaki (1993) e Kawashita (op. cit.), entre outros, contribuem para a elucidação dos estudos em carbonatos.

Em estudos isotópicos aplicados a carbonatos é necessário um estudo detalhado abordando o tipo de carbonato, seus aspectos geoquímicos, as transformações/alterações cristaloquímicas sofridas, os processos diagenéticos e suas consequências, as interações/alterações isotópicas com o ambiente de sedimentação e fatores como os biogeoquímicos e de temperaturas envolvidos no processo de sua formação. A distribuição de CO₂ e a acumulação de carbonatos de cálcio no mar são os processos responsáveis pela geração de carbonatos, processos estes que estão entre os mais intensamente estudados em ciências da Terra, devido a sua direta ligação a bacias petrolíferas.

Segundo Teixeira *et al.* (2000), a existência de domínios terrígenos e carbonáticos de sedimentação não é uma exclusividade dos depósitos sedimentares que estão se formando hoje, pois há bacias sedimentares inativas essencialmente terrígenas e outras essencialmente carbonáticas. Estes domínios alternam-se ainda na dimensão temporal: bacias ou espessas sequências e tipos específicos de rochas carbonáticas desenvolvem-se preferencialmente em certos intervalos de tempo da história da Terra. Por essa razão, o registro sedimentar de muitas regiões compõe-se de uma intercalação entre rochas terrígenas e rochas calcárias.

Giannini (2000), analisando a distribuição geográfica dos sítios de deposição carbonática, mostra que: os sítios de deposição carbonática costeira se concentram em regiões de baixa latitude, de clima quente, com relevos pouco acidentados na área- fonte e clima relativamente seco. Nas águas mais profundas, a distribuição de carbonatos é essencialmente controlada pela temperatura, daí a escassez de vasas de foraminíferos nos oceanos polares.

Thunel & Honjo (1981), com base em estudos desenvolvidos nos oceanos Pacífico Tropical e Atlântico Central, notaram a diminuição de foraminíferos e carbonatos com a profundidade, e que foraminíferos com diâmetros maiores do que 150 μm se dissolvem rapidamente, sugerindo que os tempos de residência destes organismos em fundos oceânicos são extremamente curtos.

Para Giannini (*op. cit.*), outro aspecto global importante a observar-se em rochas sedimentares é que os períodos de máxima sedimentação calcária coincidem com o momento de separação das placas litosféricas e expansão dos oceanos. O auge da deposição mundial de calcários é o Mesozoico, em particular, o Cretáceo, época em que a temperatura dos oceanos teria sido mais elevada. Como já comentado anteriormente (capítulo 2), vários processos ocorrem no ciclo biogeoquímico do Sr; similarmente, o Ca, principal elemento formador dos carbonatos, também possui seu ciclo particular. Nos últimos anos, vários modelos foram construídos para explorar a evolução do carbono e o ciclo deposicional do estrôncio em ambientes marinhos ou costeiros. O trabalho de François & Goddérís (1998) mostra o impacto da evolução do ciclo do carbono ao longo dos anos em elevações montanhosas, correlacionando-o ao ciclo deposicional do estrôncio. Este estudo traz taxas de deposição do Sr em ambientes marinhos e não marinhos, discutindo também a influência do intemperismo e de vários outros parâmetros envolvidos nestes processos.

Segundo Kawashita (op. cit.), estima-se que $18 \cdot 10^{12}$ mols de Ca^{2+} e Mg^{2+} acumulam-se anualmente como carbonatos, principalmente na forma de precipitação biológica. Desses, aproximadamente $6 \cdot 10^{12}$ são depositados como carbonato de cálcio e magnésio em áreas de água rasa, enquanto que o restante, como lama calcária, em ambiente pelágico.

A distribuição das rochas carbonáticas ao redor do mundo pode ser ilustrada pela Figura 3; esta figura é uma compilação feita por L.E.P. Travassos (2008-2010) e Ford & Williams (2007) da distribuição da cobertura de rochas carbonáticas na superfície terrestre.

Nesta imagem abaixo, generalizações ocorreram em áreas onde a cobertura carbonática era demasiadamente pequena ou encoberta e a precisão na representação depende da escala e do mapeamento.

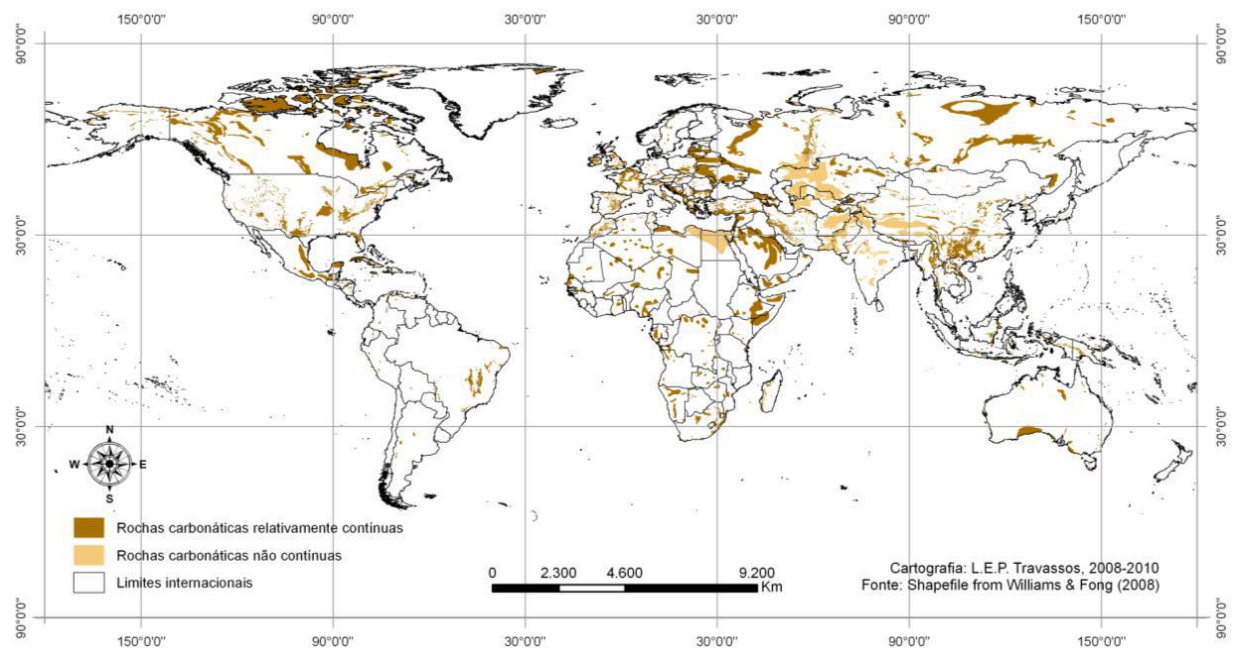


Figura 3 - Distribuição da cobertura de rochas carbonáticas na superfície terrestre. Fonte: Ford & Williams (2007), modificada por Travassos (2008-2010).

As rochas carbonáticas são constituídas por uma variedade de grãos aloquímicos ou partículas carbonáticas de variados tamanhos. Entre estes grãos aloquímicos, encontramos peloides, intraclastos, oólitos, ooides e bioclastos. Estas partículas são originadas tanto por processos bióticos como abióticos. Em escala global, os sedimentos modernos são dominados por partículas de origem “esquelética”, ou seja, de partes duras como carapaças de microfósseis. Entre estes microfósseis, podemos citar os foraminíferos, pterópodos e as conchas de moluscos

(i.e., ostracodes). Os microfósseis possuem composição aragonítica (CaCO_3) em mais de 50% de sua abundância e/ou calcita rica em magnésio, sendo rara a existência de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). A Figura 4 ilustra as estruturas químicas do íon carbonato e do carbonato de cálcio em 3D, a fim de conseguir-se visualizar as possíveis reações que envolvem os compostos e minerais mencionados.

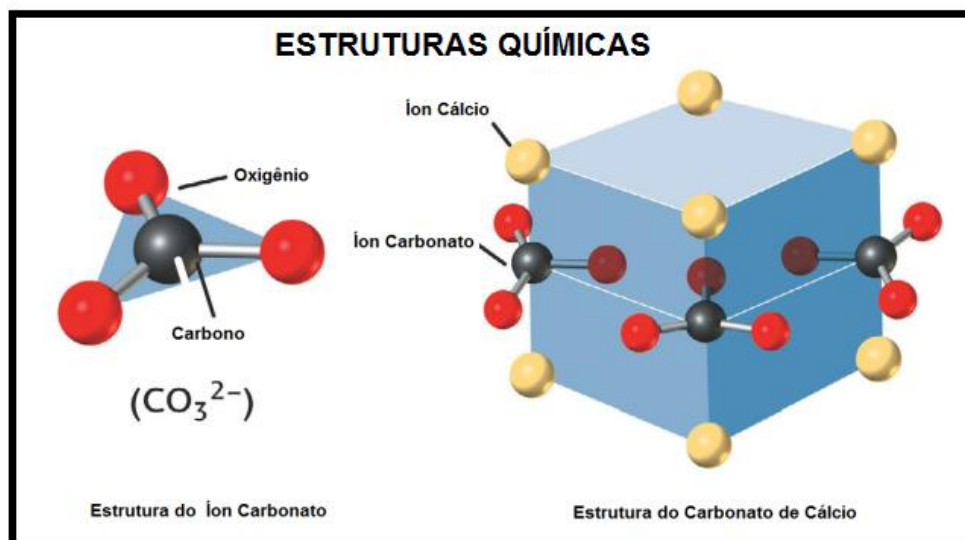


Figura 4 – Estrutura química do íon carbonato e do carbonato de cálcio em projeção espacial. Modificado de Peter Copeland & Bill Dupré (2004).

Segundo Kawashita (op. cit.) a heterogeneidade dos carbonatos decorre da possibilidade de menor dissolução das partículas até atingir o fundo, aliado ao fato de as águas marinhas mais superficiais serem supersaturadas tanto com respeito à calcita (tipicamente mais de 6 vezes) como em respeito à aragonita (mais de 4 vezes). Além das componentes biomineralógicas e siliciclásticas os sedimentos carbonatados modernos contêm uma assembleia de carbonatos composicionalmente complexos e metaestáveis, precipitados inorganicamente como ooides, cimento e lamas “aciculares”. Um estudo mais completo sobre a aplicação de idades e inferências quimioestratigráficas em rochas carbonáticas Neoproterozoicas da América do Sul está muito bem detalhado por Kawashita (op. cit.).

Na Bacia de Maracaibo, um estudo completo foi realizado em rochas carbonáticas (amostra de rocha total). Foram efetuadas análises das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e determinações de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em 30 calcários selecionados ao longo de um perfil de 22 metros da Formação La Luna da localidade de San Miguel, Estado de Mérida (Venezuela). A seção San Miguel foi estudada inicialmente por Rey *et al.*

(2004), que escolheu uma área onde a Formação La Luna aflora de forma contínua e estruturalmente pouco perturbada, o que permitiu a descrição detalhada da unidade e a coleta de amostras em intervalos.

4.2 - Isótopos Estáveis

Isótopos são espécies atômicas de um mesmo elemento químico que possuem massas diferentes pelo fato de o número de nêutrons em seus núcleos ser distinto, ou seja, possuem o mesmo número de prótons (conhecido como número atômico Z), mas diferentes números de nêutrons (N) no núcleo atômico. Uma vez que a massa atômica (A) é dada pela soma do número de prótons mais o número de nêutrons, isótopos de um mesmo elemento terão diferentes valores de A (Martinelli *et al.*, 2009).

Os isótopos estáveis são assim chamados por não alterarem sua massa ao longo de sua existência, ao contrário dos chamados instáveis ou radioativos, que, por sua vez, decaem (mudam suas massas) por emissão de energia ou partículas subatômicas. Os elementos químicos têm em geral mais de um isótopo. Se o isótopo emitir radiação, ele é radioativo, se não, ele é estável. Os elementos químicos não radioativos possuem mais de um isótopo para um determinado elemento, sendo que um dos isótopos estáveis é quantitativamente muito mais abundante que os outros. A razão isotópica de um elemento é expressa pela razão entre o isótopo mais raro e o mais abundante. Normalmente, os isótopos mais "leves", ou seja, com menor massa atômica, são mais abundantes, enquanto que os isótopos que possuem massa atômica maior são mais raros, estando presentes em uma quantidade muito menor, quando comparada ao isótopo mais leve. O entendimento dos processos de fracionamento isotópico é imprescindível para estudos que utilizam isótopos estáveis. A matéria, ao passar de um nível trófico a outro no ecossistema, pode ter seu valor aumentado ou diminuído devido a processos naturais ou antropogênicos.

No artigo publicado em 1947, Urey foi pioneiro ao apresentar um estudo das abundâncias isotópicas dos elementos que sofrem variações na natureza devido aos processos de fracionamento. Ao descobrir que plantas diferentes continham quantidades diferentes de ^{13}C e que o hidrogênio e o oxigênio são fracionados por processos meteorológicos previsíveis, Craig desenvolve, a partir de 1953, um marco histórico nos estudos de fracionamento.

O fracionamento isotópico é definido como o enriquecimento ou empobrecimento de um isótopo relativamente a outro. Ocorre naturalmente em consequência das diferentes propriedades físicas e químicas dos isótopos e é originado por processos físicos, químicos ou biológicos. A adição de nêutrons não altera significativamente a reatividade química dos isótopos, mas altera sua massa.

Os efeitos dos principais processos físicos de separação, purificação, difusão, evaporação, condensação e congelamento, que fracionam os isótopos estáveis, estão relacionados às diferenças de massa entre os isótopos. O isótopo mais leve, por deslocar-se mais rapidamente que o mais o pesado, gera um fracionamento associado às diferenças destas moléculas. Esta diferença faz com que as moléculas mais leves evaporem e difundam-se mais rapidamente em comparação às mais pesadas, porque elas passam para o estado gasoso mais facilmente. Na condensação, o efeito contrário é favorecido, ocorrendo o enriquecimento no elemento mais pesado.

Segundo Martinelli *et al.* (op. cit.), as diferenças de massas que ocorrem em um isótopo influenciam a velocidade de reação e o estado de energia de um sistema. Este efeito, quando é resultado da diferença de velocidade de uma reação, chama-se efeito cinético, e quando envolve o estado de energia do sistema, chama-se efeito termodinâmico. Estes efeitos são os principais efeitos isotópicos físico-químicos que ocorrem e interferem no fracionamento. Devido a estes efeitos as moléculas mais pesadas formam ligações químicas mais fortes preferencialmente com os átomos mais pesados. Em um equilíbrio isotópico entre dois compostos químicos, o isótopo mais pesado está geralmente concentrado no composto com maior peso molecular. Já as moléculas isotopicamente mais leves reagem mais rapidamente e formam ligações mais fracas por possuírem menores energias de ligação (Ferreira, 2008).

A relação entre o isótopo mais pesado e o mais leve é expressa pela relação entre o isótopo raro e o isótopo mais abundante:

$$R = \text{raro/abundante} = \text{pesado/leve}$$

Os fenômenos físicos e químicos, citados acima, ocasionam mudanças na composição isotópica, gerando modificações na relação “R”. Numa reação substrato-produto, onde $R_{\text{substrato}}$ é a relação isotópica do substrato e R_{produto} é a relação isotópica do produto, temos: $R_{\text{produto}} \neq R_{\text{substrato}}$ (Martinelli *et al.*, op. cit).

Os efeitos biológicos ou vitais são aqueles que ocorrem por influência de organismos. Como escrito por Kawashita (op. cit.), é sabido que os organismos concentram isótopos mais leves em relação ao seu ambiente, estando sujeito este processo aos vários mecanismos de reação. O processo de fotossíntese e o processo físico de difusão são tidos como os principais mecanismos envolvendo organismos e meio ambiente que sofrem o efeito biológico.

Quando os efeitos físico-químico ou biológico agem, ocorrem mudanças na distribuição dos isótopos entre as substâncias, mudanças estas ocasionadas dentro das próprias substâncias reagentes, entre as suas diferentes fases ou até mesmo dentro das suas moléculas individuais. Nestas reações, o fator de fracionamento isotópico (α) é definido como:

$$\alpha = \mathbf{R}_{\text{substrato}} / \mathbf{R}_{\text{produto}}$$

Algumas vezes, ocorre o aumento de um isótopo em detrimento de outro. Para quantificar-se este enriquecimento, usou-se o fator de enriquecimento isotópico (ε):

$$\varepsilon = (\alpha - 1)$$

A relação \mathbf{R} é utilizada sempre que a composição isotópica absoluta de uma amostra não pode ser medida diretamente. Um padrão predeterminado para cada isótopo é então utilizado para tornar a determinação mais simples. Para tanto, definiu-se a notação δ (delta), onde:

$$\delta = \frac{\mathbf{R}_{\text{amostra}} - \mathbf{R}_{\text{padrão}}}{\mathbf{R}_{\text{padrão}}} = \frac{\mathbf{R}_{\text{amostra}}}{\mathbf{R}_{\text{padrão}}}$$

A determinação de padrões isotópicos internacionais para cada isótopo se fez necessária para permitir a acurada comparação entre valores de estudos experimentais. O dióxido de carbono originário da concha (carbonato de cálcio) proveniente da formação cretácica Pee Dee Belemnite, na Carolina do Sul (PDB), foi adotado como padrão para $\delta^{13}\text{C}$. Para os isótopos estáveis do oxigênio, o padrão internacional é o Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW) ou o PDB.

Como mencionou-se anteriormente, o carbono utiliza o padrão internacional PDB, sendo assim, todos os valores da composição isotópica de carbono de uma matriz passam a ser relacionados, ou relativos, ao padrão PDB, cujo valor passa a ser o zero e as amostras terão sempre valores abaixo do zero do padrão, ou seja,

serão negativas. Pode-se, então, redefinir o fator de fracionamento (α) e o fator de enriquecimento (ε) em termo de δ .

$$R_{\text{amostra}} = R_{\text{padrão}} (\delta + 1)$$

$$\alpha = \frac{R_{\text{padrão}} (\delta_{\text{substrato}} + 1)}{R_{\text{padrão}} (\delta_{\text{produto}} + 1)} = \frac{\delta_{\text{substrato}} + 1}{\delta_{\text{produto}} + 1}$$

$$\varepsilon = \left(\frac{\delta_{\text{substrato}} + 1}{\delta_{\text{produto}} + 1} \right) - 1 = \frac{\delta_{\text{substrato}} - \delta_{\text{produto}}}{\delta_{\text{produto}} + 1}$$

Como os valores de R e os de δ são números pequenos, da ordem de 10^{-2} , multiplica-se o valor de δ por 1.000. Portanto, o valor de δ passa a ser expresso como: δ (‰), ou “delta por mil”.

4.3 - Isótopos de Carbono

O carbono (C) é um dos principais elementos da Terra. É um elemento não metálico, pertencente ao grupo IVA da tabela periódica, seu número atômico é 6 (Figura 5). O átomo de carbono possui quatro elétrons na camada externa, “*espaçados equidistantemente*”, através dos quais estabelece as ligações químicas, compartilhando elétrons de forma covalente. Dependendo das condições de formação, o carbono pode ser encontrado na natureza em diversas formas alotrópicas: amorfo e cristalino, em forma de grafite ou ainda de diamante.

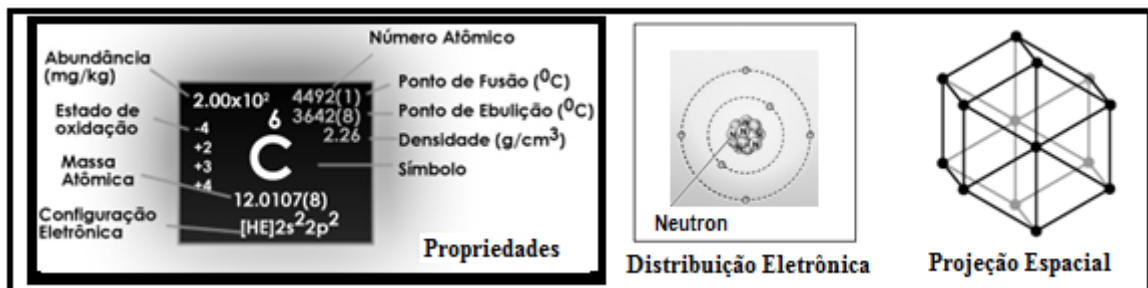


Figura 5 – Resumo esquemático das propriedades químicas e físicas do C. Modificado do livro de Who & Howe (2007), e do site <http://www.webelements.com> acessado em 20 abril 2013 da *The University of Sheffield*.

Segundo Who & Howe (2007), são três os isótopos mais conhecidos deste elemento. Suas abundâncias médias ficam em torno de $^{12}\text{C} = 98,88\%$, $^{13}\text{C} = 1,12\%$ e o $^{14}\text{C} \sim 1$ ppt (parte por trilhão). Destes três isótopos, o ^{14}C ou radiocarbono é o único instável, decaindo para ^{14}N com meia vida de 5.580 anos por emissão de uma partícula β^- . Em razão disto, o radiocarbono serve como um método de datação de

materiais carbonosos cujo alcance pode chegar a 60.000 anos. Os fracionamentos ou variações da composição isotópica por meios naturais são restritos, portanto, a ^{12}C e ^{13}C .

Carbono é um elemento básico na constituição dos seres vivos, estando totalmente integrado à natureza e constituindo um ciclo próprio. Cada transformação sua pode ser propícia a fracionamentos isotópicos por meios naturais. Estes fracionamentos ocorrem, em geral, através de processos físicos, químicos ou mistos (físico-químicos). Os compostos minerais de carbono, como o calcário (carbonato de cálcio) e a magnesita (carbonato de magnésio), constituem cerca de 0,2% da crosta terrestre. Nos oceanos, podemos encontrar 90% do carbono intercambiável da natureza, e na biosfera, apenas 8%. As rochas carbonáticas e a matéria orgânica são as principais fontes do registro da composição isotópica do carbono. Segundo Schidlowski *et al.* (1983), cada época deste registro é o resultado final dos diversos efeitos fracionadores ocorridos entre os reservatórios superficiais (atmosfera, biosfera, hidrosfera e sedimentos inconsolidados) e internos da Terra (rochas sedimentares e manto).

Os primeiros estudos envolvendo a aplicação dos isótopos estáveis de carbono foram realizados no início da década de 50. Em 1950, Nier conduziu os seus estudos no primeiro espectrômetro de massa dedicado à medida das razões isotópicas do C, N e O.

Os trabalhos iniciais descrevendo as variações de carbono na natureza foram realizados por Wickman & Ubisch em 1951 e por Wickman em 1952. A partir de 1953, isótopos de carbono começaram a ser estudados em plantas por Craig. Os resultados obtidos por estes pesquisadores demonstraram que os carbonatos de origem marinha apresentavam uma faixa de variação na razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ diferente da apresentada nos carbonatos de origem continental. Estas variações estão associadas principalmente aos parâmetros ambientais, à posição geográfica e à idade de determinada espécie.

Craig, em 1953, descobriu, também, que plantas diferentes continham conteúdos de ^{13}C . Somente com o trabalho de Hatch & Slack (1970) começam a surgir explicações mais aceitáveis para estas diferenças. Os estudos realizados posteriormente por Smith & Epstein (1971) verificaram que todas as plantas eram empobrecidas em ^{13}C relativamente ao carbono atmosférico que elas usavam,

devido ao fracionamento dos isótopos ^{13}C e ^{12}C durante a fixação do CO_2 pelas plantas.

Através do desenvolvimento dos conhecimentos iniciais da década de 50, começaram a tornar-se mais claros alguns fenômenos ocorridos dentro do ciclo do carbono, principalmente o seu fracionamento isotópico.

O processo de assimilação do carbono pelos organismos vivos resultava em um empobrecimento em ^{13}C , e as trocas de carbono entre a atmosfera e a hidrosfera produzia um enriquecimento neste isótopo. Segundo o livro “Fotossíntese”, de Teixeira & Ricardo (1983), no metabolismo dos vegetais é a assimilação do dióxido de carbono durante a fotossíntese que produz o fracionamento do carbono. Quando esta reação envolve açúcares e celulose, o processo favorece o ^{12}C , mais leve, em detrimento do ^{13}C , formando produtos empobrecidos neste último isótopo. Os valores $\delta^{13}\text{C}$ encontrados nos produtos após o metabolismo destes vegetais será mais baixo que o do CO_2 atmosférico em relação ao padrão PDB.

Os três ciclos fotossintéticos principais baseiam-se nos diferentes modos de assimilação do CO_2 pelas diferentes plantas. São eles: o ciclo de Calvin (C_3), o ciclo de Hatch-Slack (C_4) e o ciclo do Metabolismo Ácido das Crassuláceas (CAM). Estes ciclos levam em conta o tipo de planta envolvida e a sua reação com o carbono, caracterizando-se por possuírem distintos valores de $\delta^{13}\text{C}$.

As plantas do tipo C_3 , ou superiores, no seu metabolismo assimilam praticamente todo o CO_2 , formando um composto intermediário com 3 átomos de carbono fosfoglicerato, através da reação com a enzima RuBP carboxilase. Esta enzima discrimina o $^{13}\text{CO}_2$, resultando em valores de $\delta^{13}\text{C}$ relativamente baixos. As plantas deste ciclo são encontradas em zonas frias e temperadas e representam praticamente 95% das espécies da Terra. As plantas do tipo C_4 , apenas 1% das espécies encontradas, reduzem o CO_2 a ácido aspártico ou ácido málico através da enzima PEP carboxilase. Os ácidos gerados nesta reação possuem 4 carbonos, e a enzima envolvida neste processo discrimina menos o ^{13}C que a do ciclo anterior. Devido a isto, as plantas C_4 têm valores de $\delta^{13}\text{C}$ maiores. Estas plantas são originárias de climas tropicais e são as mais cultivadas pelo homem.

As plantas do tipo CAM possuem o mecanismo de assimilação de CO_2 através do metabolismo do ácido crassuláceo. As enzimas do grupo C_3 e C_4 se alternam na fixação do CO_2 durante a noite e o dia. Durante a noite, o CO_2 é fixado pela PEP carboxilase em ácidos no ciclo C_4 ; durante o dia, o CO_2 libertado vai se

fixar na RuBP carboxilase seguindo o ciclo das plantas C_3 . As plantas CAM apresentam valores de $\delta^{13}C$ típicas de plantas C_4 , mas algumas espécies adquirem as características do modo fotossintético C_3 , geralmente ocorrendo em ambientes desérticos ou muito quentes.

A disponibilidade de água, a umidade relativa e a temperatura podem alterar os ciclos fotossintéticos, mudando a composição isotópica das plantas e alterando as razões $\delta^{13}C$. Alguns estudos biológicos envolvendo o ciclo do C são fundamentados na variação isotópica existente nos materiais naturais, ou seja, os valores de $\delta^{13}C$ de um determinado material representam a assinatura isotópica deste material. Dentro de um ecossistema, onde a fonte de energia é representada pela troca de carbono, o valor de $\delta^{13}C$ de uma fonte é comparado com o valor de $\delta^{13}C$ do seu produto. Quando existem somente duas fontes isotopicamente distintas, o valor de $\delta^{13}C$ do produto refletirá a quantidade das duas fontes presentes no produto. Todos os estudos de fluxos de energia da cadeia alimentar envolvem uma série de etapas, tanto no ambiente natural como em laboratório. Com o desenvolvimento da metodologia de determinação de $\delta^{13}C$, a identificação das fontes de carbono e da fonte de energia da cadeia alimentar ficou mais precisa.

Os valores de $\delta^{13}C$ dos componentes de um ecossistema aquático marinho é mais enriquecido que o de um ecossistema de água doce, sendo que 90% do C dos oceanos é proveniente do C_aCO_3 , que é considerado com valor zero em relação ao padrão PDB. Em casos mais complexos, onde existem mais que duas fontes de carbono, não é possível precisar a proporção relativa de cada fonte no produto com uso de apenas o $\delta^{13}C$. É necessário, portanto, um segundo traçador que possa distinguir uma fonte da outra no produto.

Examinando calcários de origem conhecida da Pensilvânia, Clayton & Degens (1959) propuseram o uso das razões isotópicas para diferenciar calcários marinhos e de água doce. Investigando conchas de moluscos recentes, Keith *et al.* (1964) encontraram diferenças significativas na composição isotópica das conchas pertencentes às espécies fluvial, lacustre e marinha. Estes autores estudaram também a importância do controle ambiental e do fracionamento biológico em três espécies de moluscos, concluindo que os efeitos de natureza ambiental (continental, marinha ou lagunar) são mais importantes e marcantes do que os efeitos de natureza biológica (fracionamento de origem biológica).

Ao estudarem as conchas de sambaquis da planície de Cananéia-Iguape, Flexor *et al.* (1978) determinaram que os carbonatos lagunares possuem valores de $\delta^{13}\text{C}$ intermediários entre os valores dos organismos tipicamente marinhos e os dos continentais. Constataram que conchas situadas em uma mesma zona, mas com idades diferentes, podem apresentar valores diferentes de $\delta^{13}\text{C}$, devendo-se isto às flutuações marinhas do nível médio do mar.

Devido à maior influência marinha, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ aumentam em períodos transgressivos, ocorrendo um período de grande extensão lagunar. Em períodos de maior influência continental como os regressivos, a extensão lagunar é bem restrita e os valores $\delta^{13}\text{C}$ geralmente diminuem.

O avanço e o recuo do mar condiciona o ambiente e, conseqüentemente, a composição isotópica dos organismos formados. Portanto, em regiões costeiras, o valor de $\delta^{13}\text{C}$ registrado na concha é uma consequência direta do local (ou posição em relação à influência marinha) em que o organismo se desenvolveu. Ou seja, quanto mais próximo do continente e protegido da influência marinha, maior será o fornecimento de carbono a partir de fontes continentais (Martin *et al.*, 2003).

Como os valores de $\delta^{13}\text{C}$ são mais altos nas águas marinhas do que em relação às continentais, os valores registrados nas conchas dos moluscos podem ser utilizados como indicadores do grau das influências marinhas e continentais sobre um determinado ambiente ou paleoambiente.

Durante um período de nível relativo do mar mais alto, a influência marinha seria maior e os valores de $\delta^{13}\text{C}$ seriam mais elevados em relação a um período de nível do mar mais baixo. Devido às diferentes razões isotópicas (que são decorrentes do grau de aporte de carbono continental), os valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos a partir de conchas carbonáticas provenientes de regiões lagunares apresentariam valores intermediários entre os valores apontados por organismos que se formaram em águas totalmente doce e os que se desenvolveram em um ambiente francamente marinho. Valores que, segundo Martin *et al.* (op. cit.), distribuem-se, respectivamente, entre - 13‰ (água doce) e 0‰ (água marinha).

Os processos mais importantes para o controle da distribuição do carbono nos oceanos são os decorrentes da atividade biológica e do equilíbrio entre as espécies químicas do CO_2 gás, CO_2 dissolvido, ácido carbônico, íons bicarbonato e o carbonato cristalino, geralmente na forma de carbonato de cálcio.

4.4 - Isótopos de Oxigênio

O oxigênio (O) é um gás do grupo VIA da tabela periódica, seu número atômico é 8 (Figura 6). Na sua forma molecular, O₂, é um gás incolor (mas azul em estado líquido e sólido), inodoro e insípido, pouco solúvel em água e em temperatura ambiente, sua molécula é inerte; na presença, porém, de substâncias catalisadoras ou ao receber calor, reage com grande parte dos elementos químicos originando diversos compostos.

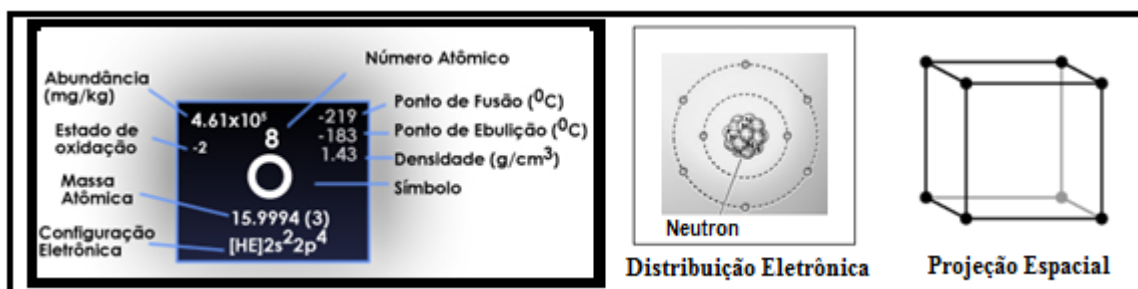


Figura 6 – Resumo esquemático das propriedades químicas e físicas do O. Modificado do livro de Who & Howe (2007), e do *site* <http://www.webelements.com> acessado em 20 abril 2013 da The University of Sheffield.

Existem na natureza três isótopos de oxigênio estáveis, ¹⁶O, ¹⁷O e ¹⁸O, e dez isótopos radiogênicos. A meia-vida dos radioisótopos do oxigênio é bastante curta, cerca de menos de três minutos. A maioria dos estudos concentra-se na razão dos isótopos mais abundantes: ¹⁶O e ¹⁸O (Cooke & Rohling, 2003).

Os isótopos de oxigênio circulam nos principais subsistemas climáticos, nomeadamente o gelo, a atmosfera e o oceano, sendo fracionados sempre que ocorre uma fase de transição entre os reservatórios ou dentro deles. Assim, sempre que uma parcela de água sofre uma fase de transição (ex.: evaporação ou condensação), ocorre um fracionamento cinético dos isótopos de oxigênio (op. cit.).

O registro dos isótopos de oxigênio é dominado, principalmente, pelas variações na composição isotópica da água do mar, causadas pelo acúmulo e derretimento do gelo nos continentes (Shackleton, 1967), deixando, assim, diversos tipos de evidências ao longo do registro geológico. Quando adotam-se as variações nas características isotópicas da água como referência é possível a utilização dos isótopos de oxigênio como um indicador paleoambiental e paleoclimático.

Os moluscos estudados por Emiliani (1954, 1955, 1966) registraram a temperatura e o $\delta^{18}\text{O}$ da água do ambiente em que se encontravam. Este registro é dado por meio da deposição de carbonato de cálcio em suas conchas.

Em conchas de moluscos de água doce, Fritz & Poplawski (1974) confirmaram a utilidade de análises isotópicas de oxigênio para estudos de paleoambientes e paleohidrologia. Estes autores analisaram o conteúdo de $\delta^{13}\text{C}$ em conchas de moluscos e concluíram que ele é controlado principalmente pelo carbono inorgânico dissolvido. Ao determinarem valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em calcários marinhos, os pesquisadores Margolis *et al.* (1975) encontraram valores de $\delta^{18}\text{O}$ próximos do equilíbrio com águas oceânicas superficiais. Através destes dados, os autores concluíram que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ podem ser utilizados para estimativas de paleotemperaturas, pois estes calcários preservam as temperaturas das águas superficiais.

Segundo Costa (2000), nos oceanos, em momentos de intensa evaporação, as moléculas de água, formadas por isótopos mais leves de oxigênio (H_2^{16}O), tendem a ser evaporadas mais facilmente, fazendo com que, ao longo de determinados períodos, os oceanos aumentem sua concentração em água isotopicamente mais pesada (H_2^{18}O). Na precipitação do vapor d'água, o contrário ocorre. A água isotopicamente mais leve se concentra primeiro e cai sob a forma de chuva. Em períodos mais quentes, quando a temperatura global se eleva, o derretimento das geleiras faz com que grande parte desses isótopos de ^{16}O (antes aprisionados no gelo dos polos), retorne aos oceanos, tornando a água dos oceanos isotopicamente mais leve. Tal processo se repete, de maneira diferenciada, a cada novo ciclo de flutuações climáticas.

4.5 - Eventos de Anoxia Associados a Bacias Sedimentares

As excursões positivas de caráter global são em geral associadas a aumentos na velocidade de soterramento de sedimentos com matéria orgânica de composição isotópica mais leve, causando o sequestro de ^{12}C . Outras possíveis causas, em menor grau, seriam aumento na produtividade de fitoplanctons ou preservação de matéria orgânica sobre condições anóxicas (<0,5mL de O_2 dissolvido/L) e conhecidos na literatura de forma abreviada como OAE (Oceanic Anoxic Event = Evento Oceânico Anóxico).

Os eventos do tipo OAEs acarretam um enriquecimento de ^{13}C em materiais orgânicos e carbonatos (Santos-Neto, 1999). Este enriquecimento é geralmente interpretado como sendo resultado do aumento da queda de carbono orgânico isotopicamente leve no registro sedimentar, deixando o reservatório de carbono

residualmente enriquecido em carbono isotopicamente mais pesado (Jones & Jenkyns, 2001). Entretanto a relação exata entre o enriquecimento do isótopo de carbono e os eventos marinhos de soterramento do carbono é complexa devido aos altos valores de $\delta^{13}\text{C}$ que comumente persistem depois do final dos eventos de OAEs (Jenkyns & Clayton, 1997; Menegatti, 1998; Jenkyns, 1999). Variações positivas de $\delta^{13}\text{C}$ em ambientes marinhos têm sido correlacionadas a ciclos transgressivos.

As excursões negativas correlacionáveis a regressão seriam resultados de efeitos inteiramente opostos aos descritos acima, ou correlacionados a algum efeito de recristalização ou à ocorrência de um simples intemperismo (Kawashita, 1996). Constituem, portanto, importantes marcadores isotópicos e característicos de uma bacia carbonática e registram mudanças ocorridas nas condições deposicionais e climáticas.

As composições isotópicas podem ser estudadas nos carbonatos solúveis ou nas partes orgânicas incorporadas em folhelhos betuminosos, por exemplo, insolúveis a ácidos. As diferenças expressas em $\Delta_B = \delta_{\text{org}} - \delta_{\text{carb}}$ podem ser atribuídas a inúmeras razões como diagênese, mudanças no CO_2 atmosférico, que, por sua vez, podem afetar o fracionamento fotossintético (efeito fotossintético), condições ambientais, intemperismo etc., que podem afetar desigualmente os dois tipos de materiais. O valor canônico para este Δ é considerado como sendo de -25‰, ou seja, a matéria orgânica é empobrecida de 25 por mil em relação ao carbonato de mesma idade cronológica ou contemporâneo. De uma forma geral, os fatores múltiplos tornam muito difícil a interpretação correta dos resultados. No entanto, é necessário ter segurança quanto aos critérios clássicos para distinguir-se se são composições primárias ou não. Neste quesito, alguns trabalhos como o de Kaufman *et al.* (1994) têm demonstrado que a diagênese não afeta geralmente as composições isotópicas primárias do C em carbonatos, o que não acontece com Sr e, em menor grau, com oxigênio.

O elemento oxigênio, por participar ativamente de todas as formas nas 3 geoesferas conhecidas, ou seja, atmosfera, hidrosfera e parte sólida da Terra, constitui-se no mais ambiental de todos os elementos conhecidos. Estudos de $\delta^{18}\text{O}$ em carbonatos têm sido úteis para determinações de paleotemperatura através de microcarapaças ou conchas, distinção dos mesmos quanto à origem continental, lacustre ou marinha e, sobretudo, em estudos climáticos e ambientais. Como

exemplos antigos, podem ser citados estudos em conchas de moluscos recentes por Keith *et al.*, (1964) e por Dash & Campbell (1970), que encontraram diferenças significativas na composição isotópica das conchas pertencentes às espécies fluvial, lacustre e marinha. Outro exemplo, um pouco mais recente, seria o trabalho de Fritz & Poplawski (1974), que, ao estudarem conchas de moluscos de água doce, confirmaram a utilidade de análises isotópicas de oxigênio para estudos de paleoambientes e paleohidrologia.

Ao longo do período geológico, a composição isotópica do oxigênio é dominada principalmente pelas variações na composição isotópica da água do mar, causadas pelo acúmulo e derretimento de gelo continental mais leve isotopicamente (Shackleton, 1967) e também das condições físicas (circulação, estagnação, influxo de água doce) e químicas (p. ex., anoxia e salinidade). Estas variações nas características isotópicas da água permitem sua utilização como um indicador paleoambiental e paleoclimático, em geral particulares ou típicas de cada bacia. As bacias de climas úmidos e quentes como o da Bacia de Maracaibo podem preservar algumas das características isotópicas que podem ser estudadas comparativamente.

A aplicação de isótopos estáveis do Sr, C e O em calcários da Formação La Luna na clássica seção de San Miguel representa uma primeira tentativa de mostrar a potencialidade destas técnicas para consubstanciar ou não alguns trabalhos clássicos existentes até hoje sobre esta formação que integra a Bacia de Maracaibo, na Venezuela.

CAPÍTULO 5 – A BACIA DE MARACAIBO, NA VENEZUELA

No contexto da América Andina, uma das unidades litológicas mais características do Cretáceo é a Formação La Luna, sendo amplamente reconhecida como a principal responsável pela geração de petróleo da Bacia de Maracaibo, no noroeste da Venezuela (Figura 7).

A Bacia de Maracaibo é delimitada a norte pela falha de Oca, a oeste pela Serra de Perijá, a leste pelos Andes Venezuelanos e a sudoeste pela falha de Boconó. Esta bacia ocupa uma área de aproximadamente 52.000 km², que se estende pelos estados de Zulia (em sua maior parte), Táchira, Mérida, Trujillo e pelos terrenos planos suavemente ondulados que circulam o Lago Maracaibo e são ocupados por suas águas.

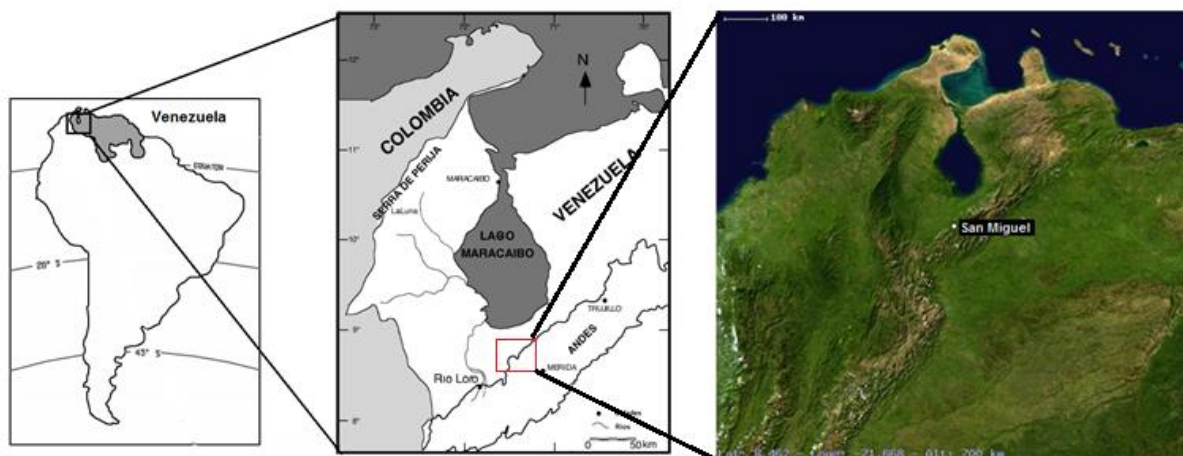


Figura 7 – Localização da área do estudo. Fonte: modificado a partir de Parra *et al.*, 2003, e da imagem de satélite, acessado em 13 de março de 2013, em <http://www.tageo.com>.

As estruturas de três alinhamentos orogênicos maiores marcam sua tectônica definida como de cinturões móveis: a oeste a Serra de Perijá, a sudeste os Andes de Mérida, a norte a falha de Oca e a Serrania de Trujillo a este. Dentro dos cinturões móveis ocorrem diversos alinhamentos subparalelos, com um forte componente norte predominante, gerando falhamento longitudinal próximo às zonas crustais. A falha de Oca que possui um movimento dextral de magnitude variável não afeta estruturalmente de forma significativa a bacia (González de Juana *et al.*, *op. cit.*).

A maioria dos modelos de evolução tectônica para a Venezuela inicia com a abertura continental durante o Jurássico. Esta abertura teria gerado a Placa do Proto Caribe e suas margens passivas, com um máximo desenvolvimento ocorrido durante o Cretáceo. Segundo Zapata (2001), os principais eventos tectônicos são divisores e diferenciadores de cada período geológico. Durante o Pré-Triássico, a Bacia de Maracaibo se divide na província Serra de Perijá a oeste e na província Centro Lago–Flanco Norandino a leste. Esta divisão em duas províncias ocorre através de uma provável zona de sutura, entre a Laurência e o Gondwana, durante a convergência Permo-Carbonífera, a partir da zona de falhas Icotea-Urdaneta.

No Triássico-Jurássico, a ruptura do Pangea envolve toda a crosta terrestre, evidenciada por horsts, grabens e semigrabens de direção NNE na Venezuela. Ocorre neste período a deposição de sedimentos continentais além de vulcanoclásticos contemporâneos. As bordas das falhas dos grabens permanecem como zonas frágeis através do tempo com grandes inversões estruturais. Os depósitos formados neste período correspondem à Formação La Quinta.

Durante o período Cretáceo, ocorre a estabilização da ruptura e deposição carbonática em uma margem passiva do tipo Atlântico e o surgimento da Formação Rio Negro. Um longo período de subsidência é observado com a transgressão marinha da borda setentrional da placa sul-americana. Na bacia de Maracaibo, este período se inicia no princípio do Cretáceo e finaliza com uma etapa regressiva evidenciada pela formação Colón.

Segundo Audemard (1991) e Lugo & Mann (1995), a emersão do Arco de Mérida passa a controlar a distribuição das unidades carbonáticas e clásticas, com as bacias se afinando para os flancos deste arco. No final, ocorrem eventos importantes de orogenia, com o efeito destas interações sendo observado na margem sul da placa do Caribe e na borda norte da placa sul-americana. Esta interação acaba migrando para a direção oriental durante o Final do Cretáceo – Início do Paleoceno, com forte influência na margem noroeste da Venezuela.

O Paleoceno e o início do Eoceno sofrem o efeito da colisão oblíqua do Arco das Bahamas e da movimentação em direção a leste da Placa do Caribe. Esta colisão causa uma rotação nos terrenos transpressionais e a reativação de antigas estruturas jurássicas, como o alinhamento de Lama-Icotea.

A convergência tectônica da parte norte da Venezuela se caracteriza por uma série de colisões e suturas nos terrenos, com sedimentos se depositando em uma bacia do tipo “foreland”. Este tipo de Bacia ocorre em consequência da flexura definida pelas falhas extensionais com orientação noroeste.

À medida que a orogênese avança até o sul a bacia, migra nessa mesma direção, produzindo uma flexão, quando ocorre o choque com o arco de Mérida. A antiga plataforma cretácica, devido à carga tectônica dos terrenos caribenhos a norte, desce até a antefossa e se quebra, formando falhas normais escalonadas. Estas falhas agem reativando as bacias na forma sinsedimentar com um grande aporte de sedimentos.

Entre o Eoceno Tardio e o Oligoceno, como consequência da subducção das placas do Caribe e de Nazca, ocorre o soergimento da Serra de Perijá e dos Andes. Este soergimento provoca pulsos compressionais em direção NO-SE, com forte influência sobre a Bacia de Maracaibo. Nesta bacia inicia-se uma mudança estrutural do sistema transcorrente de N-S para NNE-SSO (Lugo, 1991).

O avanço na direção leste da Serra de Perijá continua durante o Oligoceno e o Mioceno, ao mesmo tempo em que se eleva o Maciço de Santander. Começa a

formação de uma série de semigrabens a norte e a leste da falha de Oca, bem como o deslocamento do bloco de Santa Marta–Maracaibo para o norte. Isso ocorre devido, principalmente, às falhas de Boconó e Santa Marta como tectônica de escape. Depois de um período de quietude no Oligoceno Médio, ocorre uma transpressão para norte ao longo das falhas.

No final do Mioceno, ocorre o soerguimento definitivo da Cordilheira Andina e da Serra de Perijá. Os Andes Venezuelanos, vergentes a NW, emergem como a principal estrutura, tornando-se a maior fonte de sedimentos. Ocorre à divisão da bacia em duas porções, sendo representada em sua porção norte pela Bacia de Maracaibo e em sua porção sul, pela Bacia de Barinas-Apure (Figura 8).

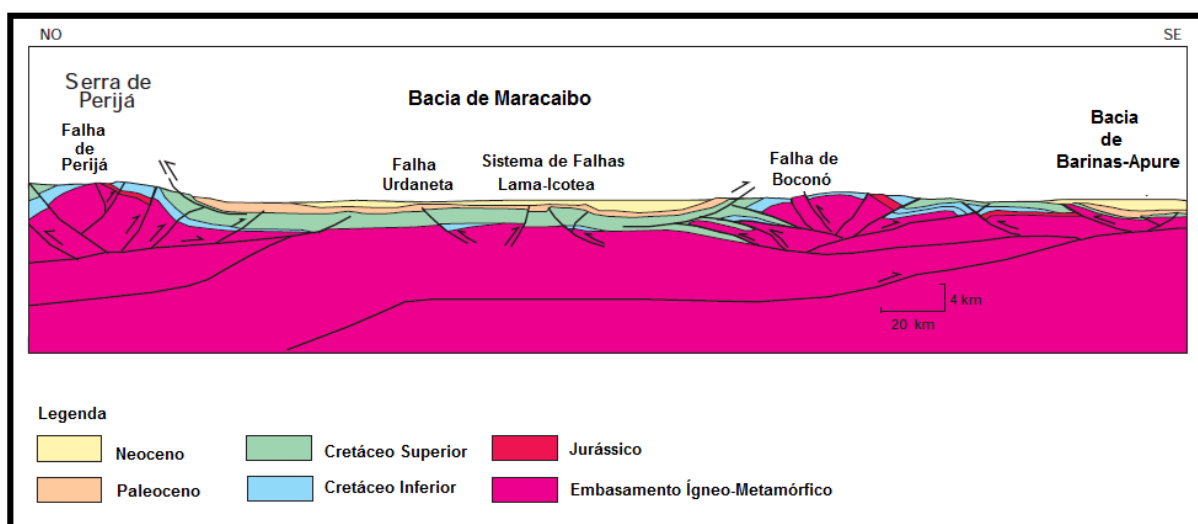


Figura 8 - Corte transversal da Bacia de Maracaibo e suas falhas. (Modificada a partir de Schlumberger, 1997).

5.1 - A Formação La Luna

A Formação La Luna originalmente foi chamada de calcário La Luna por Garner (1926). Os primeiros a denominarem de formação foram Hedberg & Sass em 1937, que a descreveram como formada por finas camadas e lâminas densas de calcários carbonáticos-betuminosos negros a cinza-escuros e calcários xistosos de espessuras variáveis. Esta formação é caracterizada por níveis mais claros em sua porção superior e mais escuros próximos à base, com concreções muito duras de calcários negros e nódulos e/ou concreções de cherts escuros dispersos.

Nos estados de Trujillo e Lara, esta formação foi estudada por Renz (1959), que a dividiu em três membros: La Aguada, Chejendé e Timbetes, com espessuras variando de 100 m a 300 m e aumento de sul para norte. O autor descreve o

Membro La Aguada como composto de calcários cinza-chumbo densos com concreções, o Membro Chejendé sendo rico em folhelhos pretos e margas e o Membro Timbetes ocorrendo na forma de calcários laminados com concreções. Detalhes das seções delgadas e descrição são encontrados em Hedberg (1931) e Ford & Houbolt (1963).

Sua seção-tipo é localizada na Quebrada La Luna, no sopé da Serra de Perijá, a 26 quilômetros a noroeste de Vila do Rosário, no estado de Zulia. Nesta região, ocorre com abundância de matéria orgânica dispersa na forma de lâminas, nódulos ou concreções discoidais e elipsoidais (10 cm a 80 cm de diâmetro). A maioria destas concreções são macrofósseis do tipo amonites.

As camadas de calcário variam em espessura de 1 cm a 2 cm a cerca de 50 cm, com estratificação uniforme e monótona. Na região de Táchira e Barinas, esta formação é chamada de Xisto La Morita por alguns autores que a consideram como um membro local da formação La Luna e Navay. Outra unidade que alguns consideram como um membro da Formação La Luna é o chert de Táchira.

Resumindo, a Formação La Luna aflora na Bacia do Lago de Maracaibo, no estado de Zulia, bem como nos estados de Falcón, Lara, Trujillo, Mérida, Táchira, Barinas e na península de La Guajira, na Colômbia. Na Formação La Luna, as variações laterais de fácies incluem calcários pelágicos e fosfáticos, folhelhos escuros e calcários conchíferos, de idade Albiana Tardia a Turoniana (95-88 Ma). Em Perijá e na Bacia do Lago de Maracaibo, a Formação La Luna passa verticalmente a calcários glauconíticos (Membro Socuy) e a folhelhos escuros e arenitos delgados das Formações Colón e Mito Juan.

No Flanco Norte Andino se encontra o Membro Três Esquinas glauconítico-fosfático como possível equivalente do Membro Socuy. A Figura 8 ilustra a grande variação de fácies da extensa Bacia de Maracaibo, na Venezuela.

A Figura 9 ressalta através das colunas estratigráficas compostas a extensão da rocha-mãe geradora de petróleo da Formação La Luna em seus mais representativos locais de ocorrência nas proximidades da área estudada e sua evolução da Bacia para a Formação La-Luna Navay.

Colunas Estratigráficas Compostas Região da Bacia de Maracaibo - Venezuela

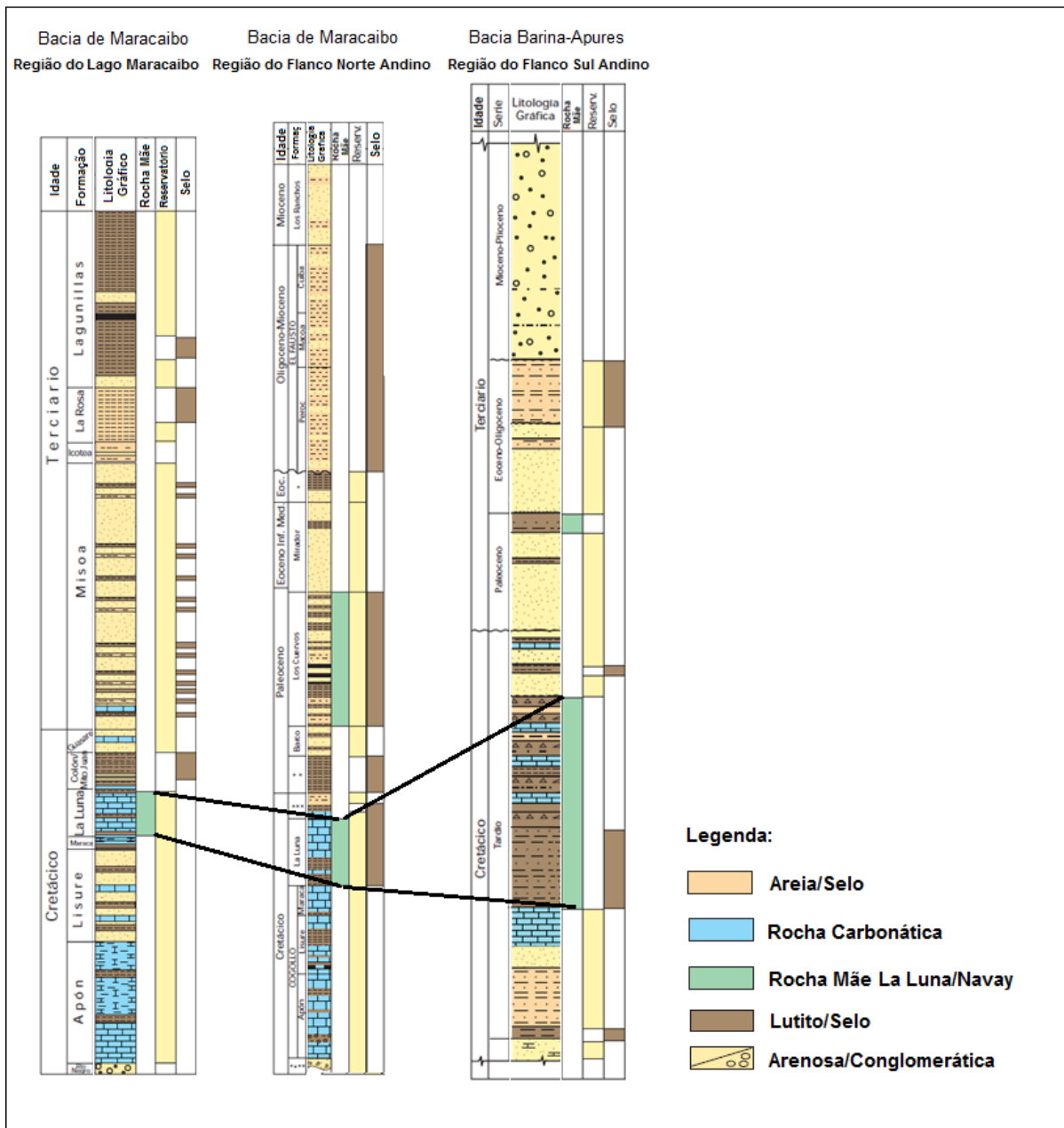


Figura 9 – Extensão da Formação La Luna na Venezuela e suas fácies. (Modificado a partir de Parnaud *et al.*, 1995; González de Juana *et al.*, 1980; Kiser, 1989, e Roger *et al.*, 1989, em Schlumberger, 1997).

Como comentamos anteriormente, a evolução da bacia sedimentar de Maracaibo, que inclui a deposição da Formação La Luna, começou no final do período Mesozoico (Cretáceo) e terminou no Terciário. Nesta evolução, a parte norte da Venezuela foi invadida pelo mar, ou seja, ocorreu uma transgressão marinha, seguida por uma regressão. Durante a fase de transgressão marinha, grandes camadas de sedimentos foram arrancadas pela erosão do Escudo das Guianas e da Cordilheira dos Andes, depositando-se nas imediações. As transgressões e

regressões continuaram formando novos depósitos de materiais calcários grosseiros cinza-escuros maciços ou cristalinos, indicando mares profundos e de materiais como camadas areníticas de folhelhos marinhos, indicando, neste caso, mares pouco profundos (Figura 10).

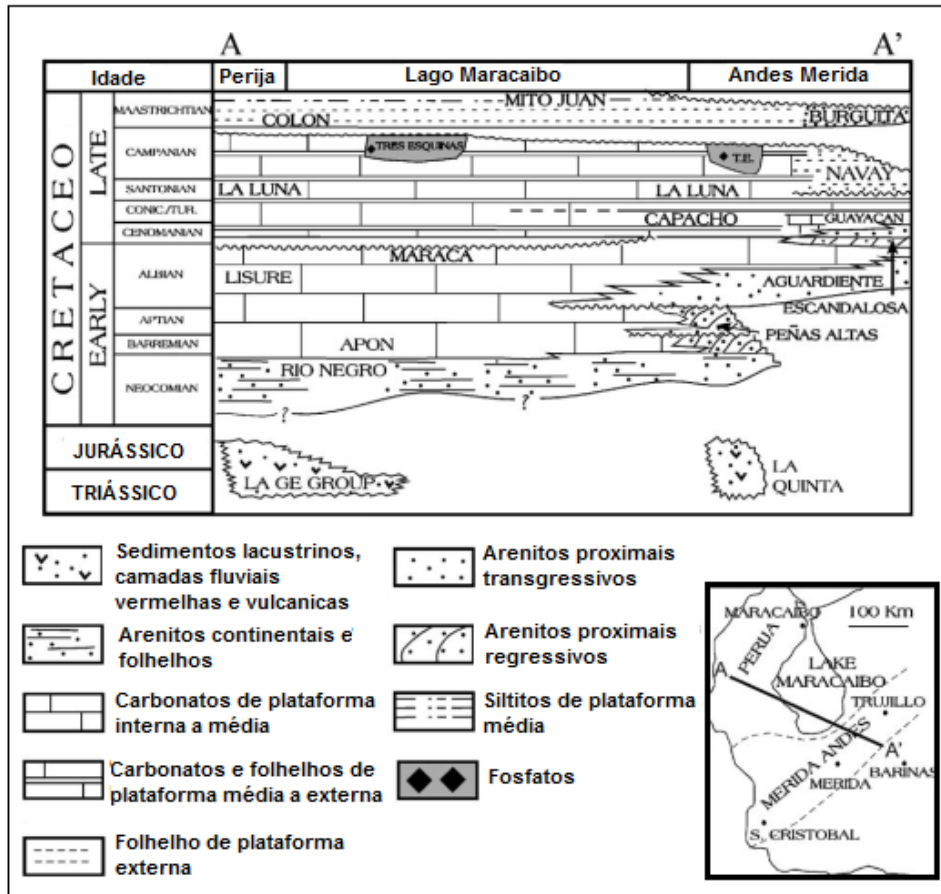


Figura 10 – Coluna estratigráfica com níveis de deposição da seção estudada. (Modificado a partir de Rey *et al.*, 1994).

Os estratos foram impregnados de petróleo em camadas superpostas pela enorme pressão exercida pelas camadas superiores, ficando aprisionado e fluindo até outras capas sedimentares de maior permeabilidade e porosidade, onde ficou armazenado. Enormes forças de origem tectônica, pressões laterais e dobras levantaram as camadas sedimentares, ocorrendo nesta fase a ascensão até os flancos das novas estruturas geológicas, gerando os depósitos petrolíferos encontrados nesta área.

Durante a fase de evolução da bacia, ocorreram momentos em que a formação dos principais edifícios vulcânicos associados à pequena profundidade marinha gerou um fluxo restrito de água oxigenada profunda do oceano Pacífico para o oceano Atlântico, aumentando assim a extensão de anoxia oceânica do

Atlântico. Isso ocorreu principalmente devido ao platô oceânico do Caribe-Colômbia, que foi formado próximo à passagem marítima do proto-Caribe, entre a América do Norte e a do Sul. A principal fonte de água profunda, fria e oxigenada para o “Atlântico juvenil” era o Pacífico, e essas águas passavam pelo proto-Caribe, restringindo assim a entrada de água (Kerr, 2005). O máximo de transgressão (Figura 11) e anoxia se estima que ocorreu entre o Turoniano e o Campaniano (93,5-71,3 Ma).

Segundo Arthur *et al.* (1990), eventos anóxicos oceânicos são episódios globais de deposição e preservação de carbono orgânico. Ocorrem quando as águas marinhas ficam empobrecidas de oxigênio e a deposição de matéria orgânica é generalizada. Geralmente estão associados a mudanças ambientais em curtos períodos de tempo devido ao aumento do nível do mar, ou a alterações na superfície oceânica e nas massas de águas profundas.

Para Koutsoukos *et al.* (1991), estes eventos anóxicos encerram origens episódicas, incluindo ambientes paleogeográficos restritos em relação aos oceanos, circulação estagnada, aumento do escoamento superficial continental com estratificação salina, condições locais difundidas em águas profundas e o desenvolvimento de uma camada intermediária de água com um mínimo de oxigenação. Larson (1991) e Nadin *et al.* (1997) defendem a teoria de que a anoxia oceânica global e a consequente formação de rochas geradoras estão associadas ao desenvolvimento de platôs oceânicos formados por erupções de lavas.

Aqui vale lembrar que a paleoceanografia objetiva estudar a evolução dos oceanos ao longo do tempo geológico, preocupando-se com a identificação das massas d’água, suas variações de temperatura e salinidade (tanto laterais quanto verticais), as oscilações da CCCD (lisoclina do carbonato de cálcio), a produtividade orgânica e quaisquer outros parâmetros que possam caracterizar as mudanças experimentadas pelos mares e oceanos ao longo do tempo. Estudos paleoceanográficos de uma das mais estudadas bacias brasileiras, Bacia de Campos, podem servir de parâmetros de comparação para a Bacia de Maracaibo. Na Bacia de Campos durante o Meso e o Neocretáceo, o nível do mar esteve relativamente em constante ascensão, já que a sedimentação nesta bacia não registra depósitos proximais, exceção feita para o intervalo relativo ao Eomesoalbiano. Os depósitos proximais coevos àqueles mais distais do Cenominiano ao Maastrichtiano desenvolveram-se sobre o continente e foram

posteriormente removidos em face da atuação de eventos erosivos. A Bacia de Campos, durante parte do Meso ao Neocretáceo, comportava-se estruturalmente como uma expressiva calha deposicional com direção geral Nordeste-Sudoeste. Num contexto de exploração petrolífera, a localização desses baixos reveste-se de capital importância, pois já se sabe que depósitos turbidíticos tendem a acumular-se justamente nas regiões estruturalmente mais baixas. O reconhecimento destas regiões é importante, pois os turbiditos (leques de fundo de bacia) são boas rochas-reservatório para a armazenagem de petróleo (Severiano Ribeiro *et al.*, 2001).

5.2 – Amostras da Bacia de Maracaibo

Neste trabalho, foram realizadas análises isotópicas de Sr, C e O em calcários com teores maiores que 80% em CaCO_3 da Formação La Luna ao longo da seção San Miguel. Esta seção está localizada nas montanhas dos Andes de Mérida, próxima ao vilarejo de Mesa Bolívar, ao longo do Rio San Miguel, no Estado de Mérida, na parte setentrional dos Andes conhecida como Flanco Norte Andino (Figura 9).

De acordo com a descrição de Rey *et al.* (2004), a Formação La Luna nesta localidade apresenta uma espessura aproximada de 22 m, aflorando em um núcleo de uma anticlinal simétrica. Caracteriza-se pela presença de margas negras intercaladas com calcários cinza-escuros a negros, sendo comum a presença de concreções de tamanho variável (0,30 cm a 1,50 cm de espessura) e, em menor frequência, camadas silicificadas muito finas de 3 cm a 20 cm. A laminação é dominante, observando-se também níveis de bioturbação caracterizados por porções mais ou menos circulares (de poucos milímetros a 1 cm de diâmetro) cobertas de foraminíferos (Figura 11).

A seção pode ser dividida em duas unidades informais: a parte inferior, em que predominam as margas, as concreções e as camadas silicificadas, e a parte superior, onde preponderam os calcários e as concreções, como pode ser visto na Figura 11. Um nível fosfático grauconítico aparece no topo da formação com um metro de espessura chamado Membro Três Esquinas. A fração de aloquímicos é composta por foraminíferos (3-30%), em menor proporção aparecem restos de peixes e intraclastos fosfatizados (<3%).

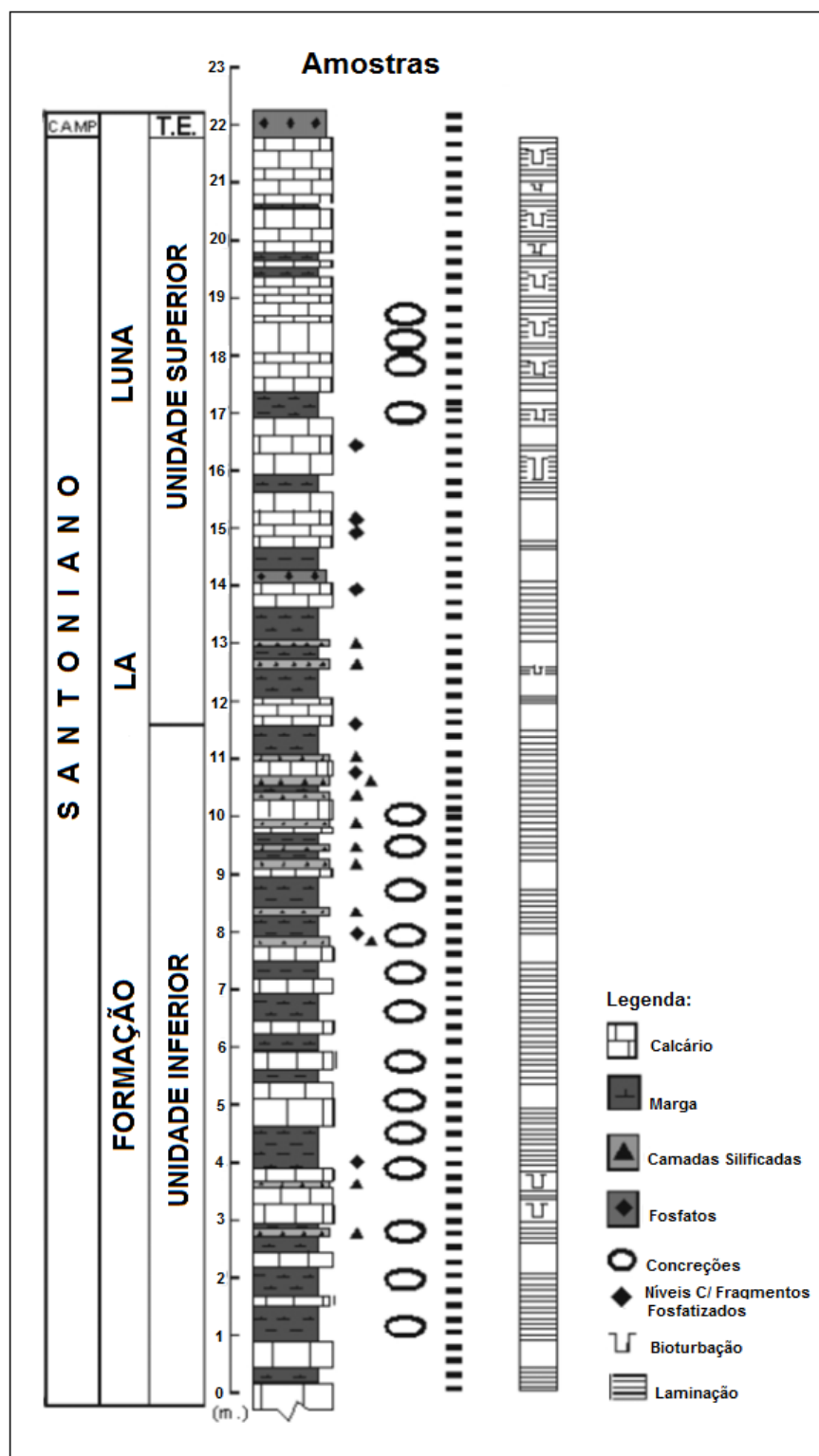


Figura 11 – Coluna estratigráfica Seção San Miguel – Formação La Luna (Venezuela). Modificado de Rey *et al.* (2004).

Para este trabalho, 88 amostras foram coletadas e, destas, 30 foram selecionadas, contendo os calcários mais representativos da seção San Miguel. Após seleção, as amostras foram enviadas para o trabalho envolvendo as análises isotópicas na forma de pó.

5.3 – Metodologias para Separação do Sr de Carbonatos

Os procedimentos utilizados para as amostras de carbonatos em rocha total foram essencialmente os mesmos descritos por Kawashita (1996) e também por Bailey *et al.* (2000), com exceção para a dissolução química dos calcários.

As amostras chegaram ao laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS (LGI - UFRGS) na forma de pó, e a partir daí deu-se início às análises isotópicas de Sr através de três procedimentos principais: pesagem do pó (cerca de 1 grama/amostra), dissolução e separação química. As amostras, após pesagem, foram colocadas em tubos de centrifugação; na etapa de dissolução química, foi feita a adição de 10 ml de HCl 0,1 (ácido clorídrico). Após esta adição, os tubos contendo amostra + ácido foram levados à centrifugação durante 10-15 minutos em potência baixa (2). Os sobrenadantes foram removidos e descartados. Ao resíduo, é feita uma nova adição de 10 ml de ácido, mas agora com o aumento de concentração para HCl 1N. Uma nova etapa de centrifugação é realizada nos mesmos moldes da primeira. Agora os sobrenadantes destas amostras não são mais descartados e alíquotas de 5 ml são retiradas, colocando-se em frascos de Teflon para secagem. Este procedimento inicial tem como finalidade a completa dissolução ou primeira abertura da amostra. No final desta fase, a amostra é submetida à secagem em uma chapa quente revestida de Teflon, em uma temperatura baixa (por volta de 100°C). Depois de secas, as amostras passam por um novo processo de dissolução com a adição de 3 ml de HCl 2,5 N. A fase de separação química é efetuada através da passagem de 1 ml de amostra redissolvida em colunas cromatográficas.

Atualmente o LGI-UFRGS dispõe de duas metodologias para a separação cromatográfica do Sr em rochas carbonáticas: a primeira envolve a eluição de 1 ml da amostra em colunas cromatográficas de Pyrex de aproximadamente 150 cm com resina AG WX8, 200-400 mesh da "Bio-Rad"; e a segunda metodologia envolve o uso de colunas menores de Teflon com a resina Sr. Spec, utilizada também para microfósseis. Optou-se neste trabalho pela utilização da primeira metodologia, que foi realizada em dois passos principais: primeiro adicionou-se 1 ml de amostra a cada coluna, e então eluiu-se a amostra com 70 ml de HCl 2,5 N; as soluções resultantes destes processos foram descartadas. No segundo passo, eluiu-se novamente as amostras, mas agora com 20 ml de HCl 2,5N, coletando-se toda a solução em frascos de Teflon tipo savillex. As amostras recolhidas são submetidas à

secagem como na etapa de dissolução descrita anteriormente. Depois da secagem, as amostras estão prontas para leitura de suas razões isotópicas.

5.4 – Análises Espectrométricas de Sr da Formação La Luna

Após a secagem, as amostras são analisadas em um espectrômetro de massa de ionização térmica (TIMS) e/ou com espectrômetro de massa acoplado a uma fonte de plasma, que é abreviadamente conhecido como ICP-MS. No ICP-MS somente foram analisadas amostras em repetição, ou seja, as amostras que não produziram resultados satisfatórios quando da primeira análise via TIMS.

Na primeira técnica de análise das razões de Sr (TIMS), as amostras previamente preparadas e secas são depositadas sobre um filamento de rênio ou tântalo degaseificado. Na deposição, adiciona-se 2 μ L de H₃PO₄ suprapuro 0,1 N a cada amostra para sua dissolução, observando para que este ácido se misture por completo com cada amostra a ser depositada. Após a etapa de dissolução, parte da amostra (1 μ L) é depositada sobre o filamento escolhido, adicionando-se 1 μ L de cloreto de tântalo TaCl₅ suprapuro 0,1N (solução ativadora). A secagem da amostra inicia-se abaixo de 1.5 A; após a gota ficar plana, é aumentada lentamente a corrente do amperímetro até que ocorra uma ligeira incandescência e seja visto o excesso de ácido fosfórico fumegar. Os padrões utilizados para comparação são depositados da mesma forma. Para análises em ICP-MS, a segunda técnica utilizada foi preparação cerca de 3 ml de solução da amostra a ser repetida. Esta solução é preparada após um novo processo de secagem das amostras já analisadas em chapa de Teflon a baixa temperatura. A cada amostra seca adiciona-se 3 ml de HNO₃ 0,1N até concentração de pelo menos 200ppb de Sr para análises espectrométricas via nebulização e ionização na tocha de plasma.

Os resultados obtidos pelas duas técnicas apresentam um desvio sistemático (*mass bias*) que pode ser aferido com a utilização de um padrão de carbonato de estrôncio designado como NBS-987. Este padrão tem uma conhecida razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr mais provável, que seria da ordem de 0.710248 (McArthur, 2004). Normalmente são efetuadas no mínimo 100 medidas de razões isotópicas em 10 blocos de 10 a 20 medidas cada um. Todas as análises isotópicas de Sr foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LGI-UFRGS) utilizando-se os equipamentos VG-SECTOR 54 (TIMS) e NEPTUNE - (ICP-MS).

5.5 – Metodologias de Separação de Isótopos Estáveis em Carbonatos

A utilização de isótopos do C e O em carbonatos iniciou bem antes das aplicações das razões isotópicas de Sr, como mencionamos anteriormente em seus respectivos históricos. As determinações expressas na clássica notação $\delta\text{‰}$, comparadas contra um determinado padrão de Carbonato PDB, são utilizadas como ferramenta isotópica em diversas áreas.

Vários estudos ou especulações comparativas são feitos com o objetivo de determinar os ambientes deposicionais, os tipos de plantas, os fracionamentos naturais, ou até mesmo o estabelecimento de paleotemperaturas após os estudos experimentais desenvolvidos por Epstein *et al.* (1953).

Na técnica clássica em que se usam dispositivos apropriados em vidro Pyrex e reação com H_3PO_4 (100%), as quantidades necessárias de carbonatos eram da ordem de 10 mg (miligrama). Atualmente, da mesma forma como é verificado nas análises isotópicas do Sr, as determinações de C e O podem ser conduzidas até o nível de um único espécime. Os pesos atuais necessários chegam à ordem de 40 μg (micrograma) quando se utilizam modernos dispositivos automáticos de análises para carbonatos, como o modelo Kiel IV de Thermo Sci. Instruments utilizado para este trabalho.

A metodologia aplicada para estas análises foi a seguinte: cada microamostra foi depositada em porta-amostra (tipo ampola), adicionando-se ácido ortofosfórico (H_3PO_4) 100% para a extração do CO_2 . Essa reação é feita a uma temperatura de 70°C e a uma pressão entre 1000 e 1400 μbar , durante 16 minutos aproximadamente. O CO_2 é então ionizado e analisado com um sinal mínimo de 3 *volts*(V) e com o número máximo de expansão igual a 1.

As análises de isótopos estáveis ficaram a cargo do Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade do Pará (PARA-ISO), sendo usado o dispositivo especial para carbonatos KIELL-III acoplado ao espectrômetro de massa MAT 252 da Thermo Fisher Scientific.

Os isótopos de carbono e oxigênio em calcários foram analisados utilizando-se um dispositivo totalmente automatizado (Kiel-III) em que foram utilizados cerca de 40 microgramas do material em recipientes (*vials*) providos com capilares para gotejamento de H_3PO_4 (100%) e extração do CO_2 formado por arraste, utilizando-se gás hélio. Todo o sistema de autoamostragem foi mantido a uma temperatura de

70°C em que até 48 amostras dispostas em um carrossel, incluindo padrões calibrados contra carbonato PDB, podem ser processadas automaticamente.

O dispositivo gerador é acoplado a um espectrômetro utilizando o método clássico, ou seja, equipado com sistema duplo de entrada (*dual inlet*), em que, de forma alternada, a amostra e o padrão calibrado (geralmente um tanque com CO₂ devidamente certificado e fornecido pelo fabricante do espectrômetro) são analisados também automaticamente e cujo número de ciclos é estabelecido previamente.

A imprecisão dos resultados ou incerteza tanto para carbono como para oxigênio são em geral melhores que 0,1‰ na notação convencional δ . Os resultados são apresentados em relação ao padrão internacional PDB para ambos os isótopos estáveis (¹³C e ¹⁸O). A estabilidade do equipamento e a imprecisão nos resultados durante as análises foram aferidas rotineiramente através de análises do padrão NBS-19, em que se utilizou também cerca de 40 microgramas, o que corresponde a algo como 9×10^{-3} cc de CO₂. Este gás padrão, assim como o das amostras, é armazenado, após uma limpeza por um *trap* frio (*cryotrap*), em reservatórios distintos de volume controlável para ciclos de análises alternados.

5.6 - Referências da Segunda Parte

ARTHUR, M. A., BRUMSACK, H-J., JENKYNS, H. C. and SCHLANGER, S. O. **Stratigraphy, geochemistry, and paleoceanography of organic carbon-rich Cretaceous sequences.** In Ginsburg, R. N., and Beaudoin, B. (Eds.). *Cretaceous Resources, Events and Rhythms.* Dordrecht (Kluwer), p. 75–119. 1990.

ARTHUR, M. A. SCHLANGER, S. O. Cretaceous. **AAPG Bulletin.**, v. 63, n. 6, p. 870-885. 1979.

AUDEMARD, F. E. **Tectonics of Western of Venezuela.** Ph.D. Thesis (*Unpublished*), Rice University: 245 p. 1991.

BAILEY, T. R., MCARTHUR, J. M., PRINCE, H., & THIRLWALL, M. F. Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: whole rock analysis. **Chemical Geology**, n.167, v.3, p. 313-319, 2000.

BEERLING, D. J., LAKE, J. A., BERNER, R. A., HICKEY, L. J., TAYLOR, D. W., and ROYER, D.L. Carbon isotope evidence implying high O₂/CO₂ ratios in the Permo-

Carboniferous atmosphere. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, p. 3757–3767, 2002.

CLAYTON, Robert N.; DEGENS, Egon T. Use of Carbon Isotope Analyses of Carbonates for Differentiating Fresh-Water and Marine Sediments: GEOLOGICAL NOTES. **AAPG Bulletin**, v. 43, n. 4, p. 890-897, 1959.

COOKE, S., ROHLING, E. J. 2003. **Stable isotopes in foraminiferal carbonate**. In: Sen Gupta, B. K. (Ed.) *Modern Foraminifera*. Kluwer Academic Publishers, p. 239–258.

CORDANI, U.G. Comentários Filosóficos Sobre Evolução Geológica Pré-Cambriana e Debates. Salvador, **Publ. Especial SBG/NBA**, v. 3, p. 33-65, 1978.

CORDANI, U. G. et al. On the applicability of the Rb-Sr method to argillaceous sedimentary rocks: some examples from Precambrian sequences of Brazil. **Giornale Geol.**, v. 471, p. 253-280, 1985.

COSTA, K. B. **Variações Paleoceanográficas na Porção Oeste do Atlântico Sul entre o Último Máximo Glacial e o Holoceno: Isótopos Estáveis do Oxigênio e Carbono e a razão Cd/Ca em Foraminíferos Bentônicos**. 2000. Tese do Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS. 250p.

CRAIG, Harmon. The geochemistry of the stable carbon isotopes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 3, n. 2, p. 53-92, 1953.

DASH, E.J. and CAMPBELL K.S.W. Strontium-isotope evidence for marine or freshwater origin of fossil Dipnoans and Arthrodiros. **Nature** v. 227, p. 1159, 1970.

DE ROMERO, L. M. & GALEA-ALVAREZ, F. A. Campanian Bolivinoïdes and microfacies from the La Luna Formation, western Venezuela. **Marine Micropaleontology**, v. 26, p. 385–404, 1995.

EMILIANI C., Depth habitats of some species of pelagic foraminifera as indicated by oxygen isotope ratios. **American J. of Science**, v. 252, p. 149–158, 1954.

EMILIANI, C., Pleistocene temperatures. **J. Geol.**, v. 63, p. 538-578, 1955.

EPSTEIN, S., BUSHBAUM, R., LOWESTAM, H.A. and UREY, H.C. 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 64, 1315-1326.

ERBA, E., & TREMOLADA, F. Nannofossil carbonate fluxes during the Early Cretaceous: Phytoplankton response to nutrification episodes, atmospheric CO₂, and anoxia. **Paleoceanography**, n.19, v.1, 2004.

FERREIRA A. I. J. 2008. **Espectrometria de Massa de Razões Isotópicas**. Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

FISCHER, A. G.; ARTHUR, M. A. Deep Water Carbonate Environments. **Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication**, v. 25, p. 19-51, 1977.

FLEXOR, J.M.; MARTIN,L.; SUGUIO, K. (1978). Sobre a utilização da razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ na determinação de paleoambientes marinhos e lagunares. **Anais XXX Congresso Brasileiro de Geologia**, Recife, v. 2, p. 887-896.

FORD, Arthur Barnes; HOUBOLT, Jacob Josef Herman Christiaan. **The microfacies of the cretaceous of western Venezuela: by A. Ford and JJHC Houbolt**. EJ Brill, 1963.

FORD, D.C.; WILLIAMS, P.W. **Karst Hydrogeology and Geomorphology**. Wiley: Chichester, 2007.

FRANÇOIS, L. M.; GODDÉRIS, Y. Isotopic constraints on the Cenozoic evolution of the carbon cycle. **Chemical geology**, v. 145, n. 3, p. 177-212, 1998.

FRITZ, P. and POPLAWSKI, S. ^{18}O and ^{13}C in shells of fresh-water molluscs and their environments. **Earth Planet. Sci. Lett.**, v.24, p. 91–98, 1974.

GARNER, A.H. Suggested nomenclatural and correlation on the geological formations in Venezuela. American Institute of Mining and Metallurgy Engineers, Transactions, **Petroleum Development and Technology** in 1926, p. 677–684.

GIANNINI, P. C. F. Depósitos e Rochas Sedimentares. *In*: TEIXEIRA, W. et. al. (Orgs.). Decifrando a Terra. São Paulo: Oficina de Textos, 2000. p. 286-304.

GONZÁLEZ DE JUANA, C.; ITURRALDE, J.M. e PICARD, X. (1980) Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas. Ediciones Foninves, Caracas, 1031 p.

HATCH, M. D.; SLACK, C. R. Photosynthetic CO₂-fixation pathways. **Annual review of plant physiology**, v. 21, n. 1, p. 141-162, 1970.

HEDBERG, Hollis D. Cretaceous limestone as petroleum source rock in northwestern Venezuela. **AAPG Bulletin**, v. 15, n. 3, p. 229-246, 1931.

HEDBERG, H.D., and SASS, L.C. Synopsis de las formaciones geológicas de la parte occidental de la Cuenca de Maracaibo, Venezuela. **Boletín de Geología y Mineralogía (Venezuela)**. Servicio Técnico de Geología y Minería, Caracas, v. 2–4, p. 83–84, 1937.

JAHREN, A. H., ARENS, N. C., SARMIENTO, G., GUERRERO, J., AMUNDSON, R., Terrestrial record of methane hydrate dissociation in the Early Cretaceous. **Geology**, v. 29, p. 159-162, 2001.

JARVIS, I.; MABROUK, A.; MOODY, R. T. J.; CABRERA, S.D. Late Cretaceous (Campanian) carbon isotope events, sea-level change and correlation of the Tethyan and Boreal realms. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 188, p. 215–248, 2002.

JENKYN, H. C. Cretaceous anoxic events: from continents to oceans. **Journal of the Geological Society, London**, v. 137, p. 171–188, 1980.

JENKYN, H. C., CLAYTON, C. J. Lower Jurassic epicontinental carbonates and mudstones from England and Wales: chemostratigraphic signals and the Early Toarcian anoxic event. **Sedimentology**, v. 44, p. 687-706, 1997.

JENKYN, H. C., e WILSON, P. A. Stratigraphy, paleoceanography, e evolution of Cretaceous Pacific guyots: relics from a greenhouse earth. **American Journal of Science**, v. 299, p. 341-392, 1999.

JONES, C. E., JENKYN, H. C. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous. **American Journal of Science**, v.301, p.112-149, 2001.

KAUFMAN, Y. J. et al. Size distribution and scattering phase function of aerosol particles retrieved from sky brightness measurements. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres** (1984–2012), v. 99, n. 5, p. 10341-10356, 1994.

KAWASHITA, K. **Rochas carbonáticas neoproterozóicas da América do Sul: idades e inferências quimioestratigráficas**. Inédito. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil, 1996.

KEITH, M. L.; ANDERSON, G. M.; EICHLER, R. Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh-water environments. **Geochimica et cosmochimica acta**, v. 28, n. 10, p. 1757-1786, 1964.

KERR, A. C. “Oceanic LIPs: The Kiss of Death ”. **Elements**, v.1, pp.289-292, 2005.

KISER, G.D. 1989. **Relaciones Estratigráficas de la Cuenca Apure / Llanos con Areas Adyacentes, Venezuela Suroeste y Colombia Oriental**. Boletín de la Sociedad Venezolana de Geólogos; Monografía 1: 77 p.

KNUTZ, P.C.; HALL, I.R.; ZAHN, R.; RASMUSSEN, T.L.; KUIJPERS, A.; MOROS, M.; SHACKLETON, N.J. Multidecadal ocean variability and NW European ice sheet surges during the last deglaciation. **Geochemistry Geophysics Geosystems**, v. 22, p. 523-526. 2002.

KOUTSOUKOS, E. A. M., MELLO, M. R., AZAMBUJA FILHO, N. C., HART, M. B. & MAXWELL, J. R. The upper Aptian-Albian succession of the Sergipe Basin, Brazil: palaeo-environmental assessment. **AAPG**, v.75, pp:479-498, 1991.

LARSON, R. L. Latest pulse of the Earth: evidence for a mid-Cretaceous superplume. **Geology**, v. 19, p. 547–550, 1991.

LARSON, R. L., ERBA, E. Onset of the Mid-Cretaceous greenhouse in the Barremian-Aptian: igneous events and the biological, sedimentary, and geochemical responses. **Paleoceanography**, v.14, p. 663-678, 1999.

LUGO, J. M., 1991, **Cretaceous to Neogene tectonic control on sedimentation: Maracaibo basin, Venezuela**: Ph.D. thesis, Univ. of Texas at Austin, 219 pp.

LUGO, J. & MANN, P. Jurassic–Eocene Tectonic Evolution of the Maracaibo Basin, Venezuela In: TANKHURST, A. J., SUÁREZ, R. & WELSINK, H. J. (eds.). Petroleum Basins of South America. **American Association of Petroleum Geologists, Memoirs**, v. 62, p. 699–725, 1995.

MACHADO, M. C. 2003. **Metodologia isotópica Sr/Sr em foraminíferos: procedimentos analíticos gerais e análises espectrométricas**. Dissertação (Mestrado em Geociências) - IG -UFRGS. Porto Alegre-RS.

MAJOR, C. O.; GOLDSTEIN, S. L.; RYAN, W. B.; LERICOLAIS, G.; PIOTROWSKI, A. M.; & HAJDAS, I. The co-evolution of Black Sea level and composition through the last deglaciation and its paleoclimatic significance. **Quaternary Science Reviews**, n. 25 v.17, p. 2031-2047, 2006.

MARGOLIS, Stanley V. et al. Oxygen and carbon isotopes from calcareous nanofossils as paleoceanographic indicators. **Science**, v. 189, n. 4202, p. 555-557, 1975.

MARTIN L., DOMINGUEZ J. M. L., BITTENCOURT A. C. S. P. Fluctuating Holocene sea levels in Eastern and Southeastern Brazil: Evidence from multiple fossil and geometric indicators. **Journal of Coastal Research**, n. 19, v.1, p. 101-124, 2003.

MARTINELLI, L. A. et al. Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis. **São Paulo, Oficina de Textos**, 2009.

MCARTHUR, J. M. et al. Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications. **Applied Geochemistry**, v. 19, n. 8, p. 1255-1293, 2004.

MCARTHUR, J. M.; HOWARTH, R. J.; SHIELDS, G. A. Strontium isotope stratigraphy. **The Geologic Time Scale**, v. 2 Set, p. 127, 2012.

MENEGATTI, A. P., WEISSERT, H., BROWN, R. S., TYSON, R. V., FARRIMOND, P., STRASSER, A., and CARON, M. High-resolution ^{13}C stratigraphy through the early Aptian “Livello Selli” of the Alpine Tethys. **Paleoceanography**, v. 13, p. 530–545. 1998.

MISUZAKI, A. M. P. 1993. **Comportamento do Rb e Sr em sedimentos recentes: implicações na datação radiométrica de rochas sedimentares**. São Paulo, 140 p. (Tese – Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

NADIN P. A, KUSZNIR N. J, CHEADLE, M. J. Early Tertiary plume uplift of the North Sea and Faeroe-Shetland Basins. **Earth and Planetary Science Letters**, v.148, p. 109-127, 1997.

NIER, Alfred O. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium. **Physical Review**, v. 77, n. 6, p. 789, 1950.

PARNAUD, F.; GOU, Y.; PASCUAL, J. C.; TRUSKOWSKI, I.; GALLANGO, O.; PASSALACQUA, H. Petroleum geology of the central part of the eastern Venezuelan Basin. In: Petroleum Basins of South America. **AAPG, Memoir 62**, p. 741–756, 1995.

PARRA, M., MOSCARDELLI, L.G., and LORENTE, M.A. Late Cretaceous anoxia and lateral microfacies changes in the Tres Esquinas Member, La Luna Formation, western Venezuela. **PALAIOS**, v. 18, p. 321–333, 2003.

PEDRO, HELOISA HELENA BRINGUENTI. **Avaliação Geoquímica Correlacionada aos Eventos Anóxicos da Formação Tetuan da Bacia do Vale Superior de Magdalena, Colômbia**. Rio de Janeiro, 2007, 111 p. – Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

PEREZ-INFANTE, J., FARRAMOND, P., and FURRER, M. Global and local controls influencing the deposition of the La Luna Formation (Cenomanian–Campanian), western Venezuela. **Chemical Geology**, v. 130, p. 271–288, 1996.

REY, O., SIMO, J. A., and LORENTE, M. A.: A record of long- and short-term environmental and climatic change during OAE3: La Luna Formation, Late Cretaceous (Santonian-early Campanian), Venezuela, Sediment. **Geology**, v. 170, p. 85–105, 2004.

RENZ, O. Estratigrafia del Cretaceo en Venezuela occidental. **Boletín Geológico del Ministerio de Minas e Hidrocarburos**. Venezuela, v. 5, p. 3–48, 1959.

ROGERS, D. A.; MARSHALL, J. E. A.; ASTIN, T. R. Short Paper: Devonian and later movements on the Great Glen fault system, Scotland. **Journal of the Geological Society**, v. 146, n. 3, p. 369-372, 1989.

SANTOS-NETO, E. V., HAYES J. M. Use of Hydrogen and Carbon Stable Isotopes Characterizing Oils from the Potiguar Basin (Onshore), Northeastern Brazil. **AAPG Bulletin**, v. 83, p. 496-518, 1999.

SCHIDLOWSKI, M.; HAYES, J. M.; KAPLAN, I. R. Isotopic inferences of ancient biochemistries- Carbon, sulfur, hydrogen, and nitrogen. **Earth's earliest biosphere: Its origin and evolution (A 84-43051 21-51)**. Princeton, NJ, Princeton University Press, 1983, p. 149-186, 1983.

SCHLANGER, S. O. & JENKYNS, H. C. Cretaceous oceanic anoxic events: causes and consequences. **Geologie en Mijnbouw**, v. 55, p. 179–184, 1976.

SCHOLLE, P. A.; ARTHUR, M. A. Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: potential stratigraphic and petroleum exploration tool. **AAPG Bulletin**, v. 64, n. 1, p. 67-87, 1980.

SEVERIANO-RIBEIRO H.J.P. 2001. **Estratigrafia de Seqüências: Fundamentos e Aplicações**. São Leopoldo: Unisinos. 428p.

SHACKLETON, Nicholas J. Oxygen isotope analyses and Pleistocene temperatures re-assessed. **Nature**, v. 215, n. 5096, p. 15-17, 1967.

SMITH, B. N.; EPSTEIN, S. Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios for higher plants. **Plant physiology**, v. 47, n. 3, p. 380-384, 1971.

TEIXEIRA, A.R.N. e RICARDO, C.P.P. 1983. **Fotossíntese**. Didáctica Editora, Lisboa (344 pp.).

TEIXEIRA, W. ; TOLEDO, M. C. M. de; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. (Orgs.). **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2000. 568 p.

THUNELL, Robert C.; HONJO, Susumu. Calcite dissolution and the modification of planktonic foraminiferal assemblages. **Marine Micropaleontology**, v. 6, n. 2, p. 169-182, 1981.

TRAVASSOS, L. E. P.; VARELA, I. D. Speleothems and their historical sacred values: to examples from the State of Minas Gerais, Brazil. In: INTERNATIONAL KARSOLOGICAL SCHOOL, KARST SEDIMENTS, 16, 2008, Postojna. **Short Scientific Papers**. Postojna/Ljubljana: ZRC-SAZU. p.1-5.

TRAVASSOS, L. E. P. **A importância cultural do carste e das cavernas**. 2010. 372f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Geografia – Tratamento da Informação Espacial. Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

UREY, Harold C. The thermodynamic properties of isotopic substances. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 562-581, 1947.

VASILIEV, I.; REICHART, G.-J. ; DAVIES, G. R.; KRIJGSMAN, W.; STOICA, M. Strontium isotope ratios of the Eastern Paratethys during the Mio–Pliocene transition; implications for interbasinal connectivity. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 292, p. 123–131, 2010.

VEIZER, Ján; COMPSTON, William. $^{87}\text{Sr}^{86}\text{Sr}$ composition of seawater during the Phanerozoic. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 38, n. 9, p. 1461-1484, 1974.

VEIZER, Ján; COMPSTON, William. $^{87}\text{Sr}^{86}\text{Sr}$ in Precambrian carbonates as an index of crustal evolution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 40, n. 8, p. 905-914, 1976.

WEISSERT, H., ERBA, E. Volcanism, CO_2 and paleoclimate: a Late Jurassic-Early Cretaceous carbon and oxygen isotope record. **Journal of the Geological Society, London**, v.161, p. 695-702, 2004.

WHO, P. Watts; HOWE, P. **Concise International Chemical Assessment Document 77: Strontium and Strontium Compounds**. 2010.

WICKMAN, Frans E. Variations in the relative abundance of the carbon isotopes in plants. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 2, p. 243-254, 1952.

WICKMAN, F. E.; UBISCH, H. VON (1951) Two notes on the isotopic constitution of carbon in minerals. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 1, p. 119-122.

ZAPATA, I. C. L. **INTERPRETACIÓN SÍSMICA ESTRUCTURAL 3D Y USO DE ATRIBUTOS SÍSMICOS EN EL CRETÁCICO. BLOQUES IX Y XIV DEL LAGO DE MARACAIBO**. 2001. Trabajo Especial de Grado. Caracas, Octubre, 2001. Universidad Central de Venezuela, 92 p.

5.7 – Comentários Artigo 2

Os resultados obtidos nas razões isotópicas de Sr, O e C para as 30 amostras de carbonatos da Formação La Luna ao longo de um perfil de 22 metros em San Miguel (Estado de Mérida, Venezuela) são utilizados a fim de restringir especulações sobre o evento anóxico OAE3. As razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ estão entre 0,707659, na base, e 0,707733 no topo da seção estudada. As idades estimadas com base a curva de Sr para o Cretáceo (McArthur et al., 2012) são mais jovens do que as idades inferidas para a seção estudada, que são do Santoniano (85,8-83,5 Ma), com base na ocorrência de *Dicarinella asymetrica*. Os valores mais altos das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são atribuídos a fluxos regulares de Sr do continente em um mar restrito, como é o caso da Bacia do Maracaibo. Os dados $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ apontam para dois grupos (*clusters*) e variam de -3,76 a -11, e de -1,75 a -13,87, respectivamente. Um dos *clusters* (de $\delta^{13}\text{C} = -2,5 \pm 1,0$ e de $\delta^{18}\text{O} = -10,0 \pm 1,5$) ilustra a deposição marinha homogênea sob condições tropicais. O outro, mais variável, provavelmente deve refletir a ciclicidade provocada pela circulação do oceano Atlântico com águas frias ou clima com tendência de resfriamento. Os valores $\delta^{13}\text{C}$ entre $-2,5 \pm 1,0$ não se encaixam com a excursão significativa do isótopo de carbono como esperado para o evento anóxico oceânico (OAE) e, portanto, apoia a hipótese de trabalho que o evento anóxico Coniacian-Santoniano (denominar como OAE3) não é global.

5.8 - Submissão Artigo 2

From: **Journal of South American Earth Sciences** <kelllogg@geol.sc.edu>

Date: 2013/6/15

Subject: A manuscript number has been assigned: SAMES-D-13-00061

To: faridchemale@gmail.com

Ms. Ref. No.: SAMES-D-13-00061

Title: Strontium, carbon and oxygen isotope studies in carbonate rocks of La Luna Formation (Venezuela)

Journal of South American Earth Sciences

Dear Farid,

Your submission "Strontium, carbon and oxygen isotope studies in carbonate rocks of La Luna Formation (Venezuela)" has been assigned manuscript number SAMES-D-13-00061.

To track the status of your paper, please do the following:

1. Go to this URL: <http://ees.elsevier.com/sames/>

2. Enter your login details

3. Click [Author Login]

This takes you to the Author Main Menu.

4. Click [Submissions Being Processed]

Thank you for submitting your work to Journal of South American Earth Sciences.

Kind regards,

James Nelson Kellogg, PhD

Editor-in-Chief

Journal of South American Earth Sciences

Please note that the editorial process varies considerably from journal to journal. To view a sample editorial process, please click here:

http://help.elsevier.com/app/answers/detail/p/7923/a_id/160

For further assistance, please visit our customer support site at

<http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

Elsevier Editorial System(tm) for Journal of South American Earth Sciences

Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Strontium, carbon and oxygen isotope studies in carbonate rocks of La Luna Formation (Venezuela)

Article Type: Full Length Article

Keywords: La Luna Formation; Maracaibo Basin; Strontium Isotope Stratigraphy; Oceanic Anoxic Event; Stable Isotopes; Cyclicity

Corresponding Author: Dr. Farid Chemale Junior, Dr

Corresponding Author's Institution: Universidade de Brasilia

First Author: Márcia C Machado, M Sc

Order of Authors: Márcia C Machado, M Sc; Farid Chemale Junior, Dr; Koji Kawashita, Dr; Olga Rey, Dr; Candido A Moura, Dr

Abstract: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{18}\text{O}$ determinations performed on 30 bulk carbonate rocks collected along a 22 meters profile of La Luna Formation in San Miguel (Merida State, Venezuela) section is presented in order to constrain speculations regarding the anoxic event OAE3. The exhibited $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios are between 0.707659, at the base, and 0.707733 at the top of studied section, corresponding estimated younger numerical ages than the inferred ages dated as Santonian (85.8-83.5 Ma) based in occurrence of *Dicarinella asymetrica*. The increase $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios is attributed to regular riverine strontium fluxes which ratio was certainly higher than expected for Santonian sea Sr.

The $\delta^{18}\text{O}$ data between -3.76 and -11.76 are distributed in two distinct clusters in a same way and coherent as for $\delta^{13}\text{C}$ data which are in a range between -1.75 and -13.87. One of the clusters $\delta^{13}\text{C} = -2.5 \pm 1.0$ and $\delta^{18}\text{O} = -10.0 \pm 1.5$, illustrate the homogeneous marine deposition under tropical conditions, while the other, more variable, probably could reflect the cyclicity of temporally changes in Pacific versus Atlantic ocean circulation with cooling water or cooling trend climate. These $\delta^{13}\text{C}$ values around -2.5 ± 1.0 do not fit with the significant carbon isotope excursion as expected for the oceanic anoxic event (OAE) and support the work hypothesis that Coniacian-Santonian anoxic event (denominate as OAE3) is not a global one.

Suggested Reviewers:

Carlos Cingolani Dr Professor, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata carloscingolani@yahoo.com.

He is expert in Sr isotope studies in the sedimentary rocks.

M. A Lorente Dr. lorentema@yahoo.es

She works with biostratigraphy of Late Cretaceous basins located in the Western Venezuela.

Eduardo A Koutsoukos Dr Researcher ekoutsoukos@gmail.com

He is expert in the Cretaceous and editor of the Cretaceous Research Journal (Elsevier)

P M Cooney Dr Red Sky Energy Pty Ltd Level 25 pcooney@romtech.com.au

He has been working with seismostratigraphy and paleontology data of the Western Venezuela Basins (including the Maracaibo Basin).

TO:
Victor A. Ramos
Regional Editor

Journal of South American Earth Sciences June 10, 2013.

JOURNAL TITLE : Journal of South America Earth Sciences

MANUSCRIPT TITLE:; “**Strontium, carbon and oxygen isotope studies in carbonate rocks of La Luna Formation (Venezuela)**” by Machado et al.

CORRESPONDING AUTHOR: Farid Chemale Junior

Dear editor,

Enclosed please you find the manuscript on “Strontium, carbon and oxygen isotope studies in carbonate rocks of La Luna Formation (Venezuela)” by Machado et al., which I would like to submit it to the Journal of South American Earth Sciences for peer review process. This manuscript has not been previously published, is not currently submitted for review to any other journal, and will not be submitted elsewhere before one decision is made.

The present manuscript deals with the Sr, C and O isotope studies from carbonate rocks of La Luna Formation in the San Miguel River section, situated in the eastern portion of the Maracaibo Basin. We would like to publish this manuscript because the obtained results and their interpretation bring important information on the anoxic event AOE3 and on the evolution of the Late Cretaceous evolution of the studied basin.

Sincerely,

Farid Chemale Junior
Instituto de Geociências
Universidade de Brasília
70.904-970 Brasília - DF
***Cover Letter**

Highlights

- Higher $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ ratios are attribute to continental strontium fluxes in restricted marginal basin.
- C and O isotopes in carbonates recorded a deposition under tropical conditions
- Slightly negative $\delta_{13}\text{C}$ values do not support the global Coniacian–Santonian OAE3
- $\delta_{18}\text{O}$ and $\delta_{13}\text{C}$ anomalous values are associated with cooler clima towards to the younger rocks

Strontium, carbon and oxygen isotope studies in carbonate rocks of La Luna Formation (Venezuela)

M. C. Machado^a, F. Chemale Jr.^b, K. Kawashita^b, O. Rey^c, C. A. V. Moura^d

^a Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, Caixa Postal 15001, 91509-90, Porto Alegre, RS. Brasil.

^b Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, 70910-900 Brasília, DF, Brasil

^c Departamento de Geologia, Universidade Central de Venezuela, Escuela de Geologia, Minas Geofísica, Ciudad Universitaria, Caracas 1053, Venezuela

^d Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará Belém, Centro de Geociências, Departamento de Geoquímica e Petrologia. Rua Augusto Corrêa nº 1, Campus do Guama, 66075-900 - Belem, PA – Brasil.

Keywords: La Luna Formation, Maracaibo Basin, Strontium Isotope Stratigraphy, Oceanic Anoxic Event, Stable Isotopes, Cyclicity

Abstract

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{18}\text{O}$ determinations performed on 30 bulk carbonate rocks collected along a 22 meters profile of La Luna Formation in San Miguel (Merida State, Venezuela) section is presented in order to constrain speculations regarding the anoxic event OAE3. The exhibited $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios are

between 0.707659, at the base, and 0.707733 at the top of studied section, corresponding estimated younger numerical ages than the inferred ages dated as Santonian (85.8-83.5 Ma) based in occurrence of *Dicarinella asymetrica*. The increase $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios is attributed to regular riverine strontium fluxes which ratio was certainly higher than expected for Santonian sea Sr. The $\delta^{18}\text{O}$ data between -3.76 and -11.76 are distributed in two distinct clusters in a same way and coherent as for $\delta^{13}\text{C}$ data which are in a range between -1.75 and -13.87. One of the clusters ($\delta^{13}\text{C} = -2.5 \pm 1.0$ and $\delta^{18}\text{O} = -10.0 \pm 1.5$), illustrate the homogeneous marine deposition under tropical conditions, while the other, more variable, probably could reflect the cyclicity of temporally changes in Pacific versus Atlantic ocean circulation with cooling water or cooling trend climate. These $\delta^{13}\text{C}$ values around -2.5 ± 1.0 do not fit with the significant carbon isotope excursion as expected for the oceanic anoxic event (OAE) and support the work hypothesis that Coniacian–Santonian anoxic event (denominate as OAE3) is not a global one.

Introduction

The secular variation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios during Tertiary and Cretaceous based in marine carbonates are well established after few excellent works. De Paolo and Ingram (1985) involving Tertiary, McArthur et al (1992) involving Upper Cretaceous, and Jones et al. (1994) embracing Jurassic and Lower Cretaceous are examples among others. The precise and reliable ratios permit infer the ages and perform high resolution stratigraphy that is similar to that of other techniques used in age correlations.

The ratios are usually obtained using pristine carbonate shells of marine organisms which have growth in isotopic equilibrium with homogeneous dissolved

sea strontium. Another alternative is to use the marine limestone accumulated from fossils. In the present days one sole foraminifera fossil can be dissolved and loaded onto a previously conditioned filament and the isotopic ratios can be obtained using multi-collector thermal ionization mass spectrometer (TIMS) and preferably selecting dynamic or rotational method of simultaneous analysis (see Machado et al. 2013, in press). Adopting these procedures, allied to normalization process based in an international standard carbonate named as NIST-987 (ex NBS), the error (SD) can be close to ca. 0.000005 permitting in favorable situation in the secular variation curve, age estimates better than 0.3 Ma. As an example, the modern shells exhibit an average ratio of 0.709175 ± 0.000012 (s.d.) according to McArthur (1994) after has normalized 28 results determined by several authors in which the ratios obtained or adjusted were in a high range between 0.71014 (certificate and provisional value from NBS) and high as 0.71033. He normalized adopting a value of 0.710248. There are no a consensus value, but the role for a consensus one and validity of this procedure is clearly emphasized also by Machado et al. (2013, in press).

The validity of such ages is obviously related to well preserve samples with minimum of extraneous strontium. As extraneous can be understood all anomalous Sr (different isotopic composition of the prevalent sea Sr) incorporated during or later by some diagenetic alteration, for example. In a general way the presence of extraneous Sr led to higher ratios, mainly in internal basins which can be influenced by continental and more radiogenic Sr carried by rivers. The opposite situation is also valid as is observed in the Black Sea (Major et al., 2006). The nature of contamination and extent of diagenetic alteration can be evaluated by usual stratigraphic methods or modern instrumental techniques which include SEM, cathode luminescence, X ray diffraction etc.

Carbon and oxygen isotopes can also be used as geochemical proxies when involve carbonates in general. Their usage for different purposes was prior to studies involving Sr. The isotopic ratios of both elements are expressed as $\delta\%$ (simply $\delta^{13}\text{C}$ or $\delta^{18}\text{O}$) which are per mil differences compared usually with a standard carbonate designed PDB (Craig, 1957). They are been used in various branches of science. Particularly in geosciences constitutes an excellent tool for stratigraphy studies and palaeoclimatology. The temperature in the past (Epstein et al., 1953), anoxic events, isotopes markers, freshwater or sea mollusk shells, sea excursions, etc., are examples of application using carbonate samples. ^{13}C data in limestones of marine basins are in a narrow range ($\pm 2 \%$) and fairly uniform. Usually the results along a profile are assigned by negative and/or positive excursions, as well as in ^{18}O which could reflect temporal variations in environmental conditions, temperature essentially. Regarding the carbon data, the positive excursions are in general marked to increased rate of organic-rich sediment burial and, hence, sequestering the lighter ^{12}C isotope. Other possible minor causes are raised phytoplankton productivity and preservation of organic matter under anoxic conditions (<0.5 ml of dissolved O_2/l) which are known abbreviated in the literature as AOE (Anoxic Oceanic Event). Three anoxic events are currently mentioned as occurred during Cretaceous. The Coniacian-Santonian oceanic event designated as OAE3 is thought to be the last one (Arthur & Schlanger, 1979; Jenkins, 1988) and documented in La Luna Formation (Perez–Infante et al., 1996). The ^{12}C sequestering, as mentioned above, results in residual CO_2 reservoir enriched in ^{13}C (Jones and Jenkins, 2001). Notwithstanding, the exact correlation of enrichment of heavier carbon isotope and marine events of carbon rich sediments burial is complex because high values in ^{13}C usually persist after ending an anoxic event (Jenkys & Clayton, 1997; Menegatti, 1998; Jenkyns and

Wilson, 1999). The positive excursion of ^{13}C has been correlated to transgressive events. In the other hand, the negative excursions are correlated to marine regression, or simply to a weathering (Kawashita, 1996) or diagenesis processes (Gouldey et al., 2010). Rey et al. (2004) based on Sedimentological, micropaleontological and geochemical evidence proposed that the La Luna Formation was deposited under anoxic/dysoxic conditions in a tropical epicontinental sea on the northwest South America margin that it may provides insights into factors that influenced the sedimentation and controlled the accumulation of organic-rich deposits at decimeter and meter scales during the youngest of the Cretaceous oceanic anoxic events (OAE).

The oxygen is one of most active elements in the global earth, once participate in the three geo-spheres (atmosphere, hydrosphere and solid earth). It constitutes as the most representative environmental element. The $\delta^{18}\text{O}$ determinations in fossil shell samples can reveal the average temperature of seawater during his growth, distinction between marine, lake and continental mollusc species (Keith et al., 1964; Dash & Campbell 1970; Fritz & Poplawski 1974), among other applications involving palaeoecology and palaeoclimatology. The isotopic composition of oxygen during the geologic period has varied mostly according to the variations observed in seawater and caused by level of accumulated and melting of continental ice which is lighter or depleted in ^{18}O and also in ^2H (Shackleton, 1967), and also to physical (circulation, stagnation, freshwater influx, etc.) and chemical parameters (anoxia, dysoxia, salinity etc.). In general the isotopic data recorded in carbonates can reveal the nature of each basin. Basins of humid and warm climates as Maracaibo Basin could preserve own characteristics which can be studied in comparative basis with others in similar situation in the past.

The application of stable isotopes of Sr, C and O in carbonate rocks recovered in San Miguel section of La Luna Formation is applied to recognize the potentialities of such isotopes for validate or no the sedimentary evolution and the presence of AOE3 as discussed in some previous works performed by conventional techniques of this formation in the Maracaibo Basin in Venezuela (e.g.: Rey et al. 2004 and references therein).

Geological setting and some features

Along the western South American the La Luna Formation and the equivalent Navay in the Merida Andes area (Upper Cretaceous) of Maracaibo Basin are the most representative cretaceous sedimentation and broadly recognized as the main oil field of Venezuela. The Maracaibo Basin and adjacent modern provinces are shown in Fig.1.

INSERT FIGURE 1

The adjacent provinces are result of compression and transpression between Caribbean and Pacifico Plates occurred during Tertiary. The basin is limited by Sierra Perija at west, by Oca fault at north, by Merida Andes at eastern, and by Boconó fault at southwestern, occupying an area of 52000 km². The siliciclastic and carbonate deposited in a tropical epicontinental sea are exposed at the edges of Maracaibo basin and also in Colombia (Middle and Upper Magdalena basin), Ecuador (Santiago basin) and in Peru (Huallanga basin). The study area began with a formation with a large rift grabens filled by lacustrine and fluvial sediments and volcanic rocks during the Latte Jurassic. The evolution of the area into a passive continental margin and later in a foreland basin (Parnaud et al., 1995, Erlich et al., 1999a, b, 2006) started during Early Cretaceous.

The overall stratigraphy in Maracaibo Basin (Fig. 2) consists of continental Jurassic lacustrine, fluvial and volcanics rocks (La Ge Group and La Quinta Formation units) followed by Cretaceous sedimentation with basal continental sandstones and shales (Rio Negro Fm.) of Neocomian age. These units are covered Barremian to Maastrichian shelf sedimentation with deposits of carbonates, sandstones and shales and some local phosphates. La Luna Fm., represented by inner to middle shelf carbonates, is deposited from Santonian to Campanian (Rey et al, 2004).

INSERT FIGURE 2

The La Luna Formation (upper Cenomanian- upper Campanian) is constituted mostly by fine-grained limestones with some calcareous shale and large original TOC values calculated in a range from 2.5 to 10.8 wt% (Talukdar and Marcano, 1994; Alberdi-Genolet and Tocco, 1999). In general the layers of uniform and monotonous carbonate deposits varies in thickness in a range between 1 to up to 50 cm. Veins and black chert nodules, discoidal and elipsoidal concretions of varied size between 10 to 80 cm are common in the formation and most of concretions are macrofossils of ammonite type. According to many authors cited by Rey et al. (2004), this formation was deposited under anoxic to dysaerobic conditions on a broad marine outer shelf.

The overall Cretaceous stratigraphy record consists of general transgressive/regressive succession (González de Juana et al., 1980) extending in time from Upper Cenomanian (ca. 95.3 Ma) to Upper Campanian (71.3 Ma), according the proposals by Hedberg and Sass, 1937, Renz, 1959, Lorente et al., 1997, among others.

In the Maracaibo Basin the first transgressive episode has occurred after deposits of Rio Negro Formation and after long period of subsidence. It started during

Early Cretaceous ending with regressive phase evidenced by Colón Formation of Maastrichtian stage (74.5-66.4 Ma). According to Audemard (1991) and Lugo & Mann (1995) the emersion of Merida Arch controlled the distribution of carbonate and siliciclastic deposits and for thickening toward the borders of this high. The subdivision of basins is result of important orogenies promoted firstly by interaction of southern margin Caribbean Plate and northern border of South American Plate. After eastern migration and other important events including oblique collision with Bahamas Arch during Paleocene, rotation of terrains, reactivation of ancient Jurassic structures, and faults occur a collision with Merida Arch. The ancient cretaceous platform is broken after descending process to trench forming normal faults and reactivating the basins with great accumulation of sediments. The end Miocene is culminated by the uplift of Mérida Andes and Sierra Perija mountains as response of subduction of Caribbean and Nazca Plate started during Late Eocene. The Santander Massif uplift happened soon after. The Andean Chain in Venezuela which subdivided the original basin in two: Maracaibo at northern and Barinas –Apure at southern has become as the main source of sediments for both.

La Luna formation was originally called as La Luna Limestones by Garner (1926). Hedberger & Sass (1937) named as La Luna Formation who described as constituted by thin and high density layers of black to gray bituminous limestones and impure limestones of variable thickness. The blackish limestones at the base are predominant and whitening to the top is described as the main feature. In the Trujillo and Lara (Venezuela States) the La Luna Formation is thicker (100 to 300 meters) and Renz (1959) proposed the subdivision in 3 members: La Aguada, Chejendé and Timbetes. Other details of La Luna on these areas and thin sections were described by Hedberg (1931) and Ford & Houbold (1963). A typical section is located at

Quebrada La Luna, in the borders of Serra Perijá Mountains and 26 km NW of Villa do Rosario in the Zulia State.

The samples of the present study were collected at border of Andes Mérida Mountains characterized by black marlstones interbedded with black limestones. The description and studies focusing sedimentation, micropaleontology and geochemistry were described in a previous paper by Rey et al., (2004) which will be briefly commented as follows.

In the whole section (See Fig. 2) can be recognized two informal stratigraphic units. The lower unit is dominated by very compacted black marstones with carbonate concretions and very thin siliceous beds, while in the upper one is characterized by limestones with a 1 m thick of a glauconitic phosphate bed known as Tres Esquinas Member, probably of early Campanian age. Lamination is predominant in the whole studied section and bioturbated levels, mostly in the upper section, is observed. The allochemical fraction is dominated by foraminifers in a variable range (3-30%). Other important conclusions and mainly with the aim of the present work are: an important anoxic event (OAE3), a well-documented accumulation of organic-rich deposits during Santonian which age is based on the occurrence of *Dicarinella asymetrica*. The transgressive deposits (TD) of lower unit and high stand (HD) ones of upper regressive phase unit are transitional through an interval dominated by presence of abundant silica beds. The progressive upward decrease of TOC, planktonic foraminifera and nanoplankton species, associated to geochemical analyses (V, Ni and Ba/Al) suggestive of a cooler and/or unstable climate and varied scenario for deposition of La Luna Formation; higher-frequency cycles observed in carbonate content and TOC, superimposed to the large-scale sequence interpreted as the result of orbital forcing are other important features.

Concerning the anoxic events Arthur et al.(1990) suggest that are global episodes of deposition and preservation of organic matter, and Jones & Jenkins (2001) postulate that most probable explanation is increased rates of hydrothermal activity, which in turn led to several processes including enhanced CO₂ outgassing, global warming and makes surface ocean waters more productive during certain period. Other similar explanations are proposed by Larson (1991) and by Nadin et al. (1997).

Generally, according to Koutsoukos et al., (1991) the anoxic event are episodic of short duration by changes in paleogeography, leading to changes in the water circulation and sea level, for example. With regards to the Maracaibo Basin is thought that the oceanic Caribbean–Colombia plateau generated at shallow depth and close to Proto Caribe passage restricted the circulation of cooler and richer oxygen Pacific water to the warmer Atlantic Ocean (Kerr, 2005) and expanding the extent of oceanic anoxia. The maximum of sea ingression and anoxia is not yet precised. Until now are assumed as occurred between Turonian (91 Ma) and Campanian (74.5 Ma).

In La Luna Formation, the lateral variations in facies can be observed on pelagic and phosphatic carbonates, on black shales and on shell rich limestones of Later Albian to Campanian age (95 to 75 Ma). A systematic variation from east to west, across the Maracaibo basin, in the age of the top of the La Luna Formation was recognized by Cooney and Lorente (2009). Tres Esquinas Member overlies the La Luna Formation along the west and south flanks of the basin, represented by dark colored shales and sandstones with abundant glauconite, pyrite and phosphate layers. Upper Campanian to Maastrichtian Mito Juan and Colon formations overly the La Luna Fm and Esquinas Member and correspond to marine coarser-grained

sedimentary rocks and shale, respectively. These formations are deposited during the transition from a passive (La Luna Fm.) to an active margin (Cooney and Lorente, 2009).

Sampling and Analytical methods

In this paper, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{18}\text{O}$ analyses were applied in CaCO_3 -rich samples of La Luna Formation and collected in San Miguel section located in the Merida Andes Mountains, along the San Miguel River and near the town of Mesa Bolivar. The section described by Rey et al (2004) is 22 m thick and occurs in the nucleus of one symmetrical anticline. One continuous section and well preserved structures permitted detailed description and sampling every 25 cm for different studies. A set of 88 representative samples was collected and 30 bulk carbonate rocks (21 limestones, 6 marlstones, 1 siliceous carbonate bed and 2 P-rich carbonate sedimentary rocks) were selected for isotope studies (see Fig. 3).

The procedures used were essentially the same as described by Kawashita (1996) and also by Bailey et al (2000), with exception for chemical dissolution of limestones. The samples for isotopic analysis of Sr passed through three main procedures in the LGI-UFRGS: weighing the powder (approximately 0.30 g/sample) and magnifying observation in order to remove any impurities, opening and cleaning or chemical separation. The samples were placed in pre-weighed centrifuge tubes, and this, in step cleaning or chemical opening was made by adding 10 ml of 0.1 HCl (hydrochloric acid). After this addition the tubes were placed in centrifuge for 10-15 minutes on low power. The supernatants were removed and discarded. Waste is made a new addition of 10 ml of acid but with increased concentration 1N HCl. A new spin along the lines of earlier is performed. The supernatants this time are not

discarded and an aliquot of 5 mL is withdrawn and placed in a vial type savilex. This procedure is repeated for the purpose of certifying to occur and complete cleaning or opening the sample. At the end of this stage the sample is dried on a hot plate at low temperature (somewhere around 100° C). After drying the samples went through a process of dissolution with the addition of 3 ml of HCl 2.5 N. A chemical separation step was carried out by passing 1 ml of sample dissolved in columns with Pyrex-AG 50 WX8 resin, 200-400 mesh in "Bio-Rad" via ion chromatography. This procedure is performed in two steps: first add 1 ml sample of each column is then eluted with 70 ml of 2.5 N HCl, and the whole resulting solution discarded. After arises a further 20 ml of 2.5 N HCl and collect. The sample collect is dried on a hot plate at low temperature.

INSERT FIGURE 3

After dried down the Sr was dissolved using 2 µl of 0.5N phosphoric acid and loaded in a single Re filament arrangement. The Sr isotopic ratios were measured with a VG Sector multi-collector thermal ionisation mass spectrometer (TIMS) using static mode of analysis. Minimum of 10 blocks of 10 runs each were taken in a routine basis and the average error (SD) was 0.000086. Some samples which revealed low Sr content or unreliable results using TIMS we opted for results using ICP/MS whose average error (SD) was slightly better (0.000080). The Sr blank determination was less than 60 nanograms. Thus, it was not taken in account.

The carbon and oxygen determinations were performed using a special and entirely automated apparatus (Kiell-III Carbonate Device) coupled to Mat-252 mass spectrometer. Approximately 40 µg, instead of 10mg using the conventional method, of sample in a special Teflon vial provided with 2 capillary tubes, one to drop acid (105% H₃PO₄) and other to extract generated CO₂ using He as carrier gas, was

used. The whole system of auto-sampling is kept at 70°C in order to assure complete reaction of carbonate samples, even dolomites. A total of up to 48 samples in a carousel, including standards, can be processed automatically. The mass spectrometer is the conventional one for δ measurements. It is provided with two inlet system (dual), one for unknown sample and the other, usually CO₂ from tank, calibrated against to well-known PDB carbonate. Both gases introduced into a small variable volume, to equalize the pressure, is alternatively analyzed for 10 or more cycles established previously. The stability of the equipment, reliability and precision of the results were routinely checked using also 40 µg (equivalent to ca. 9x10⁻³ cc of generated CO₂ at STP conditions) of NBS 19 carbonate standard (+1.95 for $\delta^{13}\text{C}$ and -2.20 for $\delta^{18}\text{O}$ relative to PDB). The errors were usually less than 0.1 ‰.

⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, C and O results

30 selected samples of the studied profile by Rey et al. (2004) were analysed for ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$, from which results are presented in Table 1 and plot in the diagram in Fig. 4. The samples comprised 21 limestones, 6 marlstones, 1 carbonate siliceous bed (54% of CaCO₃, Rey et al. 2004), 1 phosphatic carbonate rock and 1 phosphate rock.

INSERT FIGURE 4

The obtained ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios in the range between 0.707653 and 0.707928 with an average error (SD) of 0.000081 revealed higher than expected of approximately 0.70745 for Santonian marine Sr (McArthur et al., 2012) as described Rey et al. (2004). The 4 limestones collected at 21.59m, 3.17m, 1.57m and 0.75m present high radiogenic ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios. From 5 collected marlstones, 3 samples contain high radiogenic Sr, ranging from 0.707803 to 0.709266. The siliceous bed

and the P-rich carbonate rock have also anomalous values of 0.7079160 and 0.7079266, respectively. The other set of 18 samples contains $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values from 0.707689 (base carbonate) to 0.707819 (top carbonate) that fit very well in the proposed Sr-Sr curve of McArthur et al. (2012).

Our $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ measurements performed on 21 limestones, 6 marlstones, 2 P-rich carbonate rocks and 1 siliceous bed are listed in Table 1 together with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data for correlations. In this particular, the C and O data do not show any correlation, either with Sr ratios. Notwithstanding, these results and respective plots (Fig.4) versus depth permit to distinguish two groups of limestones: one (18 limestones, 5 marlstones and 1 P-carbonate rock) exhibiting more homogeneous values with average values for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of $-2.5 (\pm 1.0)$ and $-10.0 (\pm 1.5)$, respectively, and another group of 6 samples (bolded number in Table 1, 1 siliceous bed at 8,79 m and limestones at 0.00m, 2.32m, 4.23 m, 18.39m) with lower values for $\delta^{13}\text{C}$ from -5.32 to -13.96 and higher values for $\delta^{18}\text{O}$ from -3.76 to -6.59. The second group is interspersed among the first group in the profile (Fig. 4).

Discussion

Sr isotope data of the San Miguel River section applied to SIS

The precise and reliable ratios of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtained from carbonate rocks and CaCO_3 rich fossil/microfossils (as foraminifers, belemnites, etc.) are a valuable tool to establish ages and high resolution stratigraphy, mainly in those deposits formed in marine environment from Cretaceous to Recent.

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios data from the San Miguel River section can be grouped in two populations: (i) one with ratios of higher values (in red in Fig. 5a), (ii) and those ratios which fit on the Sr curve which was based in the data proposed by McArthur

(2012) for the period less than 100 Ma (in blue in Fig. 5a). The results with numerical data that do not fit to proposed curve (red in the Fig. 5a) have apparent ages close to 30 Ma after the Sr data of McArthur et al. (2012). These data were discarded once the ratios were probable affected by strong influx of Sr from the continent. These higher radiogenic Sr data (compared to the first group) with Cenozoic apparent ages were excluded and cannot be used for SIS study. With regards to discordant ages is important to observe that during interval time involving Turonian and Maastrichtian stages (90 Ma to 66 Ma) the Sr curve is well defined by increasing of Sr ratio at systematic rate from 0.70283 (90 Ma) to 0.7078 (66 Ma). Any anomalous and higher ratio may result in discordant and younger ages as has occurred in the present study.

INSERT FIGURE 5

Regarding the fitted values on the Sr curve (Fig. 5b) there is some conflicting information. For the assumed age as Santonian which is based on occurrence of *Dicarinella asymetrica* at the base of La Luna Formation (Rey et al., 2004) the expected ratios should be lower and in a narrower range of 0.707415 and 0.707470, whereas the top is estimated to be Campanian (~75 Ma = 0.70762 after McArthur et al., 2012), as discussed by Cooney and Lorente (2009). However, our obtained Sr ratios revealed higher than expected of approximately 0.707415-0.707620 for Santonian-Middle Campanian marine Sr (86.3±0.2 Ma to 75 Ma, Cohen et al., 2013), ranging from 0.707689 (base) to 0.707819 (top). The estimated age based on these $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data are from 75.15 Ma to 66.8 Ma (Fig. 5b), which they fall in the Middle to Upper Campanian age (75.15 Ma to 72.1 ±0.2 Ma) and Maastrichtian (72.1 ±0.2 Ma to 66 Ma), after International Chronostratigraphic Chart 2013, Cohen et al, 2013).

The foraminifera are well distributed in the marine sediments and are a powerful biostratigraphic tool for global studies. The time scale in the Middle to late

Cretaceous is calibrated by use of planktonic foraminifera biozones (e.g., Silva & Verga, 2004). The appearance of *Dicarinella asymetrica* in the carbonate rocks is very well dated worldwide, define the *Dicarinella asymetrica*. Total Range Zone, and corresponds to Middle to Late Santonian, eg.: Premoli Silva and Verga (2004) and Sari (2006) and references therein.

The estimated reference Sr age of 75.15 Ma to 66.8 Ma correspond Middle to Upper Campanian to Maastrichtian stages which are younger as the Santonian age presented by Rey et al (2004) based on the presence of the *Dicarinella asymetrica* at bottom of San Miguel River section. Indeed the obtained ratios are in a critical range but could not be explained in terms of analytical precision and accuracy of results. The most probable hypothesis is that the obtained marine Sr ratios were affected by terrigenous Sr from river influx to the basin, primordially during regressive episodes. Once the studied samples were bulk limestones the contribution of extraneous Sr of higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios from old terrains should be very reasonable for La Luna limestones.

An insight can be derived from recent studies in Black Sea limestones by Major et al. (2006) and also in his precursor, the Eastern Parathethys, by Vasiliev et al. (2010). In both examples the expected Sr ratios are lower than expected of 0.709175 for Black Sea limestones, or ca. 0.7090 for Mio-Pliocene limestones of Eastern Parathethys. The main reason and very plausible is that the Sr ratios carried by 4 main rivers to Black Sea present an average value significantly lower of 0.708792. The Eastern Parathethys was also affected in a same way according to the conclusions by the above authors. The SIS ages are only apparent, but the ages in the Black Sea limestones are reliable and controlled by ^{14}C data. Other important conclusions in work by Vasiliev et al (2010) are concerned to contamination and

parallel determinations performed in ostracods and mollusc shells. The diagenesis showed that not affected the Sr isotopic composition but not all contamination could be removed. On the other hand, the ostracods and molluscs revealed $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios which are in good agreement with the expected for Mio-Pliocene ocean water (0.7089-0.7090).

In our study we have no way to know the Sr ratios for the possible rivers which has contributed with continental Sr, but the present knowledge of the area is suggestive that the possible isotope ratio of Sr carried by rivers could be higher than the present marine Sr. Some value close to 0.712 or higher as 0.722 (Veiser and Compston, 1974) is suggested because the present rivers like Orinoco and San Miguel in Venezuela are carrying Sr from old terrains of Aroense Cycle (Archean), Imataca Complex or younger represented, for example, by Parguaza granite (1.55Ga). In the present study, the higher ratios observed after a level of 6.55 meters could be assigned to this influence of continental Sr with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios higher than prevalent in Santonian Sr Sea. After initial ingression, the first transgression is suggested by carbonates deposited at levels between ca. 6.55 and 9.7 meters. By analogy could be occurred temporally lack of marine connection as is recorded clearly in the Black Sea during the short period of ca. 12500 and 9400 years ago (Major et al., 2006). But in our case, on the contrary, the ratio increased instead of decreasing as proposed above, since the obtained $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios are higher than expected (see Fig. 5b and the above explanation).

A second alternative to explain higher values of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios obtained in the San Miguel River section could be explained by the diagenetic processes that increase (eg. McArthur et al., 1994) or decrease $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (eg. Grcke et al., 2007) as those values determined for Sr references curve (McArthur et al., 2012). In

our case, the obtained fitted ratios (Fig. 5b) are higher than those values for the Santonian age. However, one of the criteria to distinguish the presence of diagenetic process to lead the modification of isotope Sr values is the behaviour of the Sr, C and O isotopes, which affected the three isotopes. However, there is not any correlation between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{13}\text{C}$ or $\delta^{18}\text{O}$ values.

Stable isotopes (C and O) and OAE3 event

The isotopic ratios of light elements as H, N, C, O and S are expressed since 1950 years as difference per mil ($\delta\text{‰}$) according to the following formula:

$$\delta X\text{‰} = [(R_{\text{SAMPLE}} / R_{\text{STANDARD}}) - 1] \times 10^3$$

Where X represents the isotope of interest and R represents the ratio of the isotope of interest and its natural form (i.e. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$). The R_S ratios of heavier isotopes versus lighter isotopes are compared against international standards (R_{STD}) which were established and available at NIST or IAEA. With respect to C and O, one of first standards was the calcium carbonate from belemnites of Pee Dee Formation (known as PDB) at South Carolina. Until present days the secondary standards as NBS-19 or Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) are calibrated against this original reference sample used by Craig (1957). Indeed, in practice is used a calibrated CO_2 stored in cylinders and can be supplied by the manufacturer of the mass spectrometer (MS). Using this notation, the $\delta X\text{‰}$ values can be positive or negative. When is positive on says that is: “heavier” than PDB, or “lighter” when negative.

Our $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ measurements performed on selected 21 limestones, 6 marlstones and 3 P- and Si-rich sedimentary rocks are listed in Table 1 together with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data for correlations. In this particular, the C and O data no show any correlation, either with Sr ratios or anomalous calculated ages (Fig. 4).

Notwithstanding, these results and respective plots (Fig. 4) versus profile depth (m) permit to distinguish two groups of limestones: one exhibiting more homogeneous values with average values for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of $-2.5 (\pm 1.0)$ and $-10.0 (\pm 1.5)$, respectively, and another group of 6 samples (bolded number in Table 1) in higher range and interspersed among the other 21 limestones in the profile.

Rey et al. (2004) based on the TOC and $V/(V+Ni)$ ratios suggested that the La Luna Formation, in the San Miguel River section, represents the Coniacian–Santonian anoxic event (OAE3). The anoxic event (OAE3) (eg: Jenkyns, 1980, Arthur et al., 1990) should be composed by short term events a period of ca. 6 Ma, from 89.3 to 83.5 Ma (Ogg et al., 2004). In order to qualify an OAE (ocean anoxic event) we need to identify (1) widespread presence of organic-rich strata, (2) supra-regional correlation of the strata, (3) and a significant carbon isotope excursion (Wagreich, 2012). However, the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ plots (Fig. 4 and 6) of the studied section suggest that the most of the time was marked by regular and stable environmental conditions (inter-tropical climate) for carbonate deposition. The analysed limestones and marlstones of the San Miguel Section main group presents average values for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of $-2.5 (\pm 1.0)$ and $-10.0 (\pm 1.5)$ (Table 1, Fig. 6).

The consistent negative $\delta^{13}\text{C}$ in the studied section of the La Luna Formation does not yield a significant positive carbon isotope excursion, so it could not be used to define the duration of oceanic anoxic events. Indeed, Wagreich (2012, and references therein) point out that during the Coniacian-Santonian events, the period of the OAE3, there are just few places with minor carbon isotope positive events as in the English Chalk, Contessa and Tibet sections (Jenkyns et al., 1994, Jarvis et al., 2006, Wendler et al., 2006). The other sections, as many from Equatorial Atlantic, Caribbean and Maracaibo Basin, contain usually only small positive carbon isotope

excursions (<0.5%) by Waple (2012). The obtained negative $\delta^{13}\text{C}$ (-2.5 ± 1.0) obtained in this study support the idea that the anoxic event (OAE3) do not have a supra-regional correlation of strata as occurs with the Early Cretaceous OE1 and Middle Cretaceous AOE2. The low negative $\delta^{13}\text{C}$ (-2.5 ± 1.0) in the carbonate rocks from the San Miguel Section is thus related to high organic production in a regional scale. Indeed, the world-class source rock of the Maracaibo Basin is the La Luna Formation that contains estimated recoverable oil reserves of more the 44 billion bbl. (Escalona & Mann, 2006) was deposited on shelf-to-slope marine environment under anoxic conditions. The presence of thick black shale as source rock in the Maracaibo Basin in semi-restricted basin as suggested by Friedrich & Erbacher (2006) for Demarara Rise (ODP Leg 207, western tropical Atlantic) is result of preservation of organic matter on the sea floor. Restricted areal distribution of organic carbon burial in the low-to mid-latitude may explain the minor positive and even low negative values in semi-restricted basin or marginal sea, and it is only ca. 1/5 of the carbon burial suggested for the global OAE 2 (Waple, 2012).

INSERT FIGURE 6

The second group $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ is represented by 6 samples with values from -5.84 to -13.87 and -3.76 to -6.59, respectively. $\delta^{13}\text{C}$ values would correspond, in this case, to regressive events (Arthur and Schlanger, 1979; Jenkins, 1980; Fisher and Arthur, 2002; Shole and Arthur 2007, among others) which are in a range between -5.32 and -13.96 in the present study. There exist several possible mechanisms which can promote the $\delta^{13}\text{C}$ negative excursions such as: intrusion of a big igneous provinces increasing atmospheric pCO_2 and hence the flux of oceanic nutrients, rate of $\delta^{12}\text{C}$ recycling and richer nutrients intermediate waters linked to changes in oceanic productivity (Menegatti et al., 1998; Larson & Erba 1999; Erba &

Tremolada 2004; Weisert & Erba, 2004) or to gas dissociation processes delivering methane in continental margin terrains (Jahren et al., 2001; Berner & Kothavala, 2001). In our case, because of cyclic character of La Luna sedimentation and according to Jarvis (2002) who studied a Campanian basin in northern Africa, there is a possibility that the negative $\delta^{13}\text{C}$ incursions could be linked to a reworking of an organic matter during regression phases or fast dropping of sea level. Apparently there is no such correlation with Sr isotopic data which permitted to infer the various incursions. Independent of mechanisms which has actuated, the cyclicity and short time episodes are the main features.

Particularly, the higher $\delta^{18}\text{O}$ values of the second group ranging from -3.76 to -6.59 could be associated to a cooling-trend in global climate which increased wind strength and upwelling during Santonian. In line with this hypothesis we would conjecture a similar episode H1 of Knuts et al. (2002) attributed to an influx of cooler water of ice melting which cooled deep water. However, such hypothesis has to be conciliated with the lighter $\delta^{13}\text{C}$ values which point up for a faunal change (benthic for planktonic species) and also to regressive phase instead of transgressive one of deeper water. It is required complementary studies or search for more plausible mechanism.

In Fig. 6, there are integrated the stratigraphic column of studied section, planktonic foraminifera occurrence (%), productivity indicators (PO_4 and SiO_2) $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ ratio and TOC (%) by Rey et al., (2004) and $\delta^{13}\text{C}$ (‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (‰) this work. The TOC values show patterns at the scale of ten centimeters reproducing the repeated alternation of carbonate-poor and clay and organic matter-rich hemicycle and carbonate-rich foraminifera and carbonate mud-rich hemicycle (Rey et al., 2004). The lower section (transgressive tract sequence, TT) contains higher % of planktonic

foraminifera, higher contribution of SiO₂ and higher TOC values, as the presence of *Dicarinella assymetrica* and *Marginotrunca*. Towards to Highstand Tract Sequence (HD) there an decrease of planktonic foraminifera, TOC and V/(V+Ni) ratio. Towards the HD show an upward decrease in marlstones and an increase in marly limestones and limestones, and PO₄ dominate as productivity indicator. The δ¹³C (‰) and δ¹⁸O (‰) are more constant in the lower section (TT and MF) with values of -2.5 (±1.0) and -10.0 (±1.5). In HD sequence there more frequent the occurrence of the δ¹³C (‰) and δ¹⁸O (‰) values of the second group, ranging from -5.84 to -13.87 and -3.76 to -6.59, respectively. In this case, five samples of this group contain as direct correlation with TOC (%) values, where the more negative values for δ¹³C and higher δ¹⁸O correspond to lower TOC values (see green strip in the Fig. 6). We could interpret more negative value of δ¹³C e lesser negative value of δ¹⁸O as result of cooling water or cooling trend climate, especially to the top of the studied section as already suggested by (Petrizzo, 2002, Rey et al., 2004).

Conclusions

The La Luna Formation was deposited under anoxic/dysoxic conditions and with a good preservation of organic matter from Conocian to Campanian. Its sedimentation in a passive margin with irregular relief occurred as marginal basin connected to Equatorial Atlantic Ocean and restricted bathymetrically by Santa Marta and Santander Massifs, Paraguaná Block and Merida Andes. The obtained estimated Sr curve age yielded younger than the depositional Santonian-Campanian (?) age of the La Luna Fm. In the San Miguel section, this is interpreted to be associated with restricted basin with regular influence of continental influx that yielded higher ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios as expected for the depositional age.

The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ results are revealing fairly stability in environmental conditions. The pattern is typical for tropical epicontinental sea and the main $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values are $-2.5 (\pm 1.0)$ and $-10.0 (\pm 1.5)$. These $\delta^{13}\text{C}$ values around -2.5 do not fit with the significant carbon isotope excursion as expected for the oceanic anoxic event (OAE) and support the work hypothesis that Coniacian–Santonian anoxic event (denominate as OAE3) is not a global as many researchers argued for the anoxic sequences in the Caribbean, Maracaibo and Equatorial Atlantic. It is regional anoxic event with restricted areal distribution of organic carbon burial in the low-to mid-latitude (eg: Wagreich, 2012).

In the whole studied section 6 results escaped from this pattern. The negative $\delta^{13}\text{C}$ incursions up to -13.9‰ or toward positive values for $\delta^{18}\text{O}$ (up to -3.8‰) suggesting cooler temperature, which are more often in the upper section of the La Luna Fm. Could be associated to the cyclicity and to global climate changes occurred during the late Santonian and Campanian. Further studies involving, for example, direct loading of single specimens of well-preserved foraminifera shells could support our inferences based in isotopic results performed in bulk limestones.

Aknowledgements

The samples of the present work were collected by one of authors (O. Rey) thanks to a fieldwork financed by CIED-UCV (Venezuela). Sincere thanks to G. Raup de Castro to have performed the chemical works at LGI/UFRGS and also to LGI/UFPa personnel who performed C and O isotope determinations.

References

- Alberdi-Genolet, M., Tocco, R., 1999, Trace metals and organic geochemistry of the Machiques Member (Albian-Aptian) and La Luna Formation (Cenomanian-Campanian), Venezuela: *Chemical Geology*, v. 160, p. 19-38.
- Arthur, M.A., and Fischer, A.G., 1977. Upper Cretaceous–Paleocene magnetic stratigraphy at Gubbio, Italy I. Lithostratigraphy and sedimentology. *Geological Society of America Bulletin*, v. 88, n. 3, p. 367-371.
- Arthur, M.A., and Schlanger, S.O., 1979. Cretaceous “oceanic anoxic events” as casual factors in development of reef-reservoired giant oil fields. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 63, 870–885.
- Arthur, M.A., Brumsack, H.J., Jenkyns, H.C., schlanger, S.O., 1990. Stratigraphy, geochemistry and paleoceanography of organic carbon-rich Cretaceous sequences. In: Ginsburg, R.N., Beaudoin, B. (Eds.), *Cretaceous Resources, Events, and Rhythms*. Kluwer Acad. Publ., Netherlands, p. 75–119.
- Audemard, F., 1991. Tectonics of western Venezuela. Ph.D. Thesis, Rice University (Houston). 245 p.
- Bailey, T.R., Mcarthur, J. M., Prince, H., Thirwall, M.F., 2000. Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: whole rock analysis. *Chemical Geology* 167, 313-319.
- Berner, R.A., Kothavala, Z., 2001. GEOCARB III: A revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, 301 v.2, p. 182-204.
- Craig, H., 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, 12:133-149.
- Cohen, K.M., Finney, S., Gibbard, P.L., 2013. International Chronostratigraphic Chart. 2013. <http://www.stratigraphy.org/ICSChart/ChronostratChart2013-01.pdf>
- Cooney, P.M., Lorente, M. A., 2009. A structuring event of Campanian age in western Venezuela, interpreted from seismic and palaeontological data. In: JAMES, K. H., LORENTE, M. A. & PINDELL, J. L. (eds) *The Origin and Evolution of the Caribbean Plate*. Geological Society, London, Special Publications, 328, 687–703.
- Dash, E.J., and Campbell, K.S.W., 1970 Strontium-isotope evidence for marine or freshwater origin of fossil Dipnoans and Arthrodiros *Nature* v. 227, p. 1159.
- DePaolo, D. J., and Ingram, B., 1985. High-resolution stratigraphy with strontium isotopes. *Science*, v. 227, p. 938-941.
- De Romero, L. M. and Galea-Alvarez, F. A., 1995. Campanian Bolivinoidea and microfossils from the La Luna Formation, western Venezuela. *Marine Micropaleontology*, 26, 385–404.

- Epstein, S., Bushsbaum, R., Lowestam, H.A., Urey, H.C., 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 64, 1315-1326.
- Erba, E., and Tremolada, F., 2004. Nannofossil carbonate fluxes during the Early Cretaceous: Phytoplankton response to nutrification episodes, atmospheric CO₂, and anoxia. *Paleoceanography*, 19(1).
- Erlich, R.N., Palmer-Koleman, S.E., Lorente, M.A., 1999a. Geochemical characterization of oceanographic and climatic changes recorded in upper Albian to lower Maastrichtian strata, western Venezuela: *Cretaceous Research*, v. 20, p. 547–581.
- Erlich, R.N., Macsotay, O., Nederbragt, A.J., Lorente, M.A., 1999b. *Palaeoceanography, palaeoecology, and depositional environments of Upper Cretaceous rocks of western Venezuela: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 153, p. 203–238.
- Erlich, R.N., Macsotay, O., Nederbragt, A.J., Lorente, M.A., 2000. Birth and death of the Late Cretaceous “La Luna Sea”, and origin of the Tres Esquinas phosphorites: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 13, p. 21–45.
- Escalona, A., and Mann, P., 2006. An overview of the petroleum system of Maracaibo Basin. *AAPG Bulletin*, 90(4): 657-678.
- Fisher, C.G., Arthur, M.A., 2002. Water mass characteristics in the Cenomanian US Western Interior seaway as indicated by stable isotopes of calcareous organisms. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 188, n. 3, p. 189-213.
- Ford, A., and Houbolt, J.J.H.C., 1963. *Las Microfacies del Cretaceo de Venezuela Occidental*. E. J. Brill, Leiden.
- Friedrich, O., Erbacher, J., Mutterlose, J., 2006. Paleoenvironmental changes across the Cenomanian/Turonian boundary event (oceanic anoxic event 2) as indicated by benthic foraminifera from the Demerara Rise (ODP Leg 207). *Revue de micropaléontologie*, 49(3), 121-139.
- Fritz, P. and Poplawski, S., 1974. ¹⁸O and ¹³C in the shells of freshwater molluscs and their environments. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 24, n. 1, p. 91-98.
- Garner, A.H., 1926, Suggested nomenclatural and correlation on the geological formations in Venezuela: American Institute of Mining and Metallurgy Engineers, Transactions, Petroleum Development and Technology in 1925, p. 677–684.
- González De Juana, C., Iturralde, J.M., Picard, X., 1980. *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas*. Ediciones Foninves, (Caracas): 1031 p.
- Gouldey, J.C., Saltzman, M.R., Young, S.A., Kaljo, D., 2010. Strontium and carbon isotope stratigraphy of the Llandovery (Early Silurian): Implications for tectonics and weathering. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 296(3), 264-275.

- Gröcke, D. R., Hesselbo, S. P., Findlay, D., 2007. Atypical diagenetic effects on strontium-isotope composition of Early Jurassic belemnites, Queen Charlotte Islands, British Columbia, Canada. *Can. J. Earth Sci.*, 44, p. 181-197.
- Hedberg, H.D., 1931. Cretaceous limestone as petroleum source rock in northwestern Venezuela. *AAPG Bulletin*, v. 15, n. 3, p. 229-246.
- Hedberg, H.D., and Sass, L.C., 1937. Synopsis of the geologic formations of the western part of the Maracaibo Basin, Venezuela: *Boletín de Geología y Minería (Venezuela)*, Tomo I, p. 72–112.
- Jahren, A.H., Arens, N.C., Sarmiento, G., Guerrero, J., Amundson, R., 2001. Terrestrial record of methane hydrate dissociation in the Early Cretaceous. *Geology*, 29(2), 159-162.
- Jarvis, I., Mabrouk, A., Moody, R. T., de Cabrera, S., 2002. Late Cretaceous (Campanian) carbon isotope events, sea-level change and correlation of the Tethyan and Boreal realms. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 188(3), 215-248.
- Jenkyns, H.C., 1980, Cretaceous anoxic events: from continents to oceans: *Journal of the Geological Society of London*, v. 137, p. 171–188.
- Jenkyns, H.C., 1988. The early Toarcian (Jurassic) anoxic event: stratigraphic, sedimentary, and geochemical evidence. *American Journal of Science*, 288, 101–151.
- Jenkyns, H.C. and Clayton, C. J., 1997. Lower Jurassic epicontinental carbonates and mudstones from England and Wales: chemostratigraphic signals and the early Toarcian anoxic event: *Sedimentology*, v. 44, p. 687–706.
- Jenkyns, H.C., Gale, A.S., Corfield, R.M., 1999. Carbon- and oxygen-isotope stratigraphy of the English Chalk and Italian Scaglia and its palaeoclimatic significance. *Geological Magazine*, 131, 1–34.
- Jones, C.E., Jenkyns, H.C., Hesselblo, S.P., 1994. Strontium isotopes in Early Jurassic seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58,1285-1301.
- Jones, C.F. and Jenkyns, H.C., 2001. Seawater Strontium Isotopes, Oceanic Anoxic Events, and Seafloor Hydrothermal Activity in the Jurassic and Cretaceous. *American Journal of Science*, Vol.301, 112-149
- Kawashita, K., 1996. Rochas Carbonáticas Neoproterozóicas da América do Sul: Idades e Inferências Químioestratigráficas. Tese Livre-Docência – IG/USP. São Paulo.
- Kerr, A.C., 2005. “Oceanic LIPs: The Kiss of Death”. *Elements*, v.1, pp.289-292.
- Keith, M.L.; Anderson, G.M.; Eichler, R., 1964. Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh-water environments. *Geochimica et cosmochimica acta*, v. 28, n. 10, p. 1757-1786.

- Koutsoukos, E.A. and Hart, M.B., 1991. Cretaceous foraminiferal morphogroup distribution patterns, palaeocommunities and trophic structures: a case study from the Sergipe Basin, Brazil. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 81(3), 221-246.
- Knutz, P.C., Hall, I.R., Zahn, R., Rasmussen, T.L., Kuijpers, A., Moros, M., Shackleton, N.J., 2002. Multidecadal ocean variability and NW European ice sheet surges during the last deglaciation. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 22, 523-526.
- Larson, R.L., and Erba, E., 1999. Onset of the Mid-Cretaceous greenhouse in the Barremian-Aptian: igneous events and the biological, sedimentary, and geochemical responses. *Paleoceanography*, v.14, p. 663-678, 1999.
- Lorente, M. A., Rull, V., Ruiz, M., Duran, I., Truskowski, I., Di Giacomo, E., 1997. Nuevos aportes para la datacion de los principales eventos tectônicos y unidades litoestratigraficas de la Cuenca de Maracaibo, Venezuela Occidental. *Boletin Ministerio de Energia y Minas. Direccion General Sectorial de Minas y Geologia*, XVIII, 33–50.
- Lugo, J. and Mann, P., 1995. Jurassic–Eocene Tectonic Evolution of the Maracaibo Basin, Venezuela In: Tankhurst, A. J., Suarez, R. & Welsink, H. J. (eds) *Petroleum Basins of South America*. American Association of Petroleum Geologists, *Memoirs*, 62, 699–725.
- Machado, M.C., Kawashita, K., Chemale Jr., F., Valeriano C.M., Toledo F.A., De Castro, G.R., 2013. The role of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value on SRM-987 and modern sea Sr applied to strontium isotope stratigraphy (SIS) and an easier approach to get precise data in foraminifera. In *Anais da Academia Brasileira de Ciências* (submitted).
- Mcarthur, J.M., Kennedy, W.J., Chen, M., Thirlwall, M. F., Gale, A.S., 1994. Strontium isotope stratigraphy for the Late Cretaceous: Direct numerical age calibration of the Sr-isotope curve for the U.S. Western Interior Seaway: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 108, p. 95–119.
- Mcarthur, J.M., Kennedy, W.J., Gale, A. S., Thirlwall, M. F., Chen, M., Burnett, J. A., Hancock, J.M., 1992. Strontium-isotope stratigraphy in the Late Cretaceous: Intercontinental correlation of the Campanian/Maastrichtian boundary: *Terra Nova*, v. 4, p. 385–393.
- Mcarthur, J.M.; Howarth, R.J.; Shields, G.A., 2012. Strontium isotope stratigraphy. *The Geologic Time Scale 2012 2-Volume Set*, p. 127.
- Major, C.O., Goldstein, S. L., Ryan, W. B., Lericolais, G., Piotrowski, A. M., Hajdas, I., 2006. The co-evolution of Black Sea level and composition through the last deglaciation and its paleoclimatic significance. *Quaternary Science Reviews*, 25(17), 2031-2047.

- Menegatti, A.P., Weissert, H., Brown, R.S., Tyson, R.V., Farrimond, P., Strasser, A., Caron, M., 1998. High-resolution $\delta^{13}\text{C}$ stratigraphy through the early Aptian “Livello Selli” of the Alpine Tethys: *Paleoceanography*, v. 13, p. 530–545.
- Nadin P.A., Kuszniir, N.J., Cheadle, M. J., 1997. “Early Tertiary plume uplift of the North Sea and Faeroe-Shetland Basins”. *Earth and Planetary Science Letters*, v.148, p.109-127.
- Parnaud, F., Gou, Y., Pascual, J.C., Truskowski, I., Gallango, O., Passalacqua, H., 1995. “Petroleum geology of the central part of the eastern Venezuelan Basin”. In: *Petroleum Basins of South America*. AAPG, Memoir 62, p. 741–756.
- Parra, M., Moscardelli, L.G., Lorente, M.A., 2003. Late Cretaceous anoxia and lateral microfacies changes in the Tres Esquinas Member, La Luna Formation, western Venezuela: *PALAIOS*, v. 18, p. 321–333.
- Perez-Infante, J., Farramond, P., Furrer, M., 1996. Global and local controls influencing the deposition of the La Luna Formation (Cenomanian–Campanian), western Venezuela: *Chemical Geology*, v. 130, p. 271–288.
- Petrizzo, M.R., 2002. Palaeoceanographic and palaeoclimatic inferences from Late Cretaceous planktonic foraminiferal assemblages from the Exmouth Plateau (ODP Sites 762 and 763, eastern Indian Ocean). *Marine Micropaleontology*, 45(2), 117-150.
- Premoli Silva, I., & Verga, D., 2004. Practical manual of Cretaceous planktonic foraminifera. *International school on planktonic foraminifera*, 3(0). Cretaceous, in Verga, D., and Rettori, R. (eds.), Universities of Perugia and Milan, Tipografia Pontefelcino, Perugia (Italy), 283 p.
- Rey, O., Simo, J.A., Lorente, M.A., 2004. A record of long- and short-term environmental and climatic change during OAE3: La Luna Formation, Late Cretaceous (Santonian-early Campanian), Venezuela, *Sediment. Geology*, v. 170, p. 85–105.
- Renz, O., 1959. Estratigrafia del Cretaceo en Venezuela occidental. *Boletín Geológico del Ministerio de Minas e Hidrocarburos Venezuela*, 5, 3–48.
- Sari, B., 2006. Upper Cretaceous planktonic foraminiferal biostratigraphy of the Bey Daglari autochthon in the Kokuteli area, Western Taurides, Turkey. *Journal of Foraminiferal Research*, 36(3), 241-261.
- Shackleton, N.J., 1967. Oxygen isotope analyses and Pleistocene temperatures re-assessed. *Nature*, v. 215, n. 5096, p. 15-17.
- Scholle, P.A., and Arthur, M.A., 1980. Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: potential stratigraphic and petroleum exploration tool. *AAPG Bulletin*, 64(1), 67-87
- Talukdar, S., Marcano, F., 1994. Petroleum systems of the Maracaibo Basin, Venezuela: in Magoon, L.B., and Dow, W.G., eds., *The Petroleum System—From*

- Source To Trap: American Association of Petroleum Geologists Memoir 60, p. 463–481.
- Vasiliev, I., Reichart, G.-J., Davies, G.R., Krijgsman, W., Stoica, M., 2010. Strontium isotope ratios of the Eastern Paratethys during the Mio–Pliocene transition; implications for interbasinal connectivity. *Earth and Planetary Science Letters* 292, 123–131.
- Weiser, J. and Compston, W., 1974. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of seawater during the Phanerozoic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 38, 1461-1484
- Wagreich, M., 2012. “OAE 3” – regional Atlantic organic carbon burial during the Coniacian–Santonian. *Clim. Past*, 8, 1447-1455. doi:10.5194/cp-8-1447-2012.
- Weissert, H. and Erba, E., 2004. Volcanism, CO₂ and palaeoclimate: a Late Jurassic–Early Cretaceous carbon and oxygen isotope record. *Journal of the Geological Society*, v. 161, n. 4, p. 695-702.

Table Caption

Table 1. Normalised $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ data of La Luna limestone in the San Miguel River section, Mérida State, Venezuela.

Figure Captions

Figure 1 a. Plate reconstruction for 86 Ma showing the areas with records of the OAE 3 as black shale sedimentation (large black circles) in the Atlantic and marginal basins and seaways (after Wagreich, 2012). **b.** Location of the Maracaibo basin and modern adjacent tectonic province (after Rey et al., 2004). The location 1 corresponds to the San Miguel River section studied in this work.

Figure 2. Stratigraphic chart for the Mesozoic in the Maracaibo Basin after Rey et al. (2004).

Figure 3. Stratigraphic column of La Luna Formation in the San Miguel section after Rey et al. (2004) with sample location (1 to 30). Note the scale in meters is from bottom (sample 1) to the top (sample 30) of the section.

Figure 4. Plot of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotope data versus depth (m) and simplified stratigraphic column of the San Miguel Section.

Figure 5 a. Sr-isotope evolution curve for carbonate rocks from the La Luna Formation (San Miguel section). **b.** $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios plotted in the secular variation curve proposed by McArthur (2012).

Figure 6. Stratigraphic column with data from Planktonic foraminifera (%), Productivity indicators (SiO_2 and PO_4), $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ ratio and TOC (wt%) (after Rey et al., 2004) and $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotope data (this work) versus depth (m). TT = Transgressive tract, MF = Maximum Flood interval, HD = Highstand tract (see text for explanation).

Figure 1

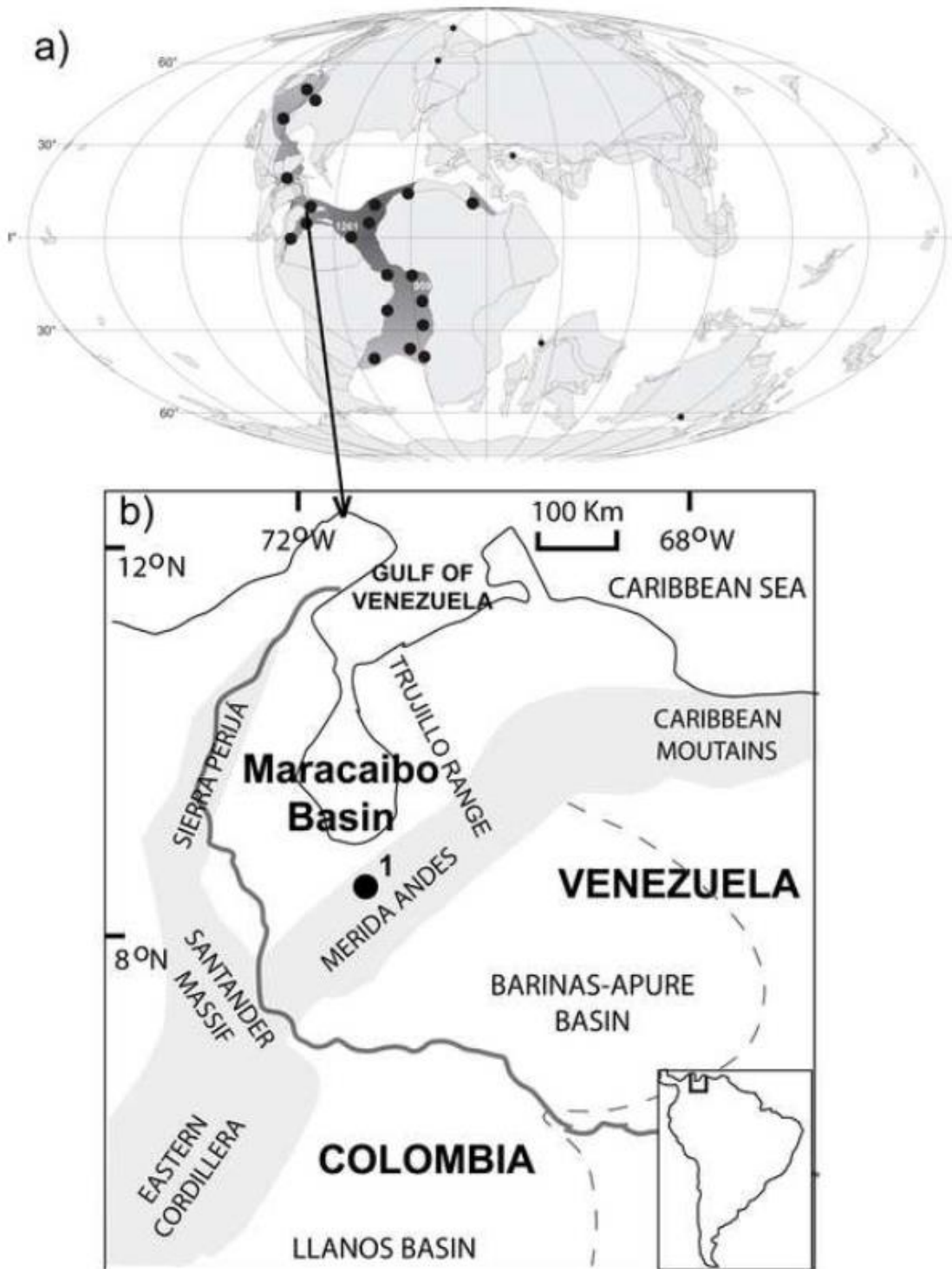


Figure 2

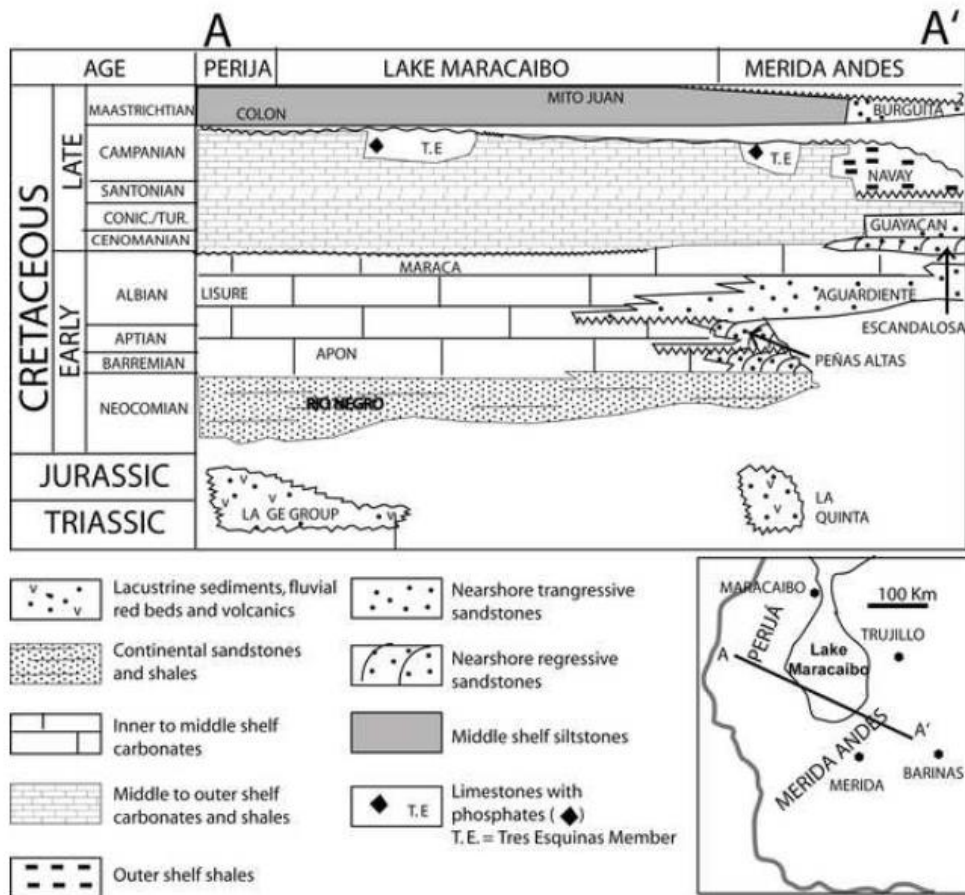


Figure 3

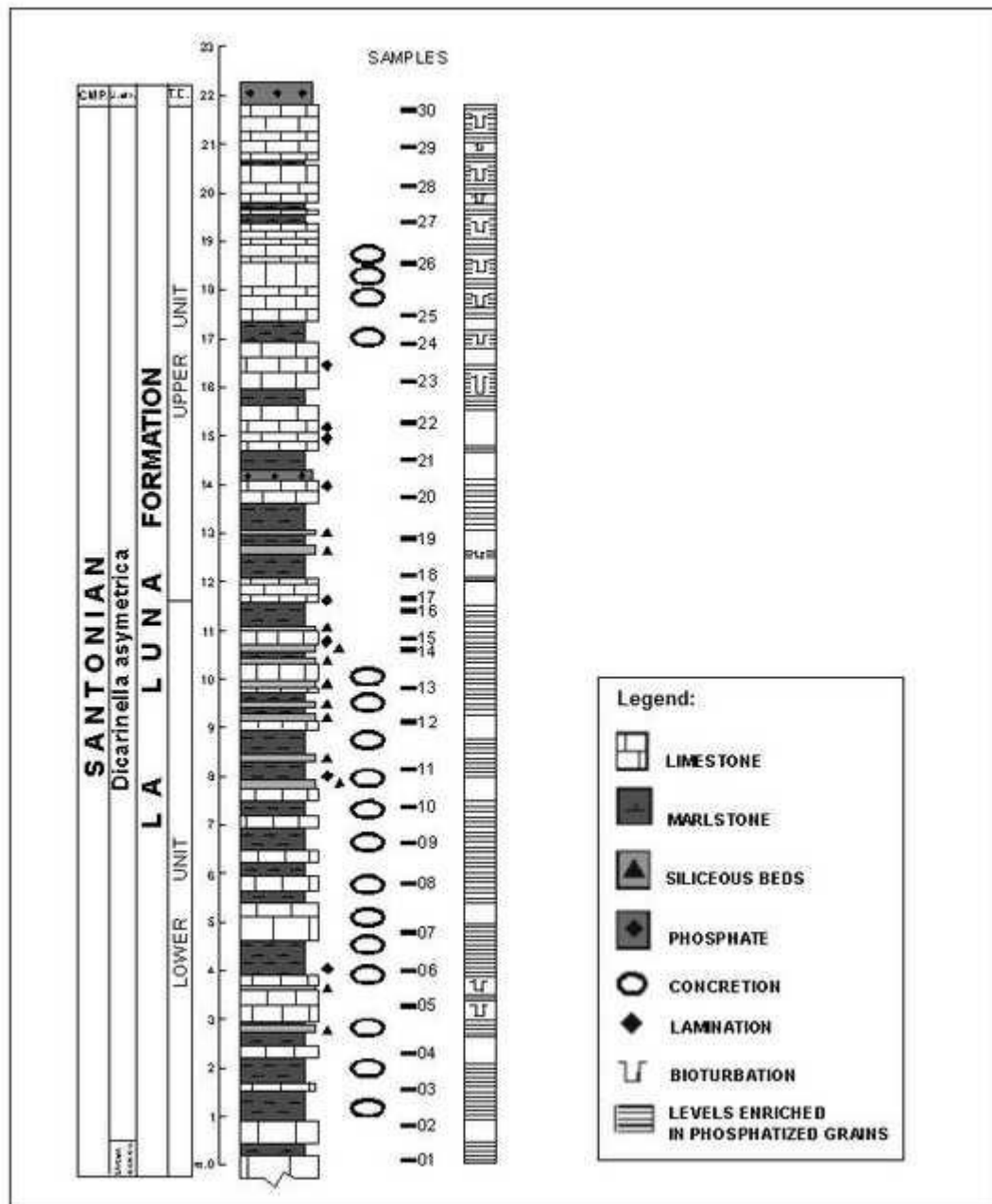


Figura 4

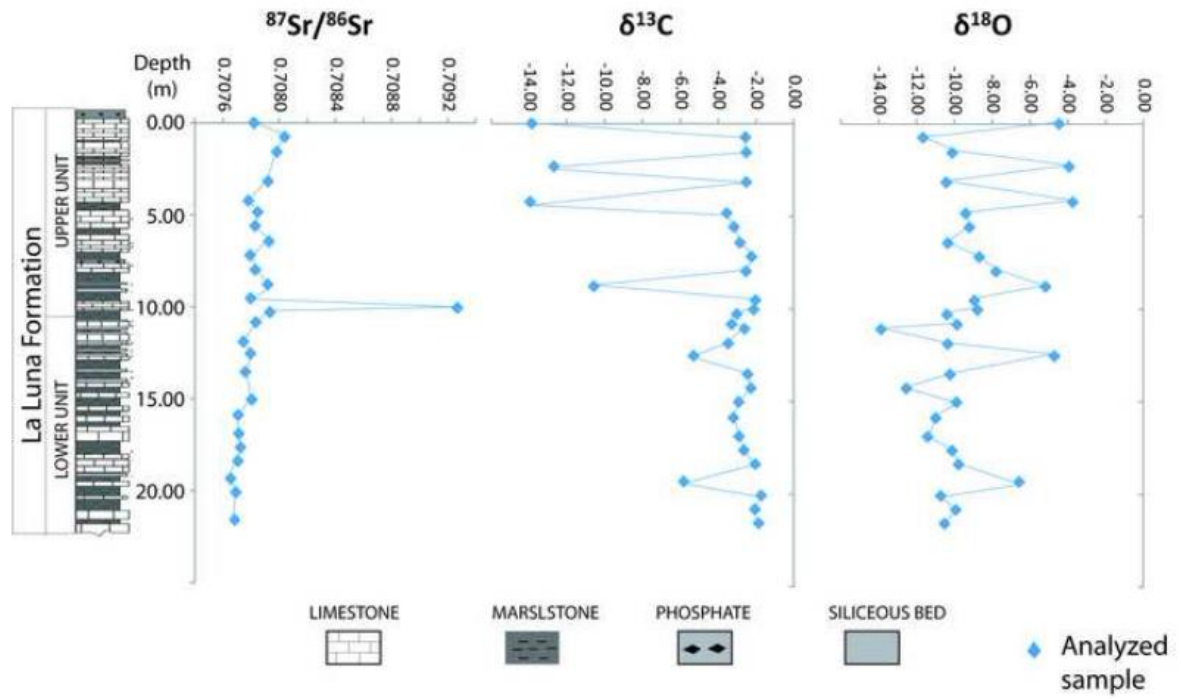


Figura 5a e b

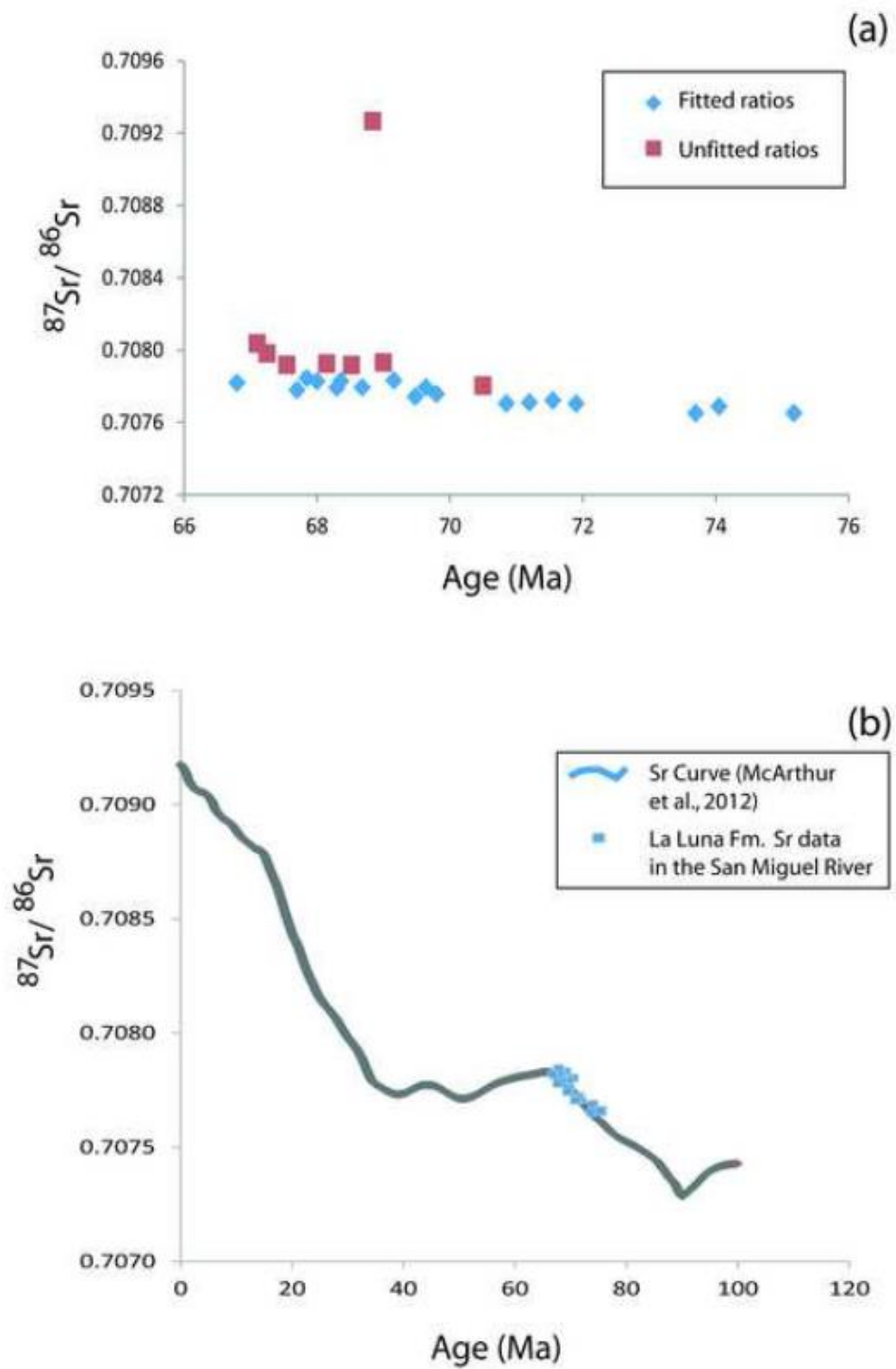


Figura 6

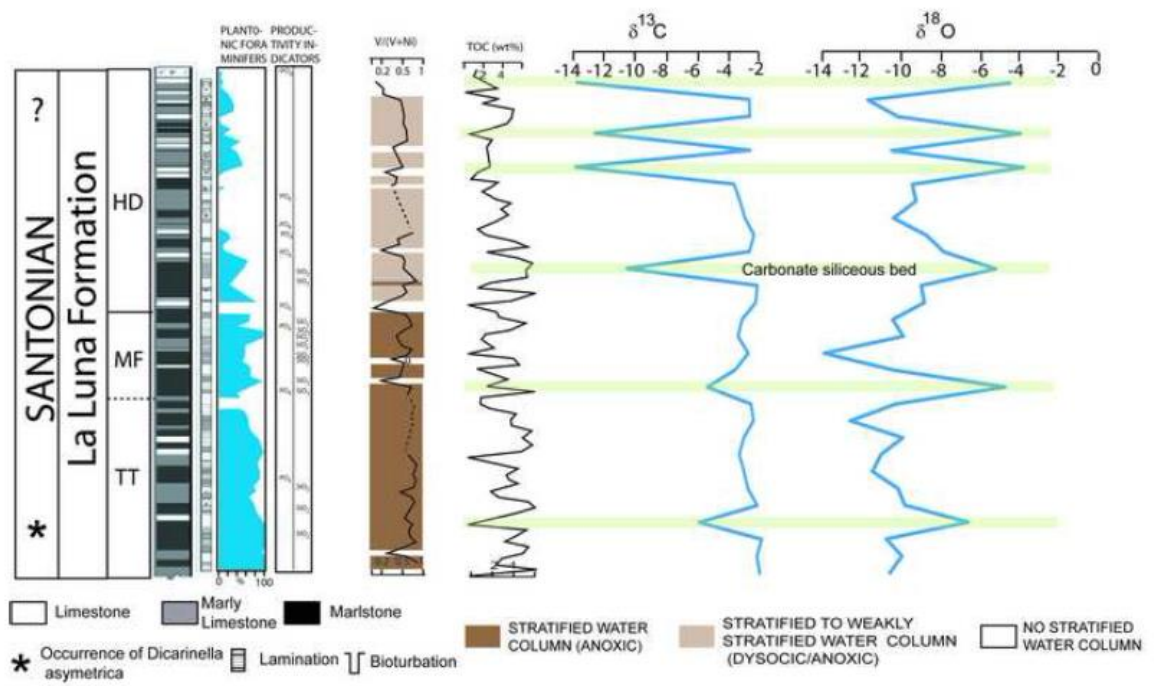


Table 1: Sr, C, and O Isotope data from samples of the San Miguel River section, Mérida state, Venezuela.
For location see profile on Figure 3.

Sample Name	Rock type	Depth (m) ^a	Estimated Age ^b	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr ^c	error ^d	δ ¹³ C ^e	δ ¹⁸ O ^e
La Luna Fm 001	Limestone	21.59	73.40	0.707659	2.0537E-05	-1.87	-10.54
La Luna Fm 002	Limestone	20.84	74.40	ND		-2.07	-9.94
La Luna Fm 003	Limestone	20.09	74.05	0.707689	5.6615E-06	-1.75	-10.73
La Luna Fm 004	Limestone	19.34	73.70	0.707651	1.4861E-05	-5.84	-6.59
La Luna Fm 005	Limestone	18.39	71.90	0.707704	7.7847E-06	-2.05	-9.79
La Luna Fm 006	Limestone	17.64	71.55	0.707722	7.0772E-06	-2.65	-10.14
La Luna Fm 007	Limestone	16.89	71.20	0.707711	6.3694E-06	-2.91	-11.42
La Luna Fm 008	Limestone	15.89	70.85	0.707705	8.4925E-06	-3.21	-11.00
La Luna Fm 009	Marlstone	15.04	70.50	0.707803	8.4936E-06	-2.93	-9.89
La Luna Fm 010	Limestone	14.29	70.15	ND		-2.29	-12.55
La Luna Fm 011	Phosphate Rock	13.54	69.80	0.707757	8.4931E-06	-2.45	-10.24
La Luna Fm 012	Limestone	12.54	69.64	0.707793	9.2013E-06	-5.32	-4.72
La Luna Fm 013	Limestone	11.89	69.48	0.707742	7.0774E-06	-3.49	-10.37
La Luna Fm 014	Marlstone	11.09	69.32	ND		-2.63	-13.88
La Luna Fm 015	Limestone	10.84	69.16	0.707832	1.2741E-05	-3.31	-9.87
La Luna Fm 016	Marlstone	10.29	69.00	0.707932	1.6282E-05	-3.03	-10.40
La Luna Fm 017	Marlstone	10.05	68.84	0.709266	3.4754E-05	-2.14	-8.79
La Luna Fm 018	Limestone	9.54	68.68	0.707794	8.4935E-06	-2.04	-8.96
La Luna Fm 019	Siliceous bed	8.79	68.52	0.707916	7.0792E-06	-10.59	-5.19
La Luna Fm 020	Marstone	7.98	68.36	0.707828	6.3705E-06	-2.55	-7.81
La Luna Fm 021	Marlstone	7.19	68.30	0.707791	7.0779E-06	-2.25	-8.70
La Luna Fm 022	Carbonate Rock	6.44	68.15	0.707926	7.0793E-06	-2.86	-10.36
La Luna Fm 023	Limestone	5.59	68.00	0.707827	7.7861E-06	-3.18	-9.22
La Luna Fm 024	Limestone	4.84	67.85	0.707845	7.7863E-06	-3.57	-9.41
La Luna Fm 025	Limestone	4.23	67.70	0.707779	7.0778E-06	-13.96	-3.76
La Luna Fm 026	Limestone	3.17	67.55	0.707919	7.7871E-06	-2.52	-10.44
La Luna Fm 027	Limestone	2.32	67.40	ND		-12.70	-3.94
La Luna Fm 028	Limestone	1.57	67.25	0.707981	1.6284E-05	-2.52	-10.13
La Luna Fm 029	Limestone	0.75	67.10	0.708038	7.0804E-06	-2.57	-11.67
La Luna Fm 030	Limestone	0.00	70.70	0.707733	2.4066E-05	-13.87	-4.48

^a Depth in meters from profile published by Rey et al. 2004, figure 3, pg 89

^b Estimated age based on the curve proposed by McArthur et al. (2012)

^c Red values correspond to samples with high radiogenic ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. N/D not determined

^d Error in 2 sigma

^e Bold number are from samples with lower values of ¹³C and higher values of ¹⁸O compared to the dominant group.

3ª PARTE

CAPÍTULO 6

CAPÍTULO 6 – ISOTÓPOS Sr, C E O EM ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS

A determinação de assinaturas isotópicas do Sr em materiais de sítios arqueológicos ou fossilíferos é outro exemplo típico. Quando envolve carbonatos, os isótopos estáveis de C e O constituem também ferramentas complementares para o melhor entendimento e caracterização do meio ambiente do entorno da área de estudo e de suas prováveis proveniências.

Os 3 sítios arqueológicos estudados na presente tese, com a utilização de isótopos de Sr, C e O, são: Lapa de Boleiras, Lapa do Santo e Lapa de Taquaraçu. Estes sítios encontram-se fora da área do Projeto acima citado. Os sítios estão localizados dentro da região denominada “Província Arqueológica de Lagoa Santa”, pertencente à Bacia do Bambuí, por Mendonça de Souza *et. al.* (2006), a qual vem sendo sistematicamente estudada em vários outros projetos correlacionados às Ciências da Terra.

No entanto, antes de serem discutidos os resultados obtidos e sua interpretação, serão apresentados itens sobre Arqueologia, Geologia e Geologia Isotópica que darão subsídios aos estudos realizados.

6.1 – Considerações sobre Arqueologia e Geologia

A palavra Arqueologia vem do grego *arkhaios* (antigo) e *logo* (discurso, estudo). É um dos ramos da antropologia, que analisa qualquer vestígio do passado do Homem com o propósito de melhor compreender a sua evolução. Abrange a Arqueologia histórica, que estuda os povos que dominavam a escrita, e a Arqueologia pré-histórica, que pesquisa aqueles que não a conheciam.

Esta divisão hoje não é mais totalmente aceita na área científica, devido a mudanças ocorridas a partir da década de 70 nos paradigmas da própria Arqueologia como ciência (Nova Arqueologia), através de seus conceitos de Arqueologia Processual e Arqueologia Pós-Processual surgidos com a Nova Arqueologia. A partir do século XVII, as pesquisas arqueológicas passaram a incorporar um crescente número de técnicas e métodos científicos.

Dunnell (2007) coloca que a Arqueologia tem sido definida muitas vezes e de várias maneiras, e que esse fato em si contribuiu de maneira significativa para a incerteza que paira sobre o seu significado. Não se chegou até hoje a uma aceitação universal para nenhuma definição, ao menos, em parte, porque todas as definições são mais ou menos substantivas, restringindo-se a uma dada área de um problema.

Este mesmo autor ainda coloca que os limites são impostos em termos de tempo e de espaço (p. ex., usando-se o significado literal do termo pré-história) ou que a definição é dada em termos de objetivos específicos, tais como o da reconstrução cultural (história).

O princípio enunciado por Steno, de superposição de camadas, e seus estudos em conchas fossilizadas, além dos trabalhos de Cuvier, Alexandre Brogniart e William Smith, são os trabalhos que dão início a estudos onde há observação de que existem fósseis distintos em camadas distintas correlacionáveis e com a possibilidade de ordenamento cronológico das mesmas (Grayson, 1983).

Para Danwkins (2004), a palavra fóssil é convencionalmente usada para referir-se a qualquer relíquia ou guia com mais de 13 mil anos. Os fósseis, assim como os espécimes ou artefatos arqueológicos, são relíquias mais ou menos diretas do passado. Muitos destes fósseis formam-se quando água impregnada de minerais penetra nos tecidos de um indivíduo enterrado, sendo este animal ou humano.

As descobertas mostrando associação entre a fauna extinta e os artefatos encontrados em sepultamentos antigos muitas vezes não eram levadas a sério devidas principalmente às ideias dominantes de correntes catastróficas da época. Os eventos catastróficos explicavam a superposição das rochas na face da terra (dilúvio bíblico). Já os uniformitaristas defendiam que os processos existentes na Terra seriam a chave para o passado.

Com a suplantação dos catastrofistas pelos uniformitaristas, ocorre uma revolução no pensamento geológico e surgem os evolucionistas de uma maneira geral. Na época, as ciências eram dominadas por naturalistas, religiosos e curiosos. Não havia toda a nossa nomenclatura científica atual.

Segundo Arruda e Piletti (2010), os historiadores, para facilitar os estudos dos primeiros tempos da humanidade, costumam dividir o tempo em três períodos: o Paleolítico ou Idade da Pedra Lascada (do surgimento da humanidade até 8000 a.C.); a Nova Idade da Pedra (de 8000 a.C. até 5000 a.C.) e a Idade dos Metais (de 5000 a.C. até o surgimento da escrita, por volta de 3200 a.C.). Estes mesmos autores também colocam que esta divisão, assim como o termo Pré-História, deve ser utilizada com ressalvas, pois foi elaborada com base nos princípios evolucionistas e representa o passado das sociedades em etapas sucessivas. Seguindo este esquema, as sociedades teriam passado lentamente pelos estados de *selvageria*, *barbárie* e *civilização*, cada um dos quais corresponderia a formas

diversas de organização social e de domínio científico da natureza. Para a concepção evolucionista, os grupos humanos nos estágios *selvagem* e *bárbaro* teriam tido cultura, mas não civilização, a civilização corresponderia a um estágio mais complexo da evolução, em que ocorreria o pleno domínio da escrita.

Este mesmo autor coloca ainda que a interpretação da história baseada nos princípios evolucionistas ignora a grande diversidade cultural existente entre os grupos humanos e o fato de que, diante de determinado problema, cada sociedade se organiza de um modo próprio, resultando em culturas diferentes, e que, aceitando-se as ressalvas e os preconceitos criados pelo modelo evolucionista, esta divisão da história pode nos auxiliar no estudo do passado, servindo de referência temporal na sistematização dos conhecimentos históricos.

Araújo (2001) coloca que a integração plena entre as Geociências (Ciências da Terra) e a Arqueologia criou uma diferenciação entre a Geologia arqueológica (Geologia realizada com uma aplicação arqueológica) e a Geoarqueologia (Arqueologia realizada com a ajuda das Geociências). Este mesmo autor coloca, ainda, que: na interface entre as Ciências da Terra e as Ciências Humanas, a Geoarqueologia coloca-se como uma ciência que utiliza conceitos e técnicas próprios das Ciências da Terra em campo arqueológico e no intervalo temporal que corresponde à presença do *Homo sapiens* na face da Terra, sendo esta última uma ciência interdisciplinar porque aproveita aproximações teóricas, vocabulários e instrumentos metodológicos provenientes da Arqueologia, com o intuito de chegar a interpretações arqueológicas mais completas através da construção de modelos sobre as dinâmicas ambientais e da paisagem inferidas em diferentes escalas de análise das Ciências da Terra.

6.2 – Nossa Origem, Evolução e Povoamento das Américas

Como vimos anteriormente, é natural ao humano refletir sobre si e sobre o mundo ao seu redor. O fenômeno da morte levou a reflexões dos primeiros povos pré-históricos quanto à vida e sobre o que acontece após a morte e o renascimento.

A consciência deu ao ser humano o domínio do tempo presente – *penso, logo existo* –, mas também o desejo de saber do seu passado e da origem do seu mundo. Robert C. Dunnell (2007) afirma que o homem provavelmente esteve interessado em seu passado desde que se entende por homem.

Segundo Dawkins (2004), em um dado local e em um dado momento, é muito provável que nenhuma rocha sedimentar e nenhum fóssil estejam se depositando. Mas é muito provável também que, em alguma parte do mundo, fósseis estejam se depositando em um dado momento. O autor também coloca que os paleontólogos andam pelo mundo de sítio em sítio, onde diferentes estratos por acaso se encontram acessíveis próximos à superfície, e tentam montar algo que se aproxime de um registro contínuo. Este autor ressalta também, que não é todo o paleontólogo que sai percorrendo o mundo de sítio em sítio. Alguns andam de museu em museu, examinando espécimes em gavetas, ou leem revistas e mais revistas especializadas nas bibliotecas universitárias, à procura de descrições escritas de fósseis cujo sítio de descoberta tenha sido cuidadosamente rotulado. Partindo disso, eles então usam essas descrições para ligar os fragmentos do quebra-cabeça gerado pelos dados provenientes de diferentes partes do mundo.

As rochas do remoto Cambriano ao presente, Holoceno, são separadas em períodos geológicos, principalmente com base nas mudanças do registro fóssil. Em consequência, em vários casos o fim de um período e o começo de outro é delimitado por extinções que visivelmente interrompem a continuidade dos fósseis. Stephen Jay Gould coloca que nenhum paleontólogo tem dificuldade para identificar se um fragmento de rocha jaz antes ou depois da grande extinção em massa do fim do Permiano. Quase não há coincidência nos tipos de animais.

Cabe aqui fazermos um resumo da era mais importante para a evolução humana e animal. A era geológica chamada Era Cenozoica compreende os períodos Terciário e Quaternário. Nela, a fauna e a flora adquiriram suas formas atuais; com início datado de aproximadamente 65,6 milhões de anos, estende-se até a atualidade. Nos últimos 50 milhões de anos, todas as oscilações da temperatura tiveram como origem a posição do Sol em relação à Terra e foram reflexo da mudança no eixo de inclinação da terra em relação ao sol. As glaciações ocorridas foram ocasionadas devido às alterações periódicas dessa posição relativa que varia a cada 41 mil anos. Há 3,6 milhões de anos, o gelo cresceu no norte e o planeta ficou mais frio. A África secou, desaparecendo assim as matas onde viviam os homínídeos, fazendo surgir o gênero *Homo* adaptado a caminhar nos campos. Há 900 mil anos, o atual padrão de glaciações, de 100 mil anos de duração com intervalos de 8 mil a 40 mil anos, estabeleceu-se. A Figura 12 ilustra um resumo dos

períodos e formações dos animais e humanos em relação à escala de tempo geológico.

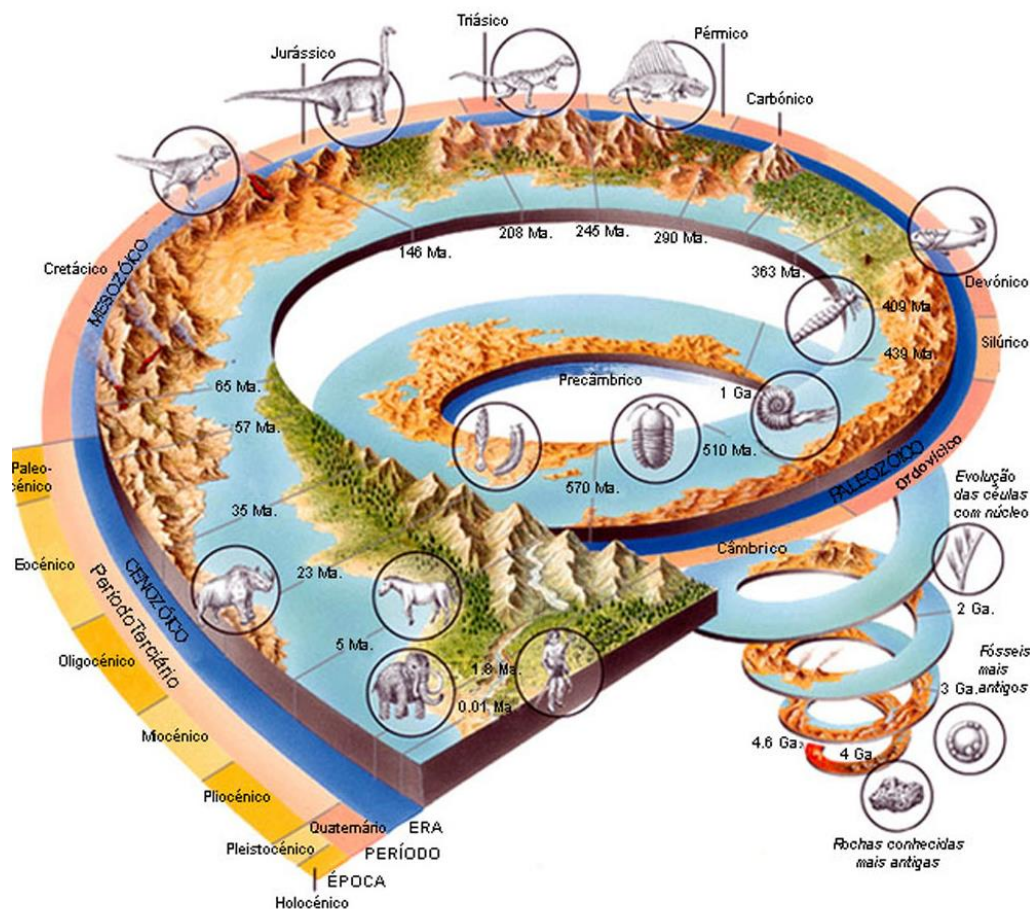


Figura 12 – Resumo dos períodos geológicos e evolução da vida no Planeta (<http://fossil.uc.pt/pags/escala.dwt> da Universidade de Coimbra, acessado em 23 de março de 2013).

Durante o Período Terciário, o primeiro dos dois períodos da era Cenozoica, que foi iniciado há aproximadamente 65,6 milhões de anos, ocorreu o surgimento das cordilheiras atuais existentes, e a face do planeta assumiu a sua forma atual. Os movimentos sísmicos provocaram o surgimento das grandes cadeias de montanhas, tais como: os Andes, os Alpes, os Himalaias e a cadeia de vulcões localizada na região ocidental da América do Norte. Já o segundo período, chamado Período Quaternário, é marcado pelo aparecimento do homem, sendo chamado por alguns autores de Período Antropozóico, e abrange cerca de 1,6 milhão de anos. Neste período, foram registradas 5 glaciações sucessivas e 4 recuos da camada de gelo, que duraram ao todo cerca de 2 milhões de anos, com a última iniciando-se há 22 mil anos (no seu auge, há 18 mil anos, o gelo chegava à Inglaterra) e terminando há 10 mil anos. Isso afetou excessivamente o desenvolvimento da fauna e da flora no hemisfério norte. Como as outras espécies, os primeiros humanos deslocaram-se

em consequência das glaciações, mas, ao contrário de algumas delas, adaptaram-se às mudanças e sobreviveram ao que se conhece como a grande Idade do Gelo.

De acordo com Arruda & Piletti (2010), em seu livro de História para alunos de escolas do segundo grau, a humanidade é resultado da evolução de um tronco antigo de primatas. Em determinado momento, esse tronco se dividiu em dois grupos - os *Pongidae* e os *Hominidae*, cada um dos quais teve sua própria evolução. O grupo dos *Pongidae*, ou *pongídeos*, deu origem ao grupo dos grandes macacos modernos: gorila, chimpanzé e orangotango. No grupo dos *Hominidae*, ou *Hominídeos*, surgiram dois gêneros: o *Australopithecus* e o *Homo*. De cada um deles se originaram diversas outras espécies, como o *Australopithecus afarensis*, o *Homo erectus* e o *Homo sapiens*. Entre estas espécies, somente o *Homo sapiens* moderno sobreviveu. Para avançarmos neste assunto sobre a evolução dos grupos que deram origem ao primeiro americano, é necessário resumirmos a terminologia usada atualmente na nossa literatura, pois vários grupos foram formados ao longo dos tempos, resultando em linguagens diversas e confusas.

Quadro 1 – Principais paleoíndios da América Central e do Sul. Modificado de Greenberg *et al.*, (1986) e da Nova Enciclopédia Ilustrada Folha, (1996).

Caribe	Mesoamérica	Andes	Região Sub-Andina	Amazonas Central	Amazonas Oriental e Sul	Cone Sul
Arawak	Asteca	Quéchuas ou Inca	Pano	Aruaque	Gê ou Jê	Araucanos ou Mapuche
Aruaque	Huasteca	Aimará	Jivaro	Tupi	Bororo	Puelche
Taino	Lenca	Diaguita		Caiapó	Kaingang	Tehuelche
Lucayan	Maia	Atacamenhos		Tapirape	Tupi	Yamana
Caribes	Mam	Saraguro			Guarani	Kaweshkar
Ciboney	Quiché				Krenak	Selknam
Kuna	Mazteca				Potiguara	
	Mixteca				Guajajara	
	Olmeca				Tupinambá	
	Tarascano				Carijó	
	Teotihuacan				Goitacazes	
	Tolteca				Tamiminó	
	Totonaca				Caetés	
	Zapoteca				Cariri	
					Wai-wai	
					Carajá	
					Cinta-Larga	
					Parintintin	
					Tapajó	
					Tikuna	
					Yanomami	
					Pataxó	
					Txucarramãe	
					Poyanaua	
					Ashaninka	
					Kaxinauá	
					Manchineri	
					Jaminawa	
					Arara	
					Shanenawa	
					Katuquina	
					Kulina	
					Madijá	
					Xukuru	
					Tremembés	
					Tapeba	
					Tabajaras	
					Tumbalalá	
					Caingangues	
					Mundurucu	
					Guaicuru	
					Kadiwéu	
					Avá-Canoeiro	
					Xingu	
					Tamoio	

Segundo a mesma fonte do Quadro 1, na América do Norte estes povos são também conhecidos pelas expressões: povos aborígenes, índios americanos, primeiras nações (principalmente no Canadá), nativos do Alasca ou povos indígenas da América. No entanto, temos que ressaltar que os esquimós (inuit, yupik e aleutas) e os métis (mestiços) do Canadá, que possuem cultura e genética distintas dos restantes, nem sempre são enquadrados dentro destes grupos, são de distintas tribos e grupos étnicos.

Existem várias teorias sobre a origem dos nativos americanos, como veremos mais adiante, com e sem comprovação científica; entre estas, podemos citar inicialmente algumas muito destoantes, para termos uma ideia das controvérsias e polêmicas que ocorrem nesta área:

- alguns antropólogos, historiadores e arqueólogos têm sugerido que os nativos americanos são descendentes, tanto de europeus, quanto de africanos que atravessaram o oceano Atlântico. Alguns apontam a semelhança física entre os Olmecas e os africanos. Thor Heyerdahl demonstrou que é possível navegar da África para a América numa réplica de um barco de papiro do antigo Egito;

- a maioria das religiões dos nativos da América ensina que os humanos foram criados na América no princípio dos tempos e sempre ali viveram. A doutrina Mórmon diz que os ameríndios são descendentes de Lehi e dos nefitas, personagens do Livro de Mórmon que teriam sido Israelitas que chegaram às Américas aproximadamente em 590 a.C.;

- no século XIX e princípios do século XX, houve proponentes da existência de continentes perdidos, entre os quais Atlântida e Lemúria, de onde poderiam ter vindo os primeiros habitantes humanos das Américas.

As teorias de caráter científico são as mais aceitas, mas entre elas há muitas controvérsias também. Vários modelos foram propostos, alguns conseguiram correligionários, outros foram abandonados com o passar dos tempos. Isso ocorreu principalmente devido a sua falta de sustentação através de novas provas e dados científicos adquiridos com a evolução e com o aperfeiçoamento de espectrômetros de última geração para datações, bem como devido aos estudos avançados nas áreas atingidas pela genética, geologia e arqueologia, entre outras ciências. O mais provável, no entanto, é que as Américas tenham sido colonizadas por vagas de povos de diferentes origens, ao longo dos tempos, dando origem ao complexo mosaico de povos e línguas que hoje existem. E é possível, igualmente, que esses

povos – tal como aconteceu em tempos históricos, bem documentados – tenham se agrupado a populações originais aqui pré-existentes ou as tenham substituído (Arruda & Piletti, 2010).

Segundo Neves & Piló (2008), na literatura atual, a discussão sobre quando os primeiros americanos chegaram pode ser dividida em duas correntes opostas ilustradas pela Figura 13. A primeira corrente, denominada cultura Clóvis e/ou Clovis *first*, encontrada na América do Norte, cujos vestígios mais antigos foram datados como sendo de 11,4 mil anos (datados em pontas de lanças Clóvis utilizadas por caçadores especializados em grandes mamíferos), defendem que a entrada dos primeiros pioneiros seria via estreito de Bering e que aqui teriam chegado representantes de um estoque biológico humano conhecido como mongoloide. Este povoamento se desenvolveu há mais ou menos 25 mil anos na Ásia e atingiu toda a América do Norte com uma densidade populacional fraca até 12 mil anos.

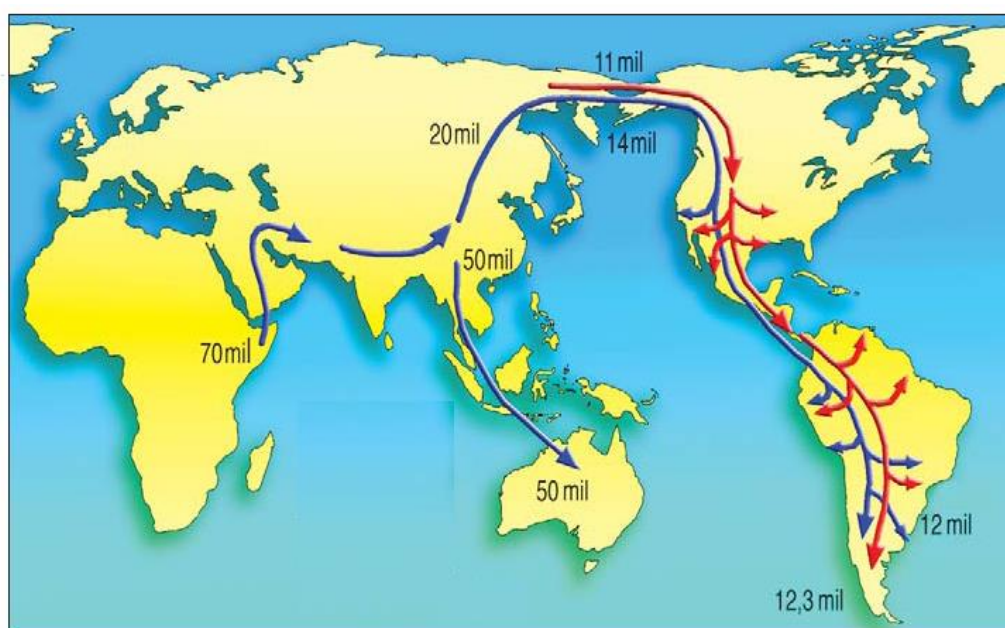


Figura 13 – Rotas de chegada do homem à América, segundo Neves e Pilo (2008); os dados da figura estão em anos. Modificado a partir da Revista Problemas Brasileiros de 2009, nº 391.

Para estes mesmos autores, a segunda corrente, denominada teoria ou cultura pré-Clovista, diz que ao sul do equador, diferentemente do que ocorre na América do Norte, as primeiras indústrias de pedra lascada eram extremamente diversificadas, não mostrando nenhuma relação estilística com a indústria Clóvis, e que partes dos primeiros grupos eram de caçadores coletores generalistas adotando o uso de recursos vegetais suplementados pela caça de pequeno e médio porte de espécies que caracterizavam a fauna que até hoje predomina na região. Nesta

cultura, ocorre uma subdivisão: para alguns autores, a ocupação humana teria ocorrido antes do marco Clóvis, mas não muito distante dele, em torno de 13 mil ou 14 mil anos atrás. Outros autores questionam este modelo e dizem que isto teria ocorrido por volta de 30 mil anos atrás, quando pequenos grupos de caçadores teriam penetrado na América do Sul, cuja colonização tornou-se completa por volta de 10 mil anos atrás, quando a Patagônia ficou livre das geleiras pleistocênicas permanentes.

Segundo Maria Cátira Bortolini, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, uma das autoras do artigo produzido por três geneticistas brasileiros e um antropólogo argentino, que foi publicado em junho de 2008 na versão *on-line* do *American Journal of Physical Anthropology*, ocorre realmente à existência da diversidade de traços entre os primeiros americanos. A diferença para estes autores é que houve uma leva migratória principal, que chegou ao continente há 18 mil anos. Antes disso, a partir de 25 mil anos atrás até a saída para a América, os ancestrais dos migrantes haviam ficado "presos" na Beríngia, região que unia o Alasca ao nordeste da Sibéria e que naquela época não estava submersa (era o auge do último período glacial e o mar estava 120 metros abaixo do nível atual).

Para esta mesma autora, essa população era morfológicamente diversificada e abrigava desde tipos semelhantes aos africanos até os parecidos com os índios atuais. Descobertas em outros sítios arqueológicos da América do Sul reforçaram essa constatação e a posição dos pré-clovisistas. Entre esses sítios, estão: Taima-Taima, na Venezuela, onde foram encontrados indícios de presença humana de 15 mil anos; Piedra Museo e Los Toldos, na Argentina, com vestígios de 13 mil anos, além de Tibitó, na Colômbia, e Quebrada Jaguay e Pachamachay, no Peru, com datações antigas de até 11,8 mil anos. Outra descoberta importante relatada em 1996, na revista *Science*, por Anna Roosevelt, então ligada ao Museu Field, de Chicago, dá conta de uma ocupação humana em plena floresta amazônica datada de 11,3 mil anos. Diante de tantas evidências, em março de 1998, a Sociedade Norte-Americana de Arqueologia, a maior defensora de Clóvis, reconheceu Monte Verde (Chile) como o povoamento mais antigo da América e estimado como sendo de 13 mil anos.

Atualmente esta ideia foi desbancada, assume-se que a ocupação teria ocorrido a cerca de pelo menos 2 mil anos antes, com base em datação radiocarbônica (AMS) obtida em coprólito encontrado em uma caverna de Oregon,

nos EUA, cuja cifra foi estabelecida em torno de 14 mil anos, portanto anterior aos 11,4 mil anos (datação por EMA). Outros autores aventam como sendo de 13 mil anos a idade dos homens de Clóvis que se estabeleceram na cidade do Novo México. Evidências ou vestígios de uma cultura pré-Clóvis, de tecnologia menos refinada, foram descobertos em outros locais como no sítio de Buttermick Creek, em um vale na região central do Texas, descoberto por Michael Waters em 2011. Esta cultura também foi encontrada na Pensilvânia, em Meadowcroft Rockshelter, pelo arqueólogo James M. Adovasio, que tem estudado sítios como o de Cactus Hill, Virgínia, e em Miles Point, Maryland. A possível cifra é assumida como tendo sido da ordem de 15,5 mil anos. Mais antiga que esta cifra é a obtida de 16 mil anos em um resto preservado e encontrado no Alaska, noticiada na imprensa, sendo provavelmente a primeira vítima de uma dura saga de ter que superar a região de Behring.

Apesar destas controvérsias nas cifras obtidas até o momento e quanto ao material estudado, parece-nos que, de forma quase unânime, a chegada dos ameríndios teria se registrado após cerca de 5 mil a 6 mil anos, após o ápice do último período glacial do Pleistoceno, conhecido como glaciação Würms. Os famosos mamutes de origem siberiana apareceram na América do Norte também após um pronunciado recesso das geleiras da glaciação Würms, como que fugindo dos seus terríveis algozes. Restos dos últimos mamutes encontrados na região dos lagos de origem glacial foram datados como sendo próximos de 11 mil anos. Quanto aos ameríndios, estes podem ter seguido a mesma trilha dos mamutes, ou seja, pelo estreito de Bering, ou pode ter sido através de pequenas embarcações, o que explicaria a rápida mobilidade. Teriam chegado até o Chile (Monte Verde) e Argentina há cerca de 13 mil anos. Na América do Sul, os ocupantes mais antigos seriam então registrados nestes dois locais citados, assim como na Venezuela.

No Brasil, há cifras mais antigas que estas determinações mencionadas acima, sendo superiores aos 50 mil anos, para os ocupantes do atual sítio arqueológico de Raimundo Nonato, no Piauí, e defendidas ardorosamente pela pesquisadora M. Guión. Aqui, cabe ressaltar que as datações pelos métodos de ^{14}C e termoluminescência não foram efetuadas de forma direta (p. ex., em colágeno e proteína de ossos), mas em restos de carvões ou em material lítico (por TL – termo luminescência) sobre o qual foram pré-supostamente feitas às fogueiras das quais os carvões foram analisados. Prefere-se endossar a opinião de Schmitz (1990): “os

pesquisadores, em geral, com afã de obter primazia ou fama, buscam ou definem por uma cifra mais antiga sem argumentos seguros”.

Com respeito às idades, temos que mencionar ainda outras cifras. As cifras mais antigas do País, em torno de 10 mil anos, são registradas desde o RS até a região amazônica. Um dos estudos mais recente registrado foi divulgado pela imprensa (Estado de São Paulo – 18/09/2011). Trata-se do “Luzio”, de características semelhantes ao povo de Luzia, ou seja, de origem mais melanésica, Oceania, ou negros da África subsaariana. Estes povos teriam características fisiológicas do oriente asiático, como os nossos atuais indígenas. Isso tudo tornou difícil especular uma possível trajetória para os ocupantes da Lagoa Santa estudados intensamente pelo pesquisador norueguês Peter Lund. As especulações são de que vieram do norte do continente sul americano (p. ex., via Venezuela ou Colômbia) e dispersaram-se daí pela região andina ou pelo Brasil, via nordeste. Uma hipótese um tanto lógica, mas não deixa de ser especulativa. Estudos genéticos de caráter evolutivo com base em estudos de haplotipos envolvendo indígenas modernos de certa forma têm restrições associadas a uma grande descaracterização amostral, em razão de que uma população estimada em mais ou menos 5 milhões nos tempos cabralinos está, nos tempos atuais, restrita a cerca de 10%, prejudicando as análises bioestatísticas.

Cabe agora tentar-se explicar o que é o estudo com base em haplotipos. Haplotipo é uma combinação de alelos que não se encontra em equilíbrio de ligamento, e um alelo é cada uma das várias formas alternativas do mesmo gene, ocupando um dado *locus* (posição) num cromossoma (p. ex., o gene que determina a cor da flor em várias espécies de plantas). Neste exemplo, um único gene controla a cor das pétalas, podendo haver diferentes versões desse mesmo gene. Uma dessas versões pode resultar em pétalas vermelhas, enquanto outra versão originará pétalas brancas.

Segundo o trabalho de Zago *et al.* (1992), são identificados 4 haplotipos nos nossos indígenas, o que, se levarmos em conta a velocidade de diversificação genética (λ_b) da ordem de $10^{-9} a^{-1}$, conduz a uma cifra da ordem de 25 mil anos. Esta cifra de natureza biogenética, assim assumida como natural e sem perturbação, compeliu os autores a sugerir como sendo dessa ordem a chegada dos ameríndios ao nosso continente, ou seja, antes da glaciação pleistocênica e provavelmente em

uma única leva com características genéticas marcantes, diversificando para os 4 haplotipos identificados modernamente.

O que cabe comentar sobre esta conclusão é com respeito ao provável erro na cifra obtida. Além da restrição relativa a uma população não condizente, conforme comentado acima, assinala-se que os dados são muito restritos quanto ao tempo envolvido. A constante assumida é para um estudo que envolveu milhões de anos, ou seja, desde o aparecimento dos bípedes (hoje estimado como sendo de 7 Ma com a descoberta no deserto do Chade e, anteriormente, como sendo de 4 Ma, que corresponde aos *Australoptecus afarensis*) até o aparecimento do *Homo sapiens*. Os 4 haplotipos verificados no presente caso correspondem, segundo estatística de Poisson, a um erro de ± 2 , ou seja, 50% de erro. O intervalo pode ficar entre 12,5 mil e até 50 mil anos, mantendo acesa a velha polêmica quanto ao possível período em que apareceram, bem como quanto a outras questões já comentadas anteriormente.

6.3 – Estudos Anteriores e Datações na Região de Lagoa Santa (MG)

Segundo Holten *et al.* (2004), em tradução de Ribeiro Vaz (2012), na região de Minas Gerais uma reviravolta arqueológica começou quando começaram a surgir esqueletos humanos na gruta do Sumidouro junto de fósseis de animais definitivamente extintos. Como seria improvável que alguns animais tivessem escapado ao grande dilúvio, seria inadmissível imaginar seres humanos convivendo com preguiças gigantes. Esta revolução arqueológica começou com Peter Lund, mas este não foi o primeiro cientista a se interessar pela extinta megafauna americana. Nomes como Alexander von Humboldt, Georges Cuvier, Charles Darwin, Richard Owen e Thomas Jefferson devem ser mencionados também.

Para este mesmo autor, o Dr. Lund combinou o trabalho prático de escavações com outro igualmente extensivo quanto à sistemática e à taxonomia dos gigantes extintos e fez desse trabalho tema principal de sua abrangente obra. Para Cartelle (Folha de S.Paulo - Ciência: O viking de Lagoa Santa - 23/10/2011), a aposentadoria precoce de Lund foi uma consequência direta do choque de não ter o chão de um arcabouço teórico. Em 1847, mandou a coleção de ossadas para a Dinamarca, para que fosse exposta e estudada por colegas inseridos na comunidade científica. Lund não tinha ideia de que, naquele momento, outro europeu passava por sofrimento semelhante ao trilhar o mesmo caminho. Charles

Darwin só viria a publicar suas conclusões contra a natureza fixa dos seres vivos em 1859. Em meio aos indícios evolutivos listados em "A Origem das Espécies", estão as descobertas de Lagoa Santa: "[...] a maior parte dos mamíferos fósseis, escondidos em grande número nesses países [da América do Sul], se aproxima dos tipos atuais da América Meridional. O parentesco torna-se ainda mais evidente pela admirável coleção de ossadas fósseis recolhidas nas cavernas do Brasil pelos Srs. Lund e Claussen".

Wesley Hurt, da Universidade de Dakota do Sul, e Oldemar Blasi, da Seção de Arqueologia e História do Museu Paranaense, realizaram, durante o verão de 1955, um breve levantamento de várias cavernas da região arqueológica de Lagoa Santa. No ano seguinte, as escavações foram concentradas no conjunto arqueológico de Cerca Grande, onde foram encontrados importantes vestígios de ocupação humana. As datações radiocarbônicas (^{14}C) efetuadas na Universidade da Pensilvânia no final do ano de 1960 para o abrigo de nº 6 indicaram uma ocupação entre 9 mil e 10 mil anos AP. Estas datações confirmaram a antiguidade do homem na região. Este estudo teve também o objetivo de reconstruir as fases climáticas do continente associadas à ocupação pré-histórica. Para Hurt e Blasi, entre 10 mil e 7 mil anos, as temperaturas na região de Lagoa Santa estavam subindo e o clima era relativamente seco. O período entre 7 mil e 4 mil anos corresponderia ao "Ótimo Climático", no qual as temperaturas atingiram seu máximo em condições relativamente úmidas. Entre 4 mil e 3 mil anos, as temperaturas se tornaram mais frias, e o clima, mais seco. Os autores admitem, no entanto, que flutuações menores poderiam ter ocorrido no interior dos ciclos maiores. Esta concepção de um "Ótimo Climático" representado por um período mais úmido e quente no meio do Holoceno vem sendo muito criticada, uma vez que estudos paleoclimáticos recentes para o Brasil Central não corroboram as características que têm sido atribuídas ao referido período.

Entre 1973 e 1976, as escavações se concentraram no Grande Abrigo de Lapa Vermelha, mais conhecido como Lapa Vermelha IV, tendo como responsável Annette Laming-Emperaire, da Missão Arqueológica Franco-Brasileira, na região de Pedro Leopoldo (MG). Esta arqueóloga foi a descobridora do esqueleto mais tarde batizado de "Luzia". Em 1979, foram publicados os primeiros resultados de datações radiocarbônicas (^{14}C) em carvões, sugerindo que o homem estivera ali entre 15 mil e 12 mil anos AP, mas que, devido à amplitude dos dados das escavações, poderiam

atingir até mesmo algo entre 25 mil e 30 mil anos AP. Posteriormente estes dados foram revisados por André Prous, que era um dos integrantes da missão durante as escavações destes sítios. De acordo com ele, os ossos humanos se distribuíam em dois conjuntos. O primeiro conjunto era formado por dentes, fêmur, íliaco, rádio, mandíbula, entre outros ossos que estavam dispersos em um piso natural de mergulho regular, o que permitiu um controle estratigráfico e cronológico preciso. No segundo conjunto, mais profundo, foram identificados os seguintes ossos: tibia, astrágalo, falange, fragmentos de fêmur, dentes e crânio. Os ossos longos estavam em posição oblíqua ou até quase na vertical, assim como alguns blocos de calcário.

Segundo Prous *et al.* (2006), esses ossos rolaram para uma “fossa” formada por um falhamento entre duas fácies sedimentares. O crânio estava no fundo desse bolsão, e possivelmente foi à primeira peça a rolar e cair. Os demais ossos estavam na parede norte da fossa, individualizados no interior dos sedimentos que, em seguida, preencheram a depressão. Datações radiocarbônicas realizadas nesse conjunto apresentaram idades diversas em decorrência da formação da fossa e da consequente contribuição de sedimentos de posição e idades diferentes. Uma única datação, junto ao crânio, no fundo do bolsão, ou seja, no sedimento sobre o qual o crânio se alojou, acusou a idade de 12,9 mil anos. Diante deste resultado, André Prous passa a defender uma idade entre 11,5 mil e 11 mil anos (possivelmente mais próximo de 11 mil anos AP) para os restos humanos de “Luzia”.

Os treinos iniciais para formar a primeira equipe universitária mineira especializada em escavações de sítios arqueológicos foram realizados perto de Pedro Leopoldo, na última escavação de Lapa Vermelha e nos abrigos do Carroção e de Eucalipto (1976), após a criação do Museu de História Natural da UFMG por André Prous e outros professores. Mais tarde, as escavações ocorreram no sítio Rei do Mato, próximo a Sete Lagoas (1980). Nos anos de 80 e 90, as escavações ficaram concentradas na região da Serra do Cipó, e vários estudos acadêmicos sistemáticos na região de Lagoa Santa foram publicados pela revista *Arquivos do Museu de História Natural da UFMG*.

Estes estudos passaram a serem pontuais principalmente devido à necessidade de preservação dos locais ameaçados de destruição, ou para levantamentos específicos do potencial arqueológico da região para fins de gerenciamento patrimonial ou ambiental como os projetos “APA Carste de Lagoa Santa” e “Projeto Vida” da CPRM de Minas Gerais em parceria com Universidades

(USP, UFMG) e IBAMA. No campo da bioantropologia, os pesquisadores da UFMG passaram a trabalhar em colaboração com pesquisadores da UFRJ e FIOCRUZ (M. Alvim e S. Mendonça de Souza) e com pesquisadores da equipe da USP (W. A. Neves, Astolfo G. M. Araújo e colaboradores), que estudaram e trataram as coleções de esqueletos coletadas anteriormente (Prous *et al.*, 2006).

Entre os projetos desenvolvidos na Universidade de São Paulo, destacamos o projeto “Origens e Microevolução do Homem na América: Uma Abordagem Paleoantropológica”, desenvolvido pelo Prof. Dr. Walter A. Neves e seu grupo do Laboratório de Estudos Evolutivos Humanos (LEEH-USP), visto que projetos como este envolvem os trabalhos de técnicos e a parceria com várias equipes de antropólogos, arqueólogos, biólogos, geógrafos, geólogos e historiadores da USP, UFMG e UFRJ entre outras universidades federais. No Museu de Arqueologia e Etnologia da USP (MAE-USP), destaca-se o trabalho do Prof. Dr. Astolfo G. de Mello Araújo, que é associado ao LEEH-USP, e seu convite para tentarmos determinar a assinatura isotópica de 3 sítios fossilíferos com amostras de fragmentos de conchas pertencentes ao acervo dos laboratórios do MAE e LEEH, com o qual colabora. Cabe aqui destacar também a participação da autora da presente tese na equipe de escavação do projeto “As Práticas Mortuárias dos Primeiros Americanos”, ocorrida no Sítio Arqueológico Lapa do Santo, em 2010. Este projeto foi coordenado pelo Geol. Msc. André Strauss, do Instituto Max Planck de Antropologia Evolutiva (Department of Human Evolution do Max Planck Institute for Evolutionary Anthropology), em parceria com o Prof. Dr. Walter A. Neves, do LEEH-USP.

Segundo Silva & Rodrigues-Carvalho (2006), na década de 90, questões sobre as origens e a antiguidade dos povos americanos voltaram a ser discutidas. Achados como os de “Spirit Caveman” e Lime Creek, nos Estados Unidos, e Luzia, entre outros, sugerem que os primeiros habitantes do continente não se pareciam fisicamente com os tipos mongoloides clássicos, ou com os grupos Ameríndios atuais. A evolução dos estudos originou vários questionamentos, entre estes quais diferenças encontradas entre os grupos modernos e os chamados Paleoíndios e os resultados dos processos microevolutivos nestes grupos.

O povoamento das Américas é revisado e detalhado por vários autores no livro “Nossa Origem – O povoamento das Américas – visões multidisciplinares” dos autores citados acima. Neste livro, Mendonça de Souza e colaboradores revisam o Quaternário de Lagoa Santa e o povoamento das Américas. Estes autores definem a

“Grande Região Arqueológica de Lagoa Santa” como um conjunto significativo de sítios arqueológicos que comportam desde testemunhos de arte rupestre até os cemitérios pré-históricos mais antigos do Brasil.

Para Neves & Piló (2008), o povo de Luzia foi provavelmente o primeiro a se estabelecer no nosso continente. Segundo datações feitas pelo método radiocarbônico (^{14}C), a cifra seria da ordem de 11 mil a 11,5 mil anos. Reinterpretações de André Prous foram efetuadas em materiais adequados (colágeno) em Gif sur-Yvette, na França. Estas determinações foram coerentes com as determinações obtidas em outros países sul-americanos e na América do Norte. Portanto o povo de Luzia seria contemporâneo à cultura conhecida como Clóvis, assumida por longo tempo como a pioneira ou mais primitiva no continente norte-americano. Em 1999, a cabeça de Luzia foi reconstituída por meio de técnicas de computação gráfica, na Universidade de Manchester (Inglaterra), pelo antropólogo forense e artista plástico Richard Neave a partir de imagens tomográficas computadorizadas produzidas no Centro de Diagnósticos Avançados do Rio de Janeiro, Brasil, trabalho este viabilizado por uma parceria entre a rede de televisão britânica BBC e o Museu Nacional/UFRJ. Estes estudos revelaram que Luzia tinha características negroides – nariz achatado, queixo saliente, lábios grossos -, não se parecendo com os atuais índios brasileiros. Para Neves e colaboradores, de acordo com a sua teoria de dois componentes biológicos principais, a primeira onda migratória teria ocorrido há 14 mil anos e seus membros teriam aparência semelhante à de Luzia. O segundo grupo teria sido o dos povos mongoloides. A chegada dos mongolóides na América é estimada em 11 mil anos, dos quais descendem atualmente todas as tribos indígenas das Américas. Depois da reconstituição da cabeça de Luzia, foram encontrados crânios semelhantes no Vale do Ribeira, em São Paulo, e no Vale Central do México, datando respectivamente 8,8 mil e 10,7 mil anos.

Verlan V. G. Neto & Ricardo Ventura Santos (2006) fazem um apanhado de mais de 100 textos distribuídos em revistas, jornais, panfletos e livros publicados na última década para as possibilidades interpretativas sobre Luzia e o seu papel no contexto do processo de povoamento do continente americano, chamando a atenção para a sua inserção, em sua maior parte, em um quadro de reflexões sobre o nosso passado e a nossa identidade baseada em pressupostos raciais e culturais, principalmente no âmbito das discussões sobre os “500 anos do Brasil”, verificando

que, na passagem das narrativas científicas sobre o crânio de Lagoa Santa para as apropriações empreendidas pela mídia, houve uma substancial transformação de sua natureza. Boa parte destas matérias faz alusão ao surgimento de um “ser” que durante quase 30 anos nada mais fora do que um crânio como qualquer outro. A aquisição de um nome e de um rosto transformou um vestígio ósseo, portanto petrificado, em sua constituição física, encerrado em um pretérito incógnito, numa pessoa. Essa pessoa, Luzia, passou a representar dois eixos diacrônicos paralelos e estritamente ligados: um pessoal e outro histórico-cultural, pontos que exploraram ao longo do texto.

Este estudo, porém, não contém a intenção de gerar mais polêmicas. Ainda em sua fase inicial, procurou-se determinar diferenças significativas nos sítios estudados. A próxima etapa seria comparar estes dados gerados com os dos habitantes destes sítios. Para nosso grupo de pesquisadores, não importa se é “Luzia” ou “Luzio”, o que se quer é utilizar nossas ferramentas de datações numéricas para colaborar com a diferenciação de assinaturas isotópicas de pequenos grupos de caçadores coletores, como feito para o trabalho de doutoramento de Flávio Rizzi Calippo nas regiões de São Paulo e Rio de Janeiro, o que será visto mais adiante, através de análises de isótopos de Sr e isótopos estáveis de C e O.

CAPÍTULO 7 - O ESTRÔNCIO E SUA ASSINATURA NO CICLO VITAL

Cabe, no momento, um pouco mais de aprofundamento no estudo de estrôncio e seu ciclo biogeoquímico, comentado e discutido anteriormente na primeira parte desta tese.

Os humanos e os animais absorvem estrôncio através dos alimentos, da água e das plantas que consomem, criando uma assinatura química da geologia local dentro de seus corpos. Uma dieta regular humana contém cerca de 2-4 mg por dia de Sr. Uma parte deste estrôncio ingerido será incorporado ao esqueleto humano, que é composto principalmente de fosfatos de cálcio e colágeno (Nielsen *et al.*, 2004).

O corpo humano contém cerca de 320 a 400 mg de estrôncio. Como o estrôncio está intimamente relacionado ao cálcio, como visto anteriormente no Capítulo 2, ambos utilizam a mesma proteína transportadora para o seu

deslocamento no corpo humano. Após sua ingestão, o estrôncio é incorporado ao corpo humano como um substituto para o cálcio. Na literatura, as concentrações de Sr sugeridas para o osso, por Tandon *et al.* (1998), ficam em $174 \pm 127 \mu\text{g/g}$; para os dentes, o valor médio encontrado é de $81 \pm 11 \mu\text{g/g}$ (Losee *et al.*, 1974).

O dente (Figura 14), segundo a <http://wapedia.mobi/pt/Dente>, é uma estrutura dura, saliente, esbranquiçada e calcificada, presa aos maxilares superior e inferior, cuja atividade principal é a mastigação. O dente é usado primariamente para a trituração de alimentos, preparando-os para serem deglutidos posteriormente.

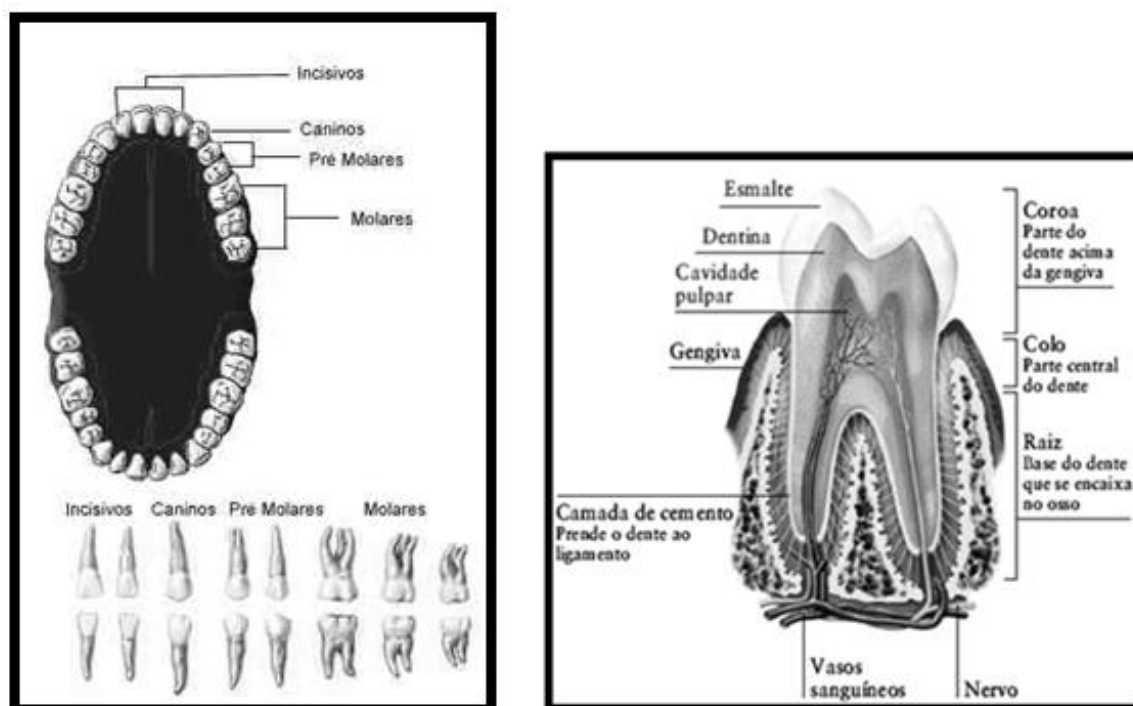


Figura 14 – Composição dental de um indivíduo adulto e composição do dente. Modificado a partir de <http://wapedia.mobi/pt/Dente> acessado em 10/03/2013.

O dente humano, basicamente, é composto por um disco rígido ou coroa de proteção exterior chamada esmalte e por um núcleo suave, denominado dentina. Os nervos sensitivos e os vasos sanguíneos do centro de qualquer dente estão protegidos por várias camadas de tecido.

A camada mais externa, o esmalte, é a substância mais dura. Sob o esmalte, circundando a polpa, da coroa até a raiz, está situada uma camada de substância óssea chamada dentina. A cavidade pulpar é ocupada pela polpa dental, um tecido conjuntivo frouxo, ricamente vascularizado e innervado.

Um tecido duro chamado cemento separa a raiz do ligamento peridental, que prende a raiz e liga o dente à gengiva e à mandíbula; na estrutura e composição química, assemelha-se ao osso; dispõe-se como uma fina camada sobre as raízes

dos dentes. Através de um orifício aberto na extremidade da raiz, penetram vasos sanguíneos, nervos e tecido conjuntivo.

A forma de cada dente é reproduzida aproximadamente pela forma da dentina, recoberta pelo esmalte. Na Figura 14, em que se mostra a representação do dente por meio de um molar, observa-se que o dente se divide em duas grandes partes: a coroa, que é a parte mais externa e visível do dente, e a raiz, a extensão oculta do dente. O periodonto é a unidade funcional que compreende a gengiva, o cimento, o ligamento periodontal e o osso alveolar, estruturas essas responsáveis pela inserção do dente na mandíbula. O ligamento periodontal é constituído por tecido conjuntivo fibroso, e suas fibras colágenas orientam-se de forma ordenada em grupos funcionais para assegurar a fixação do dente ao osso alveolar. Esse osso compreende cavidades onde estão inseridos os dentes e estas são chamadas de cavidades alveolares (Bachmann & Zezell, 2005).

No livro de 2005, “Estrutura e Composição do Esmalte e da Dentina – Tratamento Térmico e Irradiação a Laser”, os autores Bachmann & Zezell fazem um estudo minucioso da estrutura cristalográfica de alguns tecidos naturais de humanos e animais. Mostram que a matriz mineral do esmalte, bem como da dentina e do osso, apresenta uma estrutura cristalográfica comum aos três tecidos. Para estes mesmos autores, os parâmetros de rede cristalina do esmalte e da dentina apresentam uma pequena diferença de 0,02 nm entre os eixos a, mas no eixo c não ocorre variação. Um resumo das propriedades cristalográficas médias do esmalte e da dentina humana pode ser visto no Quadro 2.

Quadro 2 – Parâmetros cristalográficos do dente humano. Modificado de Bachmann & Zezell (2005).

Parâmetros	Esmalte	Dentina
Eixo - a (nm)	0,944	0,942
Eixo - c (nm)	0,688	0,688
Cristalinidade	70 – 75	33 – 37
Cristais (nm x nm)	130 x 30	20 x 4
Razão molar de Ca/P	1,63	1,61

O que torna a análise de isótopos de estrôncio interessante para os arqueólogos é que as partes do corpo humano onde os isótopos são incorporados - esmalte, dentina e ossos - são formados em diferentes estágios de vida de uma

pessoa. Ocorrem também variações na fixação do Sr devido às diferenças na porosidade destes materiais. O esmalte é uma fase mineral muito densa, com teor de matéria orgânica mínima, enquanto a dentina e os ossos apresentam valores mais elevados (Sealy *et al.*, 1995; Camargo *et al.*, 2008).

Segundo Delfino *et al.* (2010), a fase mineral do esmalte apresenta alta cristalinidade, sendo maior que a da dentina e a do próprio osso. Os valores do Quadro 2 e os gráficos de difração de raios X apresentados na Figura 15 mostram a alta cristalinidade do esmalte.

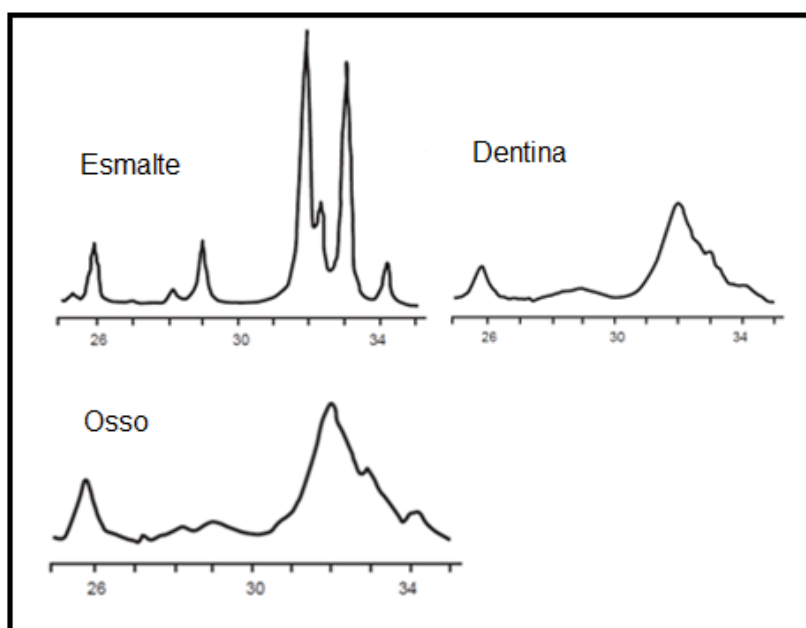


Figura 15 – Difrátogramas de raios X das fases minerais do esmalte, da dentina e do osso. Modificado de Delfino *et al.* (2010).

Nos difratogramas isto é evidenciado através do estreitamento dos picos, quando comparadas as três fases minerais. O revestimento do dente é altamente mineralizado e acelular, não permitindo, portanto, que seja considerado como um tecido vivo. O dente, no seu estágio de maturação, pode apresentar uma quantidade superior a 97% de fase inorgânica, sendo caracterizado também pela presença de porosidade apenas para difusão e reações que ocorrem no interior de sua estrutura, como dissolução ácida (cáries) e remineralização pela ação salivar.

A parte inorgânica dos dentes também é composta por fosfatos de cálcio, assim como os ossos. O Quadro 3 apresenta a composição elementar química das diferentes regiões de uma estrutura dental, comparada ao osso e à fase hidroxiapatita (HAp), que é a predominante nos tecidos mineralizados (Delfino *et al.*, 2010).

Quadro 3 - Composição elementar química de tecidos calcificados em humanos adultos. Modificado de Delfino *et al.* (2010).

Composição (% massa)	esmalte	dentina	cemento	osso	HAp
Ca ⁺²	36,5	35,1		34,8	39,6
P ⁻⁵	17,7	16,9		15,2	18,5
Ca/P (razão molar)	1,63	1,61		1,71	1,67
Na ⁺	0,5	0,6		0,9	-
Mg ⁺²	0,44	1,23		0,72	-
K ⁺	0,08	0,05		0,03	-
CO ₃ ⁻²	3,5	5,6		7,4	-
F ⁻	0,01	0,06		0,03	-
Cl ⁻	0,3	0,01		0,13	-
P ₂ O ₇ ⁻⁴	0,022	0,10		0,07	-
material orgânico	1,5	20	25	25	-
material inorgânico	97	70	60	65	100
Água	1,5	10	15	10	-

A apatita é um mineral do grupo dos fosfatos, com as seguintes variantes: hidroxiapatita, fluorapatita e clorapatita, assim nomeadas por causa de altas concentrações de íons Hidróxido (OH⁻), Fluoreto (F⁻) e Cloreto (Cl⁻), respectivamente, em sua estrutura cristalina. Sua fórmula geral (que apenas explicita a sua composição essencial) é Ca₃(PO₄)₂(OH, F, Cl). Fosforita é o nome dado à apatita impura. No geral, na literatura, o termo apatita é usado para se referir à fluorapatita. A hidroxiapatita é um dos poucos minerais sintetizados pelo corpo humano, sendo o componente principal dos ossos e do esmalte dos dentes. Para Delfino (*op. cit.*), a dentina é um tecido conjuntivo calcificado que possui milhares de canalículos por milímetro quadrado.

A dentina entre os canalículos é chamada de dentina intercanalicular, fase rica em matriz orgânica, porém menos calcificada que a dentina peritubular na periferia dos canalículos (Figura 16).

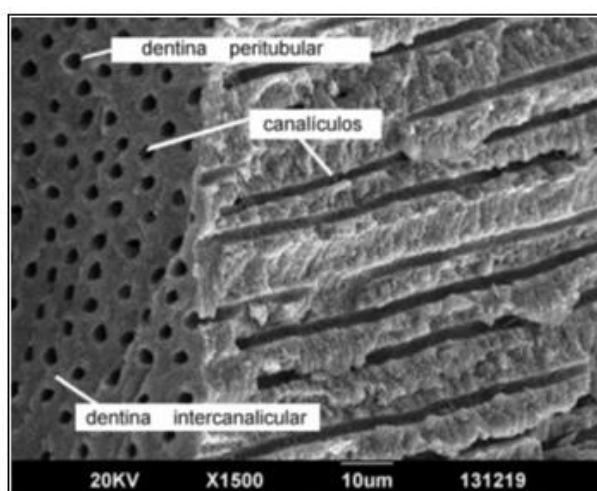


Figura 16 - Micrografia (MEV) do tecido típico da dentina. Fonte: Delfino *et al.* (2010).

O esmalte é a parte do esqueleto humano analisado com mais frequência em estudos arqueológicos (Åberg *et al.*, 1998; Wright, 2005). Uma revisão abrangente sobre a relação entre o Sr e o esqueleto humano foi realizada por Price *et al.*, (2000), Knudson *et al.* (2005), Bentley (2006), Evans *et al.* (2006), He *et al.* (2006), Prohaska *et al.* (2006), Montgomery *et al.* (2006), Galler (2008), Camargo *et al.* (2008), entre outros pesquisadores.

O esmalte cresce em incrementos de alguns mm por dia durante a formação do dente na infância. Ao contrário do osso e da dentina, a mineralização do esmalte dental não é submetida a um volume grande de troca de Sr e, portanto, preserva as composições elementar e isotópica incorporadas nos primeiros anos de vida de um indivíduo durante a formação do dente (Price *et al.*, 2000). A Figura 17 mostra um resumo dos diferentes estágios de formação do esmalte ao longo do crescimento dos principais dentes humanos.

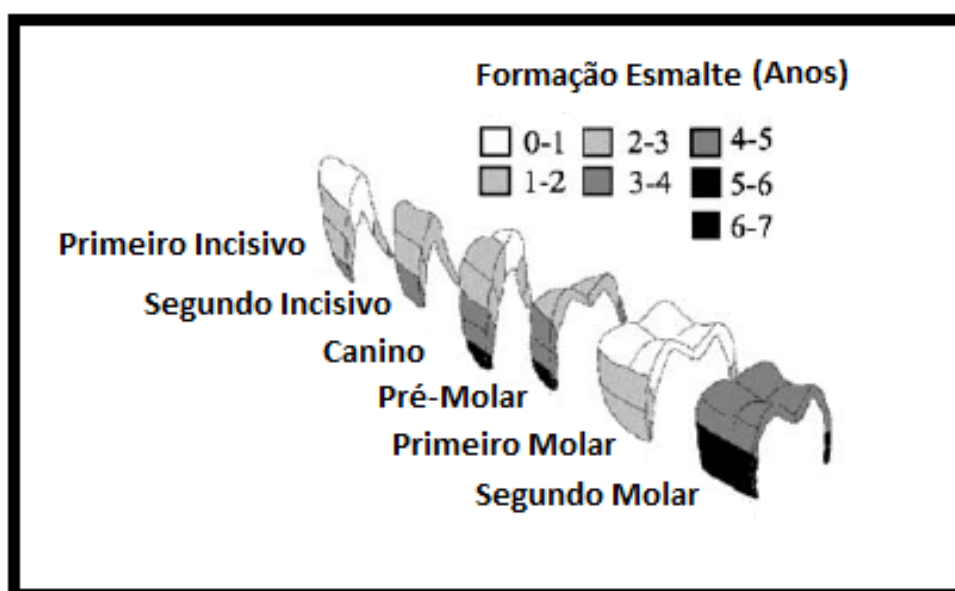


Figura 17– Formação do esmalte de dentes humano em anos. Modificado a partir de Bentley (2006).

O osso é um tecido complexo e dinâmico (Figura 23). Uma forma sólida de tecido conjuntivo, altamente especializado, que forma a maior parte do esqueleto e é o principal tecido de apoio do corpo.

O osso é formado por vários tecidos diferentes: tecido ósseo, cartilaginoso, conjuntivo denso, epitelial, adiposo, nervoso e por vários outros tecidos formadores do sangue. O osso é constituído por dois componentes principais, uma fase orgânica e outra inorgânica. A fase orgânica (35% de massa óssea seca) consiste basicamente de proteínas, principalmente na forma de colágeno, e a fase inorgânica

é composta de minerais, principalmente na forma de hidroxiapatita microcristalina (Ortner *et al.*, 1972). O tecido ósseo participa de um contínuo processo de remodelamento dinâmico, produzindo osso novo e degradando o osso velho.

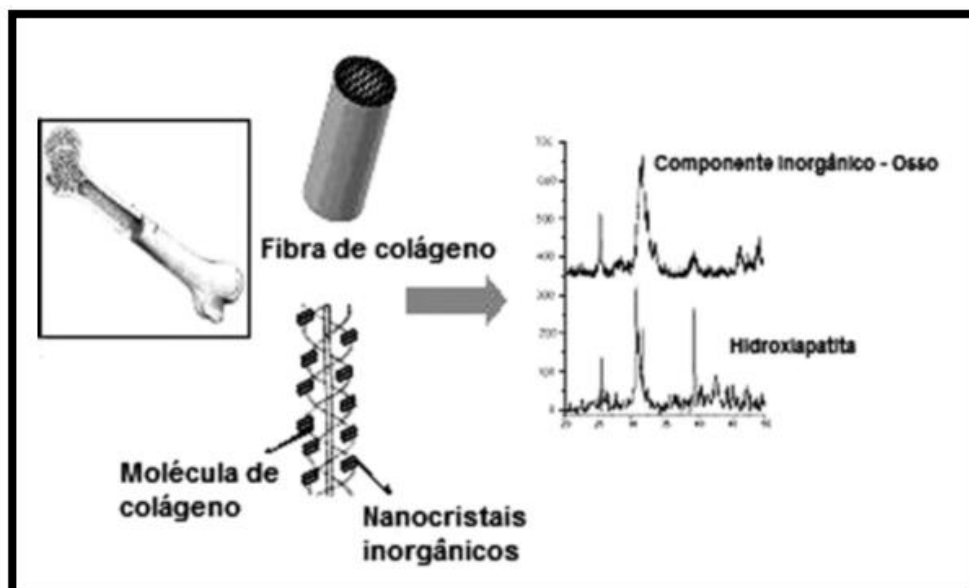


Figura 18 - Estruturas de um osso e difratogramas de raios X das fases minerais do osso. Fonte: Antônio C. Guastaldi & Anahi H. Aparecida (2010).

O osso é muito mais propenso à alteração diagenética do que o esmalte do dente, em grande parte devido ao seu alto teor de matéria orgânica (~ 30%), à sua alta porosidade e à sua fraca estrutura cristalina. Em restos esqueléticos sepultados, os contaminantes físicos do solo, tais como quartzo, calcita e argila, podem escoar para os espaços entre os poros.

A dissolução *post mortem* e a recristalização mineral do osso podem afetar os níveis de isótopos de estrôncio bem como a relação de estrôncio com os outros elementos como cálcio (Ca) e fósforo (P) (Sillen, 1981, 1989; Nelson *et al.*, 1986; Price *et al.*, 1992; Sandford, 1992).

O consumo de alimentos com altas concentrações de Ca e Sr ou os ricos em Sr como o sal marinho pode alterar significativamente os valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de ossos e dentes humanos, mesmo quando o consumo se dá em pequenas quantidades (Burton e Wright, 1995). Portanto, uma consideração da dieta total é necessária na interpretação dos resultados $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Quase todos os princípios que valem para dentes de humanos explicados anteriormente valem também para dentes de animais. Só a evolução em termos de idade de formação do dente é que é diferente.

7.1 - Isótopos de Sr em Estudos de Migração

Como comentamos na primeira e na segunda parte desta tese, as características iniciais do Sr permitem que ele seja aplicado em análises isotópicas de diversas formas e em diferentes tipos de estudos. O fato de Sr apresentar variação significativa de sua composição isotópica e ser constantemente liberado da litosfera por processos de intemperismo permite o rastreamento em grandes escalas nos processos ecológicos (Capo *et al.*, 1998). Exemplos recentes podem ser vistos sobre a variedade de aplicações dos isótopos de Sr como traçador ambiental através de rastreamento de fontes de poeira (Chavagnac *et al.*, 2008, Chen *et al.*, 2007; Grousset e Biscaye, 2005) e detecção de fontes de água (Jørgensen *et al.*, 2008; Brenot *et al.*, 2008; Négrel e Petelet-Giraud, 2005); nas Ciências Ambientais (Prohaska *et al.*, 2005; Benson *et al.*, 2009; Evans *et al.*, 2006), em rastreamento de migração (Milton *et al.*, 2009; Font *et al.*, 2007; Weber *et al.*, 2005), em química forense (Rauch *et al.*, 2007; Montgomery *et al.*, 2006) e em estudos de proveniência (Swoboda *et al.*, 2007; Rodushkin *et al.*, 2007; Fortunato *et al.*, 2004; Almeida e Vasconcelos, 2001).

O trabalho realizado por Ericson (1985) apresentou aos arqueólogos, de forma pioneira, técnicas isotópicas discutindo as possibilidades da utilização de análises de estrôncio para reconstruir o comportamento passado. Este trabalho mostrou as duas principais aplicações desta ferramenta analítica.

- A primeira aplicação é baseada na concentração elementar de estrôncio em vestígios biológicos, que deve ser uma medida da posição trófica (localização na cadeia alimentar) dos indivíduos analisados.

- A segunda aplicação é que as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em ossos e dentes revelam informações da origem da fonte geológica que podem ser usadas para reconstruir os padrões de migrações dos indivíduos. Assim, o Sr extraído de plantas, animais e seres humanos pode ser rastreado até sua fonte de origem geológica pela análise das razões isotópicas contidas nesses organismos biológicos.

Neste estudo, Ericson (*op. cit.*) propôs que os estudos de isótopos de estrôncio seriam passíveis de traçar a história de vida dos povos antigos por meio de testes em dentes e elementos do esqueleto de um mesmo indivíduo, que são formados em diferentes fases da vida. A teoria seria a de que os dentes formados nos primeiros anos de vida, uma vez formados, não seriam remodelados.

Ossos, por outro lado, são remodelados ao longo da vida (White, 2000). Portanto as análises químicas dos ossos representariam os seis a dez últimos anos de vida do indivíduo. Além disso, diferentes tipos de transformações ósseas mudariam completamente as taxas de diferentes maneiras. Um osso compacto (p. ex., o fêmur) se transforma entre cada sete a dez anos, enquanto um osso esponjoso (p. ex., as costelas) muda em um menor número de anos. Sendo assim, as análises da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos diferentes tecidos biológicos do mesmo indivíduo poderiam ser comparadas e, se diferissem significativamente, através destas análises, poderia ser provado se o indivíduo analisado mudou de residência (ou de local onde obtinha seu alimento e água) durante o curso da sua vida.

Sealy *et al.* (1995) colocaram isso em seu ensaio, utilizando diversos tipos de tecidos do mesmo indivíduo; outros estudos foram realizados comparando ossos compactos com esmalte de dentes de um mesmo indivíduo (p. ex., Ezzo *et al.*, 1997; Grupe *et al.*, 1997; Price *et al.*, 1994, 2004).

A técnica de comparar os diferentes componentes da mesma pessoa para reconstruir a história da migração de um indivíduo inicialmente gerou excitação, quando os dados foram analisados como uma população específica, verificou-se que grande parte das amostras do estudo era de indivíduos migrantes. Horn e Müller-Sohnius (1999) sustentaram que este método de comparação dentro de um indivíduo (especificamente como empregado por Grupe *et al.*, 1997) não levavam em consideração o efeito da diagênese nos ossos, sugerindo que o estudo apresentava resultados errados.

A diagênese foi o primeiro dos principais problemas associados aos estudos de análise de isótopos de estrôncio para ossos e migração. Outros problemas incluíam a forma de estabelecer a variedade geológica das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e como interpretar os resultados em função da amplitude de variação observada entre os indivíduos em uma população enterrada (Ericson, 1989; Price *et al.*, 2002).

Os ossos seriam o segundo problema encontrado nestes estudos. O Osso é um tecido complexo na medida em que está em constante mutação, mas também não devem ser ignoradas as mudanças químicas e morfológicas *post mortem*. Nelson *et al.* (1986) demonstraram que o osso arqueológico assume a assinatura química do solo em que está enterrado.

Além de alterações químicas, devidas às trocas minerais pela ação de água subterrânea, o tipo de solo bem como o ambiente microbiano podem causar

alterações morfológicas nos ossos (Child, 1995; Grupe *et al.*, 1997). Depois do trabalho de Schoeninger *et al.* (1989), compreende-se agora que a diagênese é inevitável nos ossos arqueológicos.

Métodos foram desenvolvidos para remover o Sr diagenético da superfície dos ossos antes de suas análises. Price e seus colegas (p. ex., Bentley & Knipper, 2005; Bentley *et al.*, 2004; Grupe *et al.*, 1997; Price *et al.*, 1994, 2001, 2004) utilizaram um método de limpeza da superfície que consistia em deixar de um dia para o outro o material de molho em uma solução de ácido acético (1N). Esta solução tinha como o objetivo remover o material diagenético e preservar o componente biogênico. Sillen & Le Geros (1991), bem como Sealy *et al.* (1995), empregaram um método que eles chamaram de "perfis de solubilidade", onde lavagens em ácido acético foram repetidas e cada rodada de lavagens foi analisada para separação dos contaminantes diagenéticos da lama, que se acredita representar o material contaminado biogeneticamente (Katzenberg, 2000).

Sillen & Sealy (1995) mostraram que o método do perfil de solubilidade não resultava em recristalização do mineral ósseo; resultava sim, de uma mistura de Sr diagenético da superfície do osso e do Sr biogênico. Para Sillen & Sealy (1995), o método do perfil de solubilidade pareceu ser superior, porque eles acreditavam que o Sr diagenético apenas estava adicionado à superfície do osso.

No entanto, outros pesquisadores mostraram que, apesar de os perfis de solubilidade não removerem alguns contaminantes do osso, esses tecidos nunca estavam totalmente livres de contaminação, e os materiais biológicos mais confiáveis para análise de estrôncio seriam os de esmaltes e dentinas dos dentes de humanos ou de animais do passado (Hoppe *et al.*, 2003; Trickett *et al.*, 2003). Estes últimos autores também mostraram que a contaminação diagenética não era apenas aditiva, mas envolvia a troca parcial com o material de origem biogênica. A percolação de águas subterrâneas através dos materiais que permaneciam enterrados iria causar um grau variável de diagênese de acordo com o tamanho dos poros e da estrutura atual do material biológico (Hedges & Millard, 1995). Muitos outros trabalhos foram desenvolvidos desde então, aplicando estas premissas básicas e os cuidados mencionados acima.

Nas duas últimas décadas, a análise de isótopos de estrôncio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em restos de ossos e dentes tem se mostrado uma eficiente técnica para distinguir indivíduos humanos nascidos numa região e migrantes nela sepultados. A análise

de ossos e dentes permite desenvolver estudos comparativos que indicarão se o Sr fixado nos tecidos mineralizados é ou não semelhante ao esperado para o local do sepultamento do indivíduo. Sendo assim, indivíduos com razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ semelhante possuem a mesma origem da área fonte (locais), e indivíduos com razões diferentes são oriundos de outras regiões (não locais).

Importantes centros cerimoniais pré-colombianos de Teotihuacán, na região central do México, foram estudados por Price *et al.* (2000) através de análises isotópicas de Sr. O autor conseguiu definir que a ocupação da região foi feita por grupos de indivíduos nascidos em outras regiões do México. Schweissing & Grupe (2003), através de estudos realizados em uma fortaleza romana na Bavária, mostraram que, de cerca dos 70 indivíduos associados a este sítio, apenas 30% eram não locais. Neste estudo, eles conseguiram definir que a maior parte dos migrantes era do sexo feminino e provinha de regiões ao noroeste da Bavária.

Um estudo realizado por Bentley *et al.* (2005) na dentição de homens e mulheres na Tailândia pré-histórica conseguiu, através de sua composição isotópica, distinguir que as mulheres apresentavam perfis isotópicos da própria região do sítio e que os homens possuíam uma maior diversidade, indicando virem de outras regiões.

Michael Blakey (2005), em seu estudo feito em um cemitério de escravos na cidade de Nova Iorque, nos Estados Unidos, foi capaz de distinguir indivíduos que nasceram e viveram seus primeiros anos de vida na África dos que nasceram no continente americano. Este autor utilizou amostras de esmalte dentário de vários indivíduos sepultados no cemitério e, através de dados arqueológicos e de fontes históricas, conseguiu correlacionar o tráfico de escravos no século XVII e a costa leste americana.

Nos trabalhos realizados por Wright *et al.* (2005) em sepultamentos na cidade Maya de Tikal (Guatemala), os restos de ossos e dentes de 83 indivíduos foram estudados, sendo que apenas 10% eram de migrantes.

Evans *et al.* (2006) analisaram um grupo de indivíduos sepultados em Lankhills-Winchester (Inglaterra), testando a hipótese de que os imigrantes seriam do Danúbio, região central da Europa. Neste trabalho, os autores conseguiram verificar que os indivíduos não locais eram de partes distintas da Europa.

Os estudos mais recentes das análises isotópicas de Sr incluem Price *et al.* (2011), que analisaram um cemitério militar dinamarquês de 10 ka. Estes autores

mostraram que o exército era constituído de estrangeiros. A amostragem incluiu 48 sepultamentos do forte, e os isótopos de Sr mostraram que nenhum dos indivíduos era oriundo da Dinamarca, sendo a Noruega ou as regiões eslavas seu local de origem mais provável.

Cucina *et al.* (2011) usaram Sr para entender os padrões de migração em Yucatán. Estes autores usaram pré-hispânicas subadultas remanescentes de três populações e descobriram que havia uma grande quantidade de movimento que se correlacionava com a distribuição de artefatos.

Chenery e colaboradores (2011) também usaram Sr ao olhar para a diversidade da população sobre a fronteira romana a Norte. Eles compararam a variabilidade Sr em restos humanos nos centros urbanos para esses postos avançados do Norte. Descobriu que houve maior variabilidade de Sr dentro dos centros urbanos, o que sugeriu que, em fortalezas de fronteira, havia menor inclusão de estrangeiros.

7.2 – Estudos de Isótopos Estáveis e Migração

Como vimos anteriormente, na segunda parte desta tese, no capítulo 4, o carbono e o oxigênio podem ser considerados como elementos ambientais, em que as respectivas razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ são expressas em diferenças por mil contra padrões próprios internacionais.

O carbono, elemento constituinte fundamental dos seres vivos, tem uma característica isotópica própria e mais uniforme do que a verificada com o oxigênio. Fundamentalmente, depende da fonte primária, mas os seres, sejam animais, sejam vegetais, assimilam preferencialmente o isótopo mais leve do carbono, que é o ^{12}C . As plantas, por exemplo, conforme o ciclo a que pertencem (C^3 ou C^4), assimilam diferencialmente o ^{12}C . O homem, como produto do meio, também fraciona este isótopo, mas sua composição é modificada principalmente do carbono ambiental, que em tempos modernos pode ser obliterado pelo CO_2 de ação antropogênica e através do conhecido processo de fotossíntese.

A composição isotópica do oxigênio depende primariamente da composição da água precipitada, ou seja, varia sazonalmente, conforme a latitude, a altitude e outros fatores climáticos, entre os quais a temperatura média. Isso é reflexo de múltiplos fatores, mas certo padrão isotópico local só pode ser quebrado em longo prazo e por um evento marcante como a glaciação.

Alguns autores sugerem que os isótopos estáveis servem para uma melhor caracterização local e em meios onde ocorra a ação antropogênica. Entre estes autores, podemos citar Potts (1998), que coloca que a análise de isótopos estáveis dos solos em certas condições, tais como em subsolos ou paleossolos, preserva os resíduos orgânicos de depósitos de carbonatos que carregam, por sua vez, o sinal de isótopos estáveis da vegetação passada. A interpretação dos dados da vegetação é baseada na fotossíntese química das plantas e na assinatura das folhas no solo. A maioria das espécies de plantas é submetida a duas vias distintas de fotossíntese; uma envolve três átomos de carbono e os outros quatro (assim como o C₃ e C₄ das plantas). O C₄ de plantas inclui praticamente todas as gramíneas adaptadas ao clima quente, seco e condições de baixa concentração de CO₂ na atmosfera. O C₃ inclui plantas lenhosas, gramíneas e espécimes mais adaptados às estações frias de crescimento e de sombra. As duas categorias têm distribuições distintas de δ¹³O e da razão dos isótopos do carbono ¹³C/¹²C.

O desenvolvimento destes e de outros métodos de interpretação ambiental tem progredido de forma impressionante ao longo das últimas décadas. Os métodos podem, em muitos casos, ir além de uma história geral do clima e *habitat* para oferecer um retrato bastante detalhado dos contextos de adaptação enfrentados pelos hominídeos primitivos.

7.3 - Estudos Isotópicos e Migração em Sítios Arqueológicos Brasileiros

No Brasil, dois estudos recentes foram realizados utilizando os isótopos de Sr, C e O para determinar a assinatura isotópica de sítios arqueológicos: a pioneira dissertação de mestrado de Murilo Quintans Ribeiro Bastos, defendida em março de 2009, intitulada “Mobilidade humana no litoral brasileiro: análise de estrôncio no Sambaqui do Forte Marechal Luz”; e a tese de doutoramento “Sociedade Sambaqueira, Comunidades Marítimas”, defendida por Flávio Rizzi Calippo em março de 2011.

O trabalho de Murilo aplicou a análise de isótopos radiogênicos de estrôncio em esmalte dentário de 65 sepultamentos do sítio do Forte Marechal Luz, do litoral de Santa Catarina. Como resultado dessa dissertação, Murilo e colaboradores publicaram o artigo “Human mobility on the Brazilian coast: an analysis of strontium isotopes in archaeological human remains from Forte Marechal Luz sambaqui” nos anais da Academia Brasileira de Ciências, em 2011. Este estudo investigou as

razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do esmalte dental de 32 esqueletos humanos do Forte Marechal Luz, em Santa Catarina, e da fauna terrestre e marinha. Para a fauna terrestre, os valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ficaram em torno de 0,71046 a 0,71273. Já para a fauna marinha, as razões ficaram em 0,70917. Neste mesmo estudo, as razões isotópicas de indivíduos classificados como locais variaram entre 0,70905 a 0,71064; ficando mais perto da razão isotópica da água do mar do que da razão da fauna terrestre, estes valores indicam uma forte influência do estrôncio marinho sobre os habitantes deste sambaqui. Os resultados também indicaram a existência de três indivíduos não locais com razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0,70761 a 0,70835 sepultados em nível sem cerâmica e na camada com cerâmica.

Os mesmos autores concluíram que estes indivíduos vieram do Planalto Catarinense, próximo aos municípios de Lages, ou a partir do Planalto de Curitiba. A ocorrência de uma ligeira diferença entre os isótopos de indivíduos locais enterrados na camada arqueológica sem cerâmica, quando comparados com aqueles da camada com cerâmica, sugere uma possível mudança nos padrões alimentares entre estes dois momentos de ocupação do local.

Murilo atualmente trabalha em seu doutoramento com o objetivo de elucidar aspectos sobre a origem geográfica e a dieta de grupos pré-colombianos do litoral de Santa Catarina e dos escravos africanos sepultados em cemitérios do Rio de Janeiro e Salvador, a partir de análises de isótopos estáveis de carbono, nitrogênio e oxigênio, e isótopos de estrôncio em remanescentes de esqueletos humanos.

A tese de doutoramento de Flávio utilizou as razões isotópicas de estrôncio, carbono e oxigênio em amostras de conchas, dentes e ossos humanos em sociedades sambaqueiras. Seu trabalho amplo foi feito em sítios sambaqueiros interioranos e litorâneos com localização ao longo do médio e do baixo Vale do Ribeira, além de sítios litorâneos centrais de São Paulo (Baixada Santista e Bertioga) e da região norte de São Paulo (Ubatuba). Neste trabalho, as análises isotópicas de 22 amostras de dentes e ossos humanos utilizando o isótopo de Sr foram executadas em colaboração por esta autora, auxiliadas pelos Prof. Dr. Koji Kawashita e Prof. Dr. Farid Chemale Jr. e pela Técnica em Quím. Gisela Raupp de Castro, no Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS (LGI-UFRGS), entre os meses de fevereiro e abril de 2009. O estudo envolveu três sítios do interior de São Paulo no médio Vale do Ribeira, sendo duas amostras de ossos de costela do sítio

de Moraes e uma amostra de osso de costela do sítio de Capelinha, frutos de escavação.

No baixo Vale do Ribeira, as amostras de 10 sítios litorâneos foram analisadas, sendo 3 sítios localizados no litoral sul, em Cananéia. No sítio de Boguassu, o Sr foi medido em 2 dentes molares e dois ossos de mandíbula. Do sítio de Boa Vista, foram três amostras: uma de dente incisivo, outra de dente pré-molar e um osso de mandíbula, enquanto do sítio de Brocuonha foram analisados dois dentes molares e um osso de mandíbula. Na parte central do litoral de SP, o trabalho foi realizado em amostras de escavações de Cubatão e Guarujá. Em Cubatão, as amostras de um dente incisivo e de um osso de costela do sítio de Piaçaguera e de um dente incisivo do sítio de Cosipa I foram analisadas. No Guarujá, o sítio estudado foi o de Maratuá, com a análise de um dente molar e uma amostra de osso portadora de um tumor ou uma patologia óssea. As amostras do litoral norte de São Paulo medidas foram todas coletadas em sítios sambaquieiros de Ubatuba: no sambaqui de Couves, dois dentes molares; no do Mar Virado, uma amostra de dente incisivo, e no sítio arqueológico de Tenório, um dente incisivo e um molar. As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos sítios da tese de Flávio variaram entre 0,7093 a 0,71115 para amostras de dentes e de 0,70925 a 0,72692 para amostras de osso. Estas amplas variações são explicadas pela utilização de materiais variados e pela grande amplitude de localização dos sítios.

CAPÍTULO 8 – CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA ESTUDADA

A área deste estudo abrange três sítios arqueológicos: Lapa de Boleiras (LP), Lapa do Santo (LS) e Lapa de Taquaraçu (LT), localizados dentro da região denominada Província Arqueológica de Lagoa Santa, ilustrado na Figura 24.

Os sítios de Lapa das Boleiras e Lapa do Santo encontram-se dentro da região da “APA Carste de Lagoa Santa”, uma área de proteção ambiental (IBAMA, Decreto nº 98.881, de 1990). Para esta região, há um mapeamento em maior detalhe feito através do convênio firmado entre o Serviço Geológico do Brasil - CPRM, o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente - IBAMA e a Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, de 1998.

O sítio Lapa de Taquaraçu encontra-se no domínio que abrange a Serra do Cipó. Segundo a Dissertação de Solano de Souza Braga (2011), a Serra do Cipó,

seja lá qual for sua abordagem, sempre estará ligada à Serra do Espinhaço, pois “Serra do Cipó” é um dos nomes regionais recebidos pela Serra (ou Cordilheira) do Espinhaço. A Serra do Espinhaço tem seus limites imersos em algumas polêmicas, alguns acreditam que ela corresponde ao grande mosaico de serras que vai da Serra do Mar até a Chapada Diamantina (GOULART, 2001); outros, que se limita ao conjunto serrano situado entre o Quadrilátero Ferrífero e a Chapada Diamantina. Para este estudo, consideramos, assim como GONTIJO (2008), a área da Reserva da Biosfera da Serra do Espinhaço (RBSE) foi declarada oficialmente pela UNESCO, em 2006, e está completamente inserida no estado de Minas Gerais.

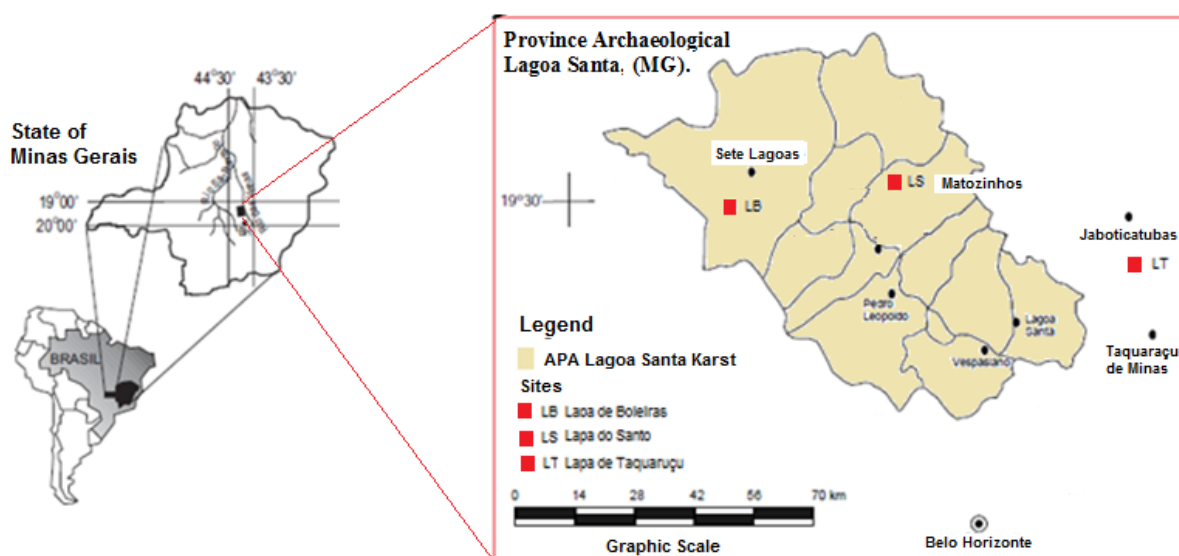


Figura 19 - Localização dos sítios estudados. Modificado a partir de Proust *et al.* (2003).

A RBSE compreende uma área de 3.070.000 hectares. Sua área de abrangência, conforme dados da Fundação Biodiversitas (2009), começa pelas serras de Ouro Preto e Ouro Branco, alcançando também as serras do Caraça, Catas Altas e Barão de Cocais, na região de Santa Bárbara. Na região próxima a Belo Horizonte há as Serras da Piedade, Moeda, Curral e Cipó. A Serra do Cabral encontra-se na região do Alto São Francisco, assim como Diamantina, Serro e Itambé, sendo esta última na região do Alto Jequitinhonha.

Este mesmo autor, ainda, coloca que, segundo informações disponibilizadas pela PUC-MINAS16, o tombamento da RBSE se justifica por esta porção da Serra do Espinhaço abrigar 67% das espécies de plantas ameaçadas de extinção em Minas Gerais, com destaque para a região da Serra do Cipó, que, por ser a mais estudada, abriga o maior número de espécies endêmicas da flora brasileira e um grande endemismo da fauna associada a essas plantas.

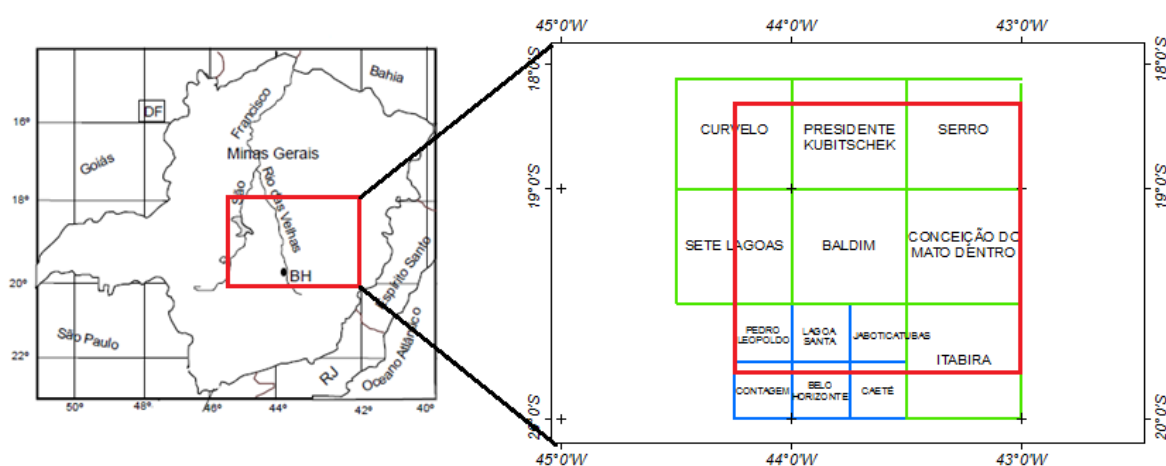
Outro motivador foi o fato de já existirem onze unidades de conservação, dentre Unidades Estaduais, federais e municipais: Parque Nacional da Serra do Cipó, Parque Nacional das Sempre Vivas, Parque Estadual do Itacolomy, Parque Estadual da Serra do Rola Moça, Parque Estadual do Rio Preto, Parque Estadual do Biribiri, Parque Estadual do Pico do Itambé, Estação Ecológica Estadual de Tripuí, Estação Ecológica Estadual de Fechos, Parque Natural Municipal do Ribeirão do Campo¹⁷ e Parque Natural Municipal do Salão de Pedras.

No “Zoneamento síntese da RBSE”, temos como área total 3.076.457,8 ha, sendo a área das zonas-núcleo, de 204.522,14 ha; a área da zona de amortecimento, de 1.979.996,65 há; e a área da zona de transição, de 991.939,01 ha.

A região que abrange os três sítios arqueológicos estudados possui também um mapeamento recente feito através do convênio CPRM/MG e UFMG no Projeto Sete Lagoas-Abaeté, de 2010. O mapeamento abrange as folhas de Abaeté, Baldim, Belo Horizonte, Bom Despacho, Contagem, Pompéu e Sete Lagoas.

As prováveis áreas-fontes dos materiais geológicos para estes sítios podem ser inferidas do trabalho mencionado no início desta parte da tese (Dussin & Farid, 2012). Neste trabalho, tem-se também o que há de mais atual sobre a nomenclatura desta Bacia Mesocenoica.

A Figura 20 ilustra a base cartográfica utilizada para este trabalho a partir de imagens de Eliane Voll (2011).



Base Cartográfica recortada segundo a área de interesse.

Modificado a partir de Eliane Voll (2012)

Figura 20 - Base cartográfica da região dos sítios estudados. Modificado a partir de Eliane Voll (2012).

8.1 - Caracterizações do Meio Físico da Região de Lagoa Santa

8.1.1 - Clima

A região da Província Arqueológica de Lagoa Santa sofre a influência do sistema estacionário denominado Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul (ASAS). O sistema ASAS nada mais é que um sistema de alta pressão atmosférica com centro localizado entre os continentes sul-americano e africano, sendo determinante na definição das condições de tempo no continente sul-americano.

O clima dessa região é amplamente afetado pelo deslocamento longitudinal (zonal) do centro do sistema ASAS ao longo do ano.

A ocorrência de intensa radiação solar incidente faz com que o sistema ASAS apresente um elevado grau de umidade absoluta e temperatura interior elevada, com a predominância das condições de estabilidade atmosférica devido aos efeitos de subsidência (correntes verticais descendentes). Este sistema, no verão, atua entre os limites de latitude 14°S a 33°S, na parte leste do continente sul-americano, afetando grande parte do estado de Minas Gerais.

No inverno, a influência deste sistema impõe condições predominantemente de pouca ou nenhuma nebulosidade e ausência de precipitação, caracterizando o período seco. Devido à sua maior penetração continental nesta época, sua ação é maior sobre o Estado de Minas Gerais (Maia, 1986).

A região apresenta clima do tipo B1 r B'4 a', segundo a classificação de Thornthwaite (1989), onde: B1 corresponde ao tipo climático primeiro úmido, r indica pouca deficiência de água, B'4 significa tipo climático quarto mesotérmico com grande eficiência térmica, e a' indica que a concentração da eficiência térmica no verão é inferior a 48% da eficiência térmica anual.

Com uma variação de temperatura do ar significativa durante todo o ano, a região apresenta uma temperatura média de 23°C. As temperaturas extremas médias registradas ao longo dos últimos 30 anos para a temperatura mínima ficam em torno de 11,2°C, ocorrendo geralmente no mês de julho, e para a máxima, de 29,6°C entre os meses de outubro a março.

A umidade relativa varia de 60% a 77% nos meses mais secos e úmidos, respectivamente, chegando a 96% nos meses mais úmidos.

O período seco nesta região se estende durante 5 meses, de maio a setembro, com menos de 7% das chuvas anuais, a pluviometria média fica em torno

de 1.380 mm, ocorrendo uma grande concentração de chuvas no verão e seca no inverno (Patrus, 1996).

8.1.2 - Hidrografia

A hidrografia da região da Província Arqueológica de Lagoa Santa pode ser caracterizada como mista de componentes fluviais subaéreos e cársticos subterrâneos, onde a drenagem subterrânea acaba surgindo em fontes ou integrando-se a rios subaéreos.

A região é, em sua maioria, segundo Patrus (1986), caracterizada por um carste bem desenvolvido, com a ocorrência de inúmeras feições típicas, como dolinas, ouvalas, poljes, cavernas, sumidouros, surgências e ressurgências. Algumas dessas feições, principalmente os sumidouros, grutas e dolinas, alimentam, juntamente com a infiltração difusa em terrenos em geral permeáveis, um complexo sistema de drenagem subterrâneo cujo nível de base regional é o rio das Velhas. É comum a existência de lagoas, e o escoamento superficial ocorre em menor escala, caracterizado por uma rede de drenagem de baixa densidade.

A principal região da área em estudo encontra-se inserida na porção média superior esquerda e direita da bacia do rio das Velhas, que possui uma área de drenagem de 29.173km², correspondendo a aproximadamente 1,25% da área de drenagem total da bacia. Os sítios Lapa das Boleiras e Lapa do Santo situam-se mais próximos a este divisor de águas em relação ao sítio Lapa de Taquaraçu, que fica a leste.

A drenagem principal da região é o rio das Velhas, ocorrendo na porção sul o ribeirão da Mata e seu afluente, o córrego do Retiro, ilustrado na Figura 21. Na direção norte, encontram-se os córregos do Fidalgo, Capão e Canoas de Santana, que deságuam no córrego do Jaques e este, por sua vez, no rio das Velhas.

O córrego Jaguará é o mais próximo ao sítio Lapa do Santo, assim como o córrego Samambaia, que deságua na Lagoa do Sumidouro; o córrego Palmeiras e o riacho da Gordura, ambos desaguando diretamente no rio das Velhas, são outras das drenagens importantes na região.

Ocorre também uma série de lagoas, distribuídas ao longo de toda a região, de características temporárias, condicionadas pelo regime pluviométrico associado ao nível freático e aos sistemas de fluxo do aquífero cárstico.

Próximo à localidade de Mocambeiro, podem ser citadas as lagoas intermitentes Maria Angélica, Vargem da Pedra, do Brejo e Cerca das Achas. Localizadas ao longo da planície do córrego Jaguará, encontram-se as lagoas intermitentes Vargem de Fora, dos Porcos, Grande, Pequena e de Dentro. As lagoas Santo Antônio, de Confins, Vargem Bonita, dos Mares e Olhos D'água estão localizadas ao sul da APA, e as lagoas do Fidalgo, Samambaia, das Velhas, da Lapinha e do Sumidouro, inseridas na porção leste/nordeste da área.

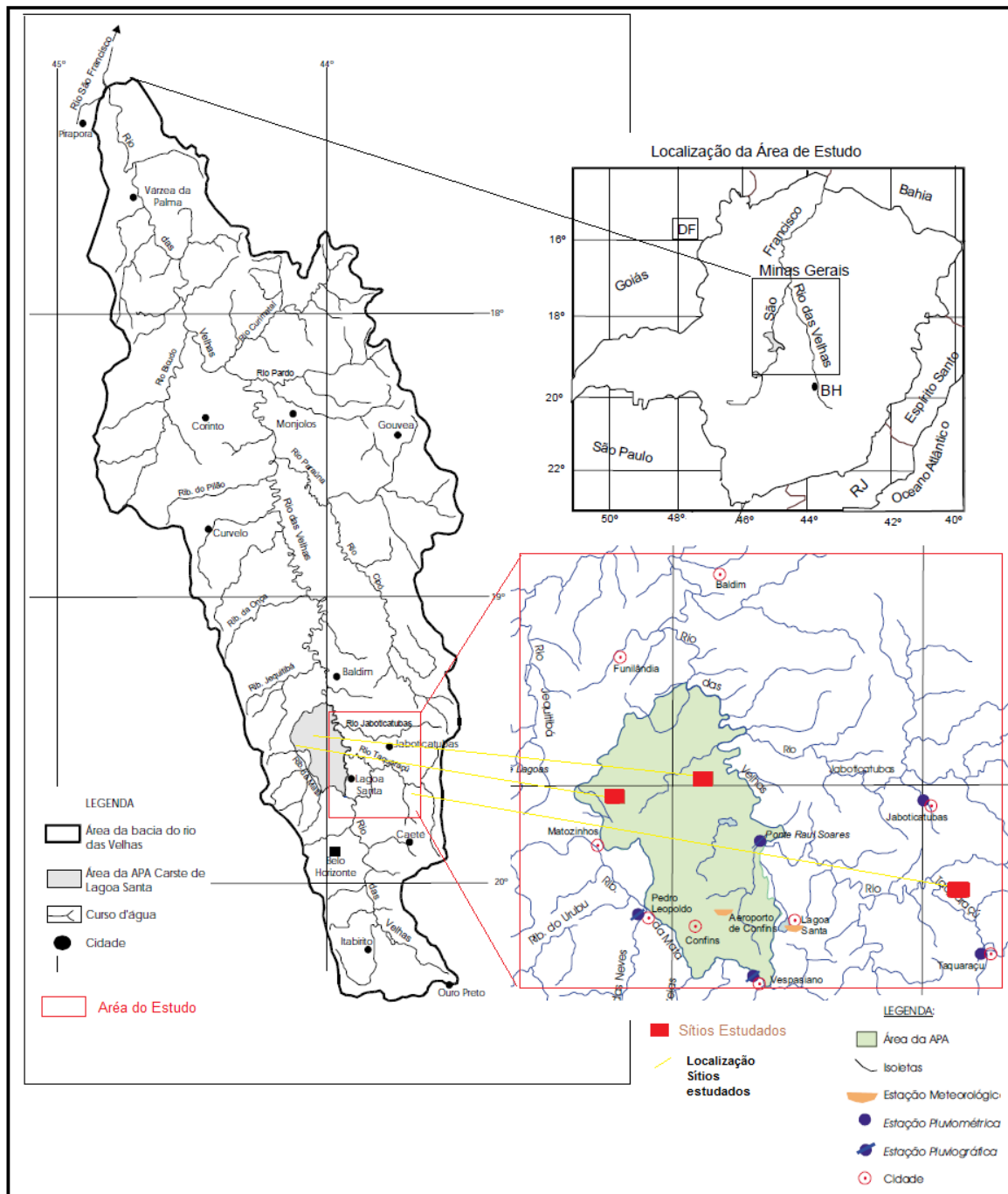


Figura 21 – Mapa das principais drenagens na região em estudo. Fonte: Projeto APA CARSTE LAGOA SANTA - CPRM (1998).

A bacia hidrográfica do rio Taquaraçu está situada na margem direita do médio rio das Velhas. Seus principais afluentes são o rio Vermelho e o rio Preto. O rio Vermelho tem suas nascentes em Caeté, e um afluente importante é o Ribeirão Bonito, manancial de abastecimento desse município. O rio Preto tem nascentes em Nova União, na divisa com o município de Jaboticatubas, na região do Parque do Cipó. Outro afluente importante é o ribeirão do Peixe, cuja nascente está localizada no pé da Serra da Piedade, e sua foz se localiza em Taquaraçu de Minas. A foz do rio Taquaraçu se dá na divisa dos municípios Jaboticatubas e Santa Luzia, em Taquaraçu de Baixo. Os municípios que fazem parte dessa bacia estão oficialmente inseridos na Região Metropolitana de Belo Horizonte.

A bacia do Rio Taquaraçu está também inserida na área de influência do Parque Nacional da Serra do Cipó como visto anteriormente. Outro componente que merece destaque na hidrografia presente no território desta bacia é a Serra da Piedade. Essa constitui um divisor de águas importantíssimo, e está inserida no Quadrilátero Ferrífero, apresentando alta relevância para o abastecimento de água da região.

8.1.3 - Relevo e Geomorfologia

O relevo e a geomorfologia brasileira são marcados por uma grande variação nas estruturas das principais serras brasileiras. Isso não é diferente na região em estudo. A Serra do Espinhaço é um dos principais elementos do relevo brasileiro, sendo um importante divisor de águas na parte oriental do território nacional. Na Figura 27, o mapa em 3D feito de uma imagem de satélite nos mostra a extensão em verde da Cordilheira do Espinhaço, e a segunda imagem de satélite em vermelho, a extensão do Cráton São Francisco, caracterizando a geomorfologia da região estudada.

Esta serra compõe a única cordilheira do Brasil de singular forma e formação e está há mais de um bilhão de anos em constante movimento, se caracterizando como uma cadeia de montanhas bastante longa e estreita, entrecortada por picos e vales. A extensão desta cordilheira é de mais de 1.000 quilômetros no sentido latitudinal, indo do Quadrilátero Ferrífero a norte de Minas e alongando-se até a porção sul da Bahia, com uma diferença mínima de longitude em sua largura variando entre 50 e 100 quilômetros. Esta Cordilheira é descontínua, ou seja, há porções onde seu registro não é mais encontrado. Esta Cordilheira foi considerada

pela Unesco, em 27 de junho de 2005, a sétima reserva da biosfera brasileira, devido a sua grande diversidade de recursos naturais, pois mais da metade das espécies de animais e plantas ameaçados de extinção em Minas Gerais encontram-se nas serras das cadeias de montanhas do sistema Espinhaço. A Serra do Cipó é onde ocorre o maior número de espécies endêmicas da flora brasileira dentro desta mesma cordilheira (Souza Braga, 2011). As raízes africanas, europeias e indígenas se misturam no sistema Espinhaço-Cipó, deixando marcas nos costumes e nas manifestações culturais das comunidades locais. O relevo da Cordilheira do Espinhaço na região do estudo é cárstico e encontra-se instalado em domínio planáltico, mais precisamente no bloco interfluvial ribeirão da Mata - Rio das Velhas.

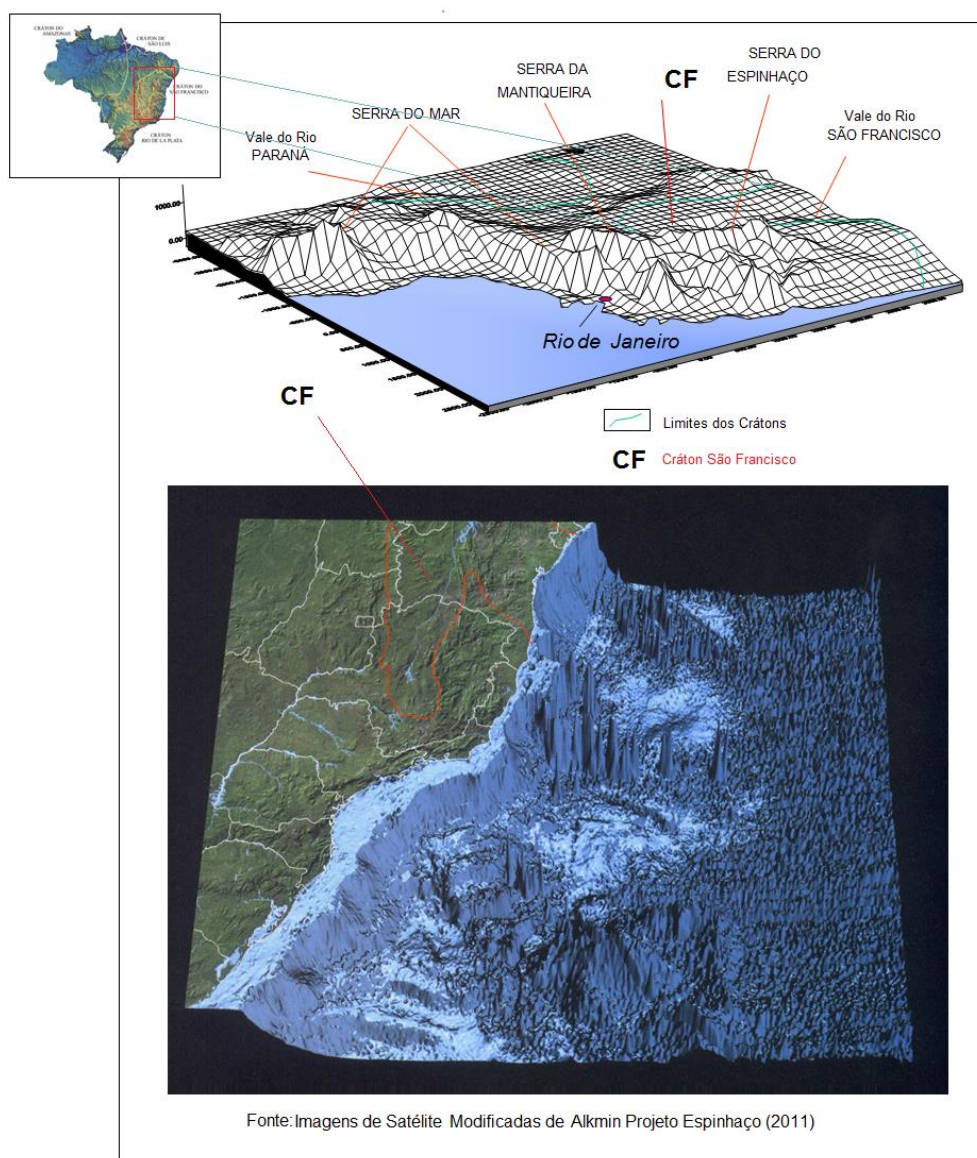


Figura 22 – Imagens de Satélite das principais Geomorfologias Brasileiras e drenagens importantes na região em estudo. Modificado a partir Alkmin (2012).

O relevo cárstico é identificado pela ocorrência de um denso conjunto de feições geomorfológicas tipicamente dissolutivas com predomínio de um relevo ondulado a fortemente ondulado. Para Auler (1994), dois compartimentos fisiográficos maiores descrevem os principais domínios morfogenéticos do carste propriamente dito, para a porção-centro sul da área: O Planalto Cárstico e a Depressão de Mocambeiro, com cotas variando entre 900m, junto à Serra dos Ferradores, e 650m, onde se encontram os níveis de base locais, como a planície de Mocambeiro e a região de Sumidouro. Restos da Superfície Sul-Americana em topos planálticos residuais, marcados por morros alongados e convexos em cotas superiores a 800m, são identificados por Kohler (1989).

Mais detalhes sobre este relevo cárstico podem ser encontrados no trabalho pioneiro como o de Kohler (*op. cit.*) intitulado “Geomorfologia Cárstica na Região de Lagoa Santa, MG”, e também nos trabalhos mais recentes como os de Auler (*op. cit.*), Piló (1998) e Berbert-Born (2000).

No Planalto Cárstico, as partes dissecadas são caracterizadas ou por um relevo fortemente ondulado, em cobertura pedológica, composta por diversas bacias mutuamente articuladas segundo polígonos irregulares (dolinas e uvalas) grosseiramente alinhados, os quais dirigem o escoamento superficial (autogênico) para múltiplos pontos de infiltração como os definidos por Pilo (*op. cit.*), ou ainda segundo áreas onde afloram grandes maciços rochosos lapiezados. *Canyons* e vales cegos entalhados caracterizam bem algumas regiões. A Figura 23 ilustra o relevo de parte da região do estudo. Para Berbert-Born (*op. cit.*), a característica da geomorfologia instalada é a de uma estratigrafia marcada pela sucessão de duas unidades carbonáticas composicionalmente diferenciadas (Formação Sete Lagoas), superpostas por rochas siliciclásticas muito finas (Formação Serra de Santa Helena), estando tal sequência assentada em discordância sobre rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico Arqueano. No Planalto Cárstico esta estratigrafia está fortemente vinculada ao Membro Lagoa Santa e à ocorrência dos calcários puros e homogêneos.

A principal forma que caracteriza e diferencia o relevo desenvolvido sobre calcarenitos calcíticos e os calcissiltitos silicosos, ainda que capeados por mantos pedológicos, refere-se à forma das vertentes das colinas que, segundo Campos (*op. cit.*), é criteriosamente mais suave sobre os carbonatos silicosos comparativamente àquelas sobre os calcíticos. A geomorfologia cárstica pode ser compartimentada em

três domínios: envolvendo a superfície (exocarste); a subsuperfície (epicarste); e o meio subterrâneo (endocarste), segundo Piló (*op. cit.*). As unidades que melhor caracterizam a compartimentação regional, reunindo feições dominantes em relação à genética do sistema hídrico são aquelas definidas por Auler (*op. cit.*).

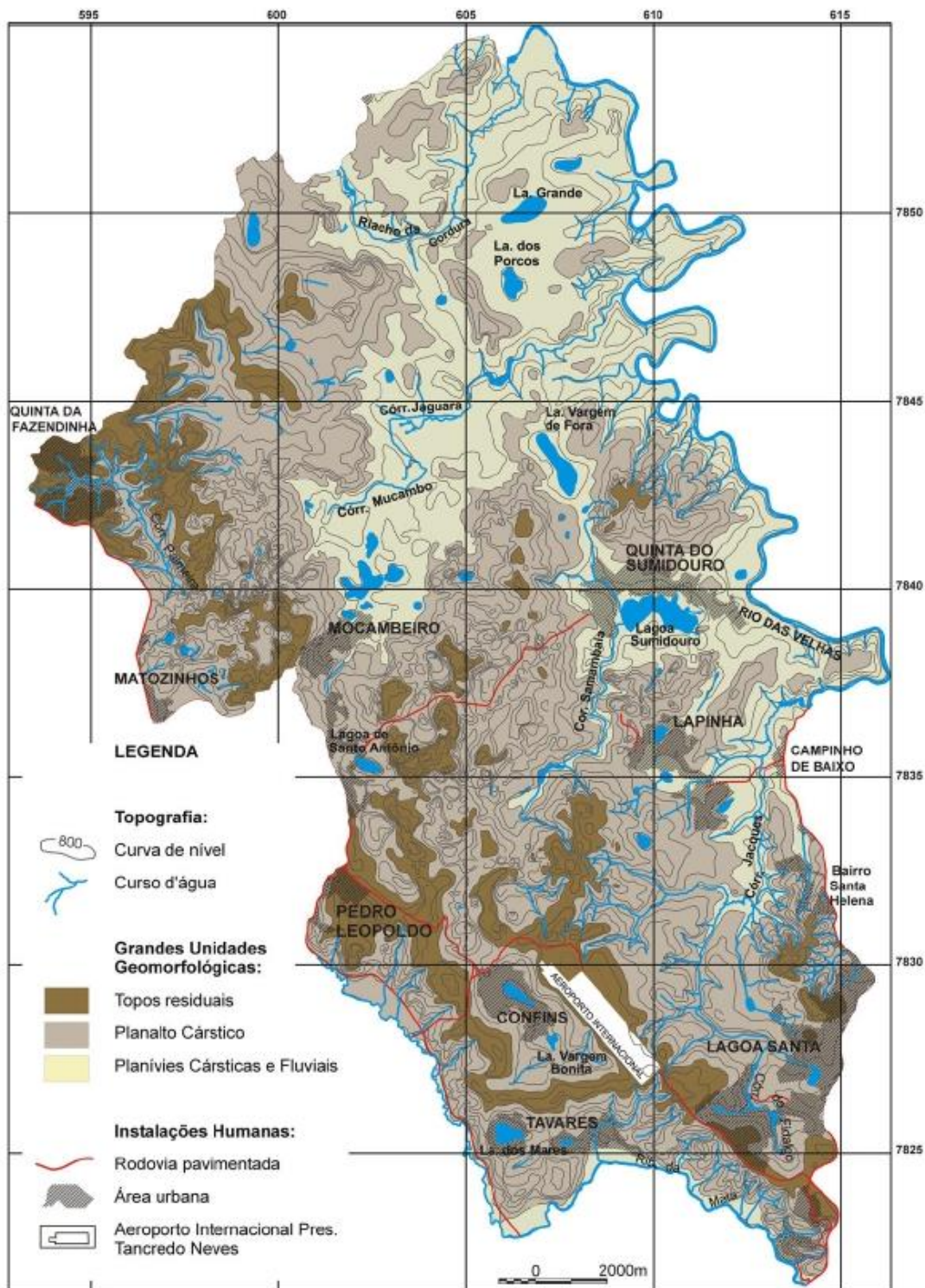


Figura 23 – Mapa de parte das principais feições geomorfológicas de parte da região em estudo. Fonte: Projeto APA CARSTE LAGOA SANTA - CPRM (1998).

O Planalto Cárstico define as áreas de topografia fortemente irregular entre as cotas 850 e 700 metros, com grandes concentrações das seguintes formas cársticas: maciços aflorantes, paredões lineares, torres e verrugas lapiezados, destacando-se a grande frequência de dolinas, especialmente as de dissolução e subsidência (aluviais).

Nesta região, merecem destaque os desfiladeiros e abismos com altos paredões, o Cinturão de Oualas e o Planalto de Dolinas, individualizados em maior detalhe por Kohler (*op. cit.*). Os campos de dolinas caracterizam o carste desenvolvido em áreas cobertas por solos de espessura variável. Conformam bacias maiores, articuladas segundo uma rede celular de polígonos irregulares com um escoamento superficial radial centrípeto, com múltiplos pontos de infiltração situados ao fundo das dolinas e uvalas. Um importante exemplar dessa configuração é a Depressão Poligonal Macacos-Baú de Piló (*op. cit.*).

Segundo este último autor, a maioria das dolinas da região tem sua bacia limitada por um paredão calcário, sendo, portanto, assimétricas em meio-círculo, com fundo chato, côncavo ou afunilado. Dolinas circulares ou ovais com assimetria de vertentes, sem afloramentos rochosos, também são frequentes. Estes conjuntos expressivos que reúnem um alto índice de dolinas e maciços rochosos expostos ou parcialmente encobertos estão na região da Lapinha, Lapa Vermelha, região de Cerca Grande e Jaguará e em regiões de mineração.

Os sistemas fluviais, quando em combinação com os sistemas hidrológicos subterrâneos, são responsáveis pelo modelamento de *canyons* e vales cegos, como a região de Poções, onde também são comuns dolinas de abatimento, segundo Kohler (1989). Ainda segundo este autor, algumas importantes planícies aluviais em vales de vertentes recuadas são também consideradas como componentes do Planalto Cárstico, como nos trechos do curso dos córregos Palmeiras-Mocambo, Samambaia, Jaguará e Gordura. Estas planícies são representadas pelos compartimentos das “Megauvalas com lagoas”, dos “Maciços e planícies do riacho do Gordura” e do “Poljé do Sumidouro”. A planície do córrego Samambaia merece ser destacada nesse domínio, e até mesmo individualizada, por representar uma importante bacia de descarga de águas capturadas nos planaltos circundantes, conduzidas à grande depressão da lagoa do Sumidouro (*Poljé do Sumidouro*), já próxima ao nível de base regional representado pelo rio das Velhas.

Lapiás e/ou *karren* são sulcos e reentrâncias de escala milimétrica a métrica que também são considerados particularidades do relevo cárstico, podendo diferenciar-se de região para região. No carste de Lagoa Santa, um dos tipos mais notáveis dessas formas de dissolução é o desenvolvido ao longo da foliação ou dos bandamentos horizontais (“lapiás de juntas”), conformando canaletas lenticulares ou ovulares, geralmente de dimensões centimétricas a decimétricas, repetidas com grande frequência, em alguns casos, concentrando-se ao longo de determinados horizontes. Caneluras verticais também são comuns (Kohler, *op. cit.*). Este mesmo autor define ainda as superfícies cársticas encobertas como áreas com espesso manto de solo sobrejacente aos calcários, que limitam muito a expressão das formas cársticas. Tais coberturas ocorrem especialmente nos segmentos ocidental e meridional da área. As Superfícies Filíticas recobrem boas extensões da área, onde os carbonatos estão recobertos por rochas metapelíticas. Neste domínio, há ocorrências sugestivas de feições cársticas, que podem se originar da carstificação que ocorre em profundidade nos carbonatos.

Já a Depressão de Mocambeiro é descrita como *poljé*, o que corresponde a uma extensa planície rebaixada com cotas altimétricas em torno de 700 metros, limitada por colinas de vertentes abruptas e grandes afloramentos rochosos. Está alojada sobre um manto argiloso que capeia os carbonatos silicosos da base da sequência carbonática, segundo furos de sondagem. Ela representa a região mais dissecada do carste, com alagamentos periódicos segundo dolinas ou uvalas amplas e suaves. Funciona como nível de base local para onde é dirigida a descarga de boa parte das águas coletadas e drenadas nas áreas de Planalto Cárstico. Em alguns pontos, há maciços rochosos residuais com pequenas cavernas e abrigos associados, classificados como “humes” (Campos, *op. cit.*).

Na região da Província Arqueológica de Lagoa Santa é possível também observar um relevo rochoso irregular instituindo-se sob a cobertura pedológica que, de uma maneira geral, delinea a geometria geral das altas e médias vertentes do relevo superficial (Berbert-Born, *op. cit.*).

Segundo Pilo (*op. cit.*), o relevo epicárstico é marcado por duas feições expressivas: formas residuais ruiformes maiores do tipo torres e lapiás de carste coberto, podendo haver afloramento parcial das feições residuais no perfil de vertentes, conformando as chamadas “verrugas”. O autor citado acredita que a dissolução seja bastante acelerada nessa interface da rocha com o solo, havendo

uma importante atuação das fraturas alargadas na recarga hídrica difusa que incide no estabelecimento de um padrão labiríntico das formas endocársticas (condutos) e na dinâmica do seu preenchimento por sedimentos.

As cavernas - e seus depósitos químicos e clásticos - são os representantes mais importantes do endocarste de Lagoa Santa, sem desconsiderar as "fissuras" ou pequenos condutos que também compõem a trama endocárstica, fundamentais na dinâmica d'água e como *habitat* de uma fauna especial.

Dentro dos limites da área da APA, estão registradas 387 cavernas, chegando ao número de 500 se somar-se o entorno, incluído o município de Sete Lagoas. Considerando a existência de grandes áreas ainda pouco prospectadas, este número serve para dar uma ideia do potencial a novas descobertas. Nenhuma outra localidade apresenta tal densidade de cavernamento, o que a torna um verdadeiro "parque espeleológico". A diversidade de situações, de morfologias e de combinações propicia um apanhado completo e complexo da natureza cárstica em pequenos espaços de área (Campos, *op. cit.*).

8.1.4 - Solos

Os solos da região são Latossolos Vermelho-Escuros, Cambissolos, Podzólicos Vermelho-Escuros e Glei pouco Húmico, além de apresentarem áreas com afloramentos rochosos, constituídas principalmente por rochas calcáreas distribuídas pelos distritos de Pedro Leopoldo e Fidalgo e pela porção central de Matozinhos. Segundo Oliveira (1992) e o mapeamento do serviço Geológico do Brasil – CPRM, as principais unidades que ocorrem na região são:

LEa1 e LEa2 - Compreende a unidade representada pelo Latossolo Vermelho-Escuro álico A moderado, textura muito argilosa. Essas unidades ocupam as porções elevadas do terreno, sendo que a unidade Lea1 ocorre em relevo plano e suave ondulado e a unidade de Lea2 tem como relevo dominante o suave ondulado e ondulado. A região do carste é ocupada em 21,12% por LEa1, e em 11,26% pela unidade LEa2.

PEe1 e PEe2 - A unidade PEe1 compreende os solos Podzólicos Vermelho-Escuros eutróficos Tb A moderado, textura muito argilosa situada nos relevos planos e suave ondulados. A unidade PEe1 perfaz um total de 1,90% da área, e a PEe 2, um total de 6,09%.

Os solos do tipo CAa1 perfazem um total de 8,13%; CAa2, de 4,04%; e CAa3, de 10,06% da área em estudo. CAa1, CAa2 e CAa3 compreendem a associação de solos entre o Podzólico Vermelho-Escuro e o Cambissolo Latossólico álico A moderado, com textura muito argilosa, de relevo ondulado e forte ondulado com microrrelevo forte, cárstico. Essa classe constitui os solos com horizonte diagnóstico B incipiente (Bi). O horizonte A possui desenvolvimento moderado e textura muito argilosa. Os primeiros ocorrem em relevo suave ondulado com microrrelevo moderado cárstico, enquanto os segundos encontram-se no relevo suave ondulado e ondulado, já os últimos compreendendo os Cambissolos cascalhentos e não cascalhentos, assentados no relevo mais movimentado, como o ondulado e forte ondulado, podendo às vezes apresentar pedregosidade tanto na superfície quanto na subsuperfície. CAe - Nessa unidade estão contidos os Cambissolos que ocorrem nas áreas de dolinas, uvalas e áreas de bordas de lagoas. Esses solos, por estarem sob a influência direta do fluxo de água, apresentam-se ricos em cálcio e são eutróficos. Eles perfazem um total de 2,97% da região.

HGPe - Compreendem solos Glei Pouco Húmicos derivados de sedimentos argilosiltosos do Quaternário e de textura muito argilosa. Estes solos somam um total de 4,84% da área mapeada pelo CPRM.

8.1.5 - Cobertura Vegetal

As formações de cerrado e floresta estacional semidecidual são as mais características da região, onde parcela das árvores e arbustos permanece sem folhas durante parte do ano. O cerrado restringe-se a manchas remanescentes, em regeneração ou em transição (mata-cerrado).

Nas dolinas e arredores dos afloramentos rochosos, prevalece a Floresta Estacional Semidecidual. Sobre os afloramentos calcários, desenvolve-se a Floresta Estacional Decidual (“mata seca”), que possui formações vegetais ocorrentes em áreas de afloramento de calcário no Cerrado (Piló, 1998).

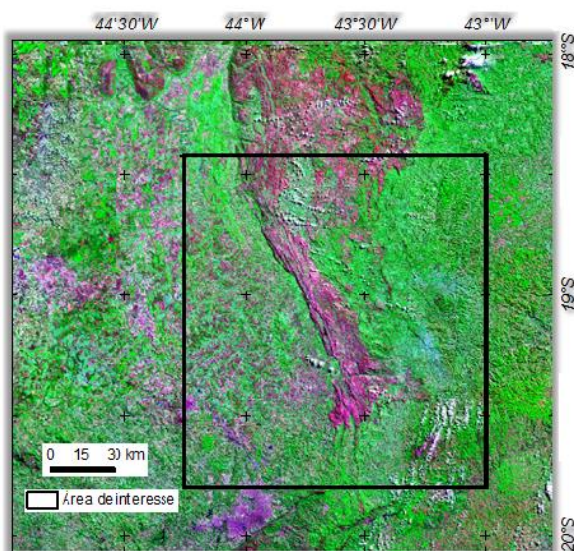
Existem também na área plantios diversos, além de eucaliptos, que são reflorestamentos tradicionais representados por densos maciços florestais, plantados em espaçamentos regulares e normalmente com uma única espécie. Coexistem na APA áreas de pastagens e de pasto sujo, que consiste em um pasto com áreas de regeneração que possuem algumas formações vegetais.

A região do planalto de Lagoa Santa encontra-se sob a influência de dois domínios fitogeográficos principais, que são a Mata Atlântica e o Cerrado (IBGE, 1995). Apresenta ainda algumas peculiaridades relacionadas à presença de enclaves de vegetação, semelhantes às de Caatinga, principalmente nas áreas dos afloramentos calcários (Ab'Saber, 1977).

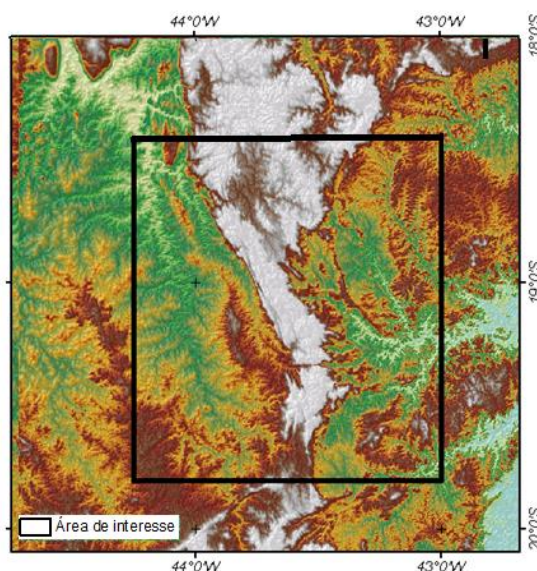
Esta região pertence à província faunística do Cariri-Bororó de Mello-Leitão (1946), uma larga faixa de campos e savanas entre as bacias dos rios Amazonas, Prata e São Francisco, inserindo-se em uma zona geográfica de “Contatos/Enclaves com Floresta Atlântica”, conforme Braga & Stehmann (1990).

Alguns autores descrevem as diferentes formações vegetais da região de Lagoa Santa dividindo-as em primitivas ou naturais (matas, campos, brejos e lagoas) e secundárias ou introduzidas (lavouras e pastagens, geralmente implantadas sobre antigos solos de matas).

As matas são encontradas ao longo dos cursos d'água e sobre os afloramentos calcários. Os campos e cerrados revestem as superfícies aplainadas e os solos menos férteis. Podemos resumir estas características fisiográficas da região através da visualização das imagens da NASA feitas por Eliane Voll (2012), uma das integrantes do Projeto SIG-Espinhaço (Figura 24).



Mosaico de Imagens Landsat fornecidas pela Nasa (SRTM), reprojetoado e recortado segundo a área de interesse.



Modelo Digital do Terreno imagens fornecidas pela Nasa (SRTM), reprojetoado e recortado segundo a área de interesse.

Figura 24 – Imagens de Satélite Landsat fornecidas pela Nasa (SRTM), reprojetoadas e recortadas de acordo com a área de interesse deste Projeto de Doutorado. Modificado de Eliane Voll *et al.*, 2012 - Projeto SIG-Espinhaço.

CAPÍTULO 9 – GEOLOGIA DA REGIÃO

9.1- O Contexto Geotectônico

O Cráton do São Francisco compõe parte do Escudo Atlântico, localizado na porção centro-leste da Plataforma Sul-Americana, sendo individualizado como uma unidade geotectônica do final do Proterozoico Superior por Almeida (1977). Seus traçados limítrofes foram redefinidos por Alkmim *et al.* (1993) e Alkmim (2004).

A Figura 25 nos mostra um mapa da região e do seu contexto geotectônico, onde ficam ressaltadas as principais coberturas e estruturas destas cadeias de montanhas. Segundo Alkmim (2007), as faixas de dobramento adjacentes ao Cráton do São Francisco representam o registro dos terrenos acrescidos às bordas do referido cráton por colisões diacrônicas durante o ciclo Brasileiro (Neoproterozoico a Eopaleozoico), com vergência para dentro do Cráton do São Francisco.

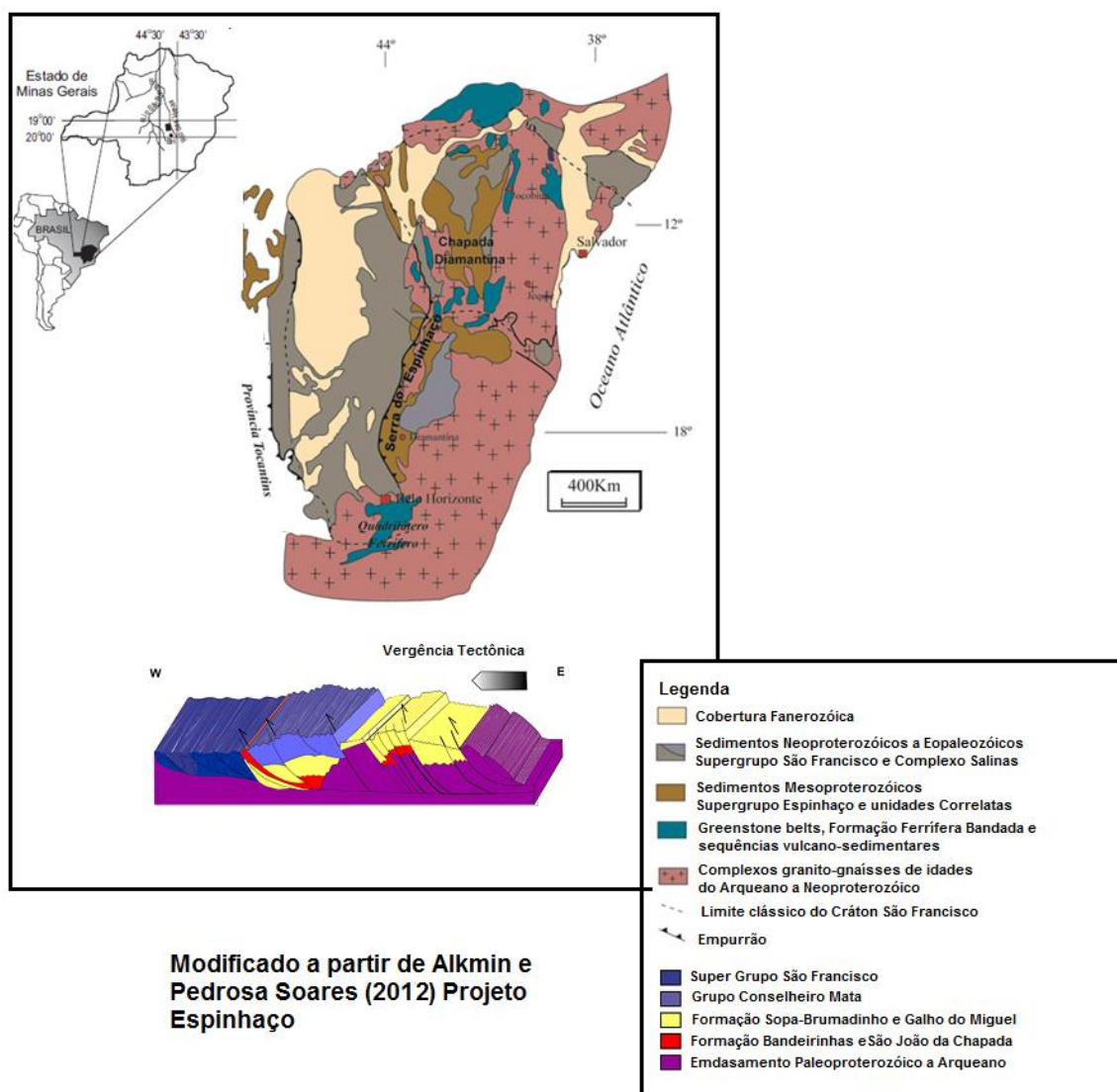


Figura 25 – Mapa com o contexto Geotectônico da Região da Serra do Espinhaço Meridional. Modificado a partir de Alkmim (2012).

Segundo Marshak & Alkmin (1989), Chemale *et al.* (1993) e Dussin & Chemale (2012) e demais referências, a Serra do Espinhaço, *senso lato*, é formada pelos metassedimentos dos supergrupos Espinhaço e São Francisco, além de sedimentos fanerozoicos associados. Para estes autores, em termos gerais, o embasamento das unidades do Espinhaço compõe-se de rochas supracrustais e infracrustais arqueanas e paleoproterozoicas, geradas em diferentes ciclos de acreção crustal. A região sofreu um processo de rifteamento iniciado ao final do Ciclo Transamazônico, entre 1.8 a 1.7 Ga., que originou as unidades do Supergrupo Espinhaço (SG Espinhaço).

Em especial, na região do Cráton São Francisco, o rifteamento é determinado pela presença de magmatismo bimodal de composição ácida alcalina a alcalina potássica com geração de magma de assinatura crustal e mantélica, respectivamente. Este rifteamento evoluiu para uma sedimentação marinha formando ambientes deposicionais diversos como lacustre, aluvial, fluvial, fluvial-eólico, deltaico e marinho raso a plataformal. Estes mesmos autores colocam, ainda, que no início do Proterozoico a região foi submetida a novos processos de rifteamentos gerando uma inversão inicial pela aglutinação das massas continentais das placas Congo-São Francisco, Rio de La Plata-Paraná, em processo de edificação de montanhas, denominado por Alkmim *et al.* (2006) de “Tectônica Quebra-Nozes”. Durante este período, ocorreu a formação de arcos magmáticos devido aos processos de subducção e consequente deformação das coberturas sedimentares e vulcano-sedimentares como as do SG Espinhaço bem como do seu embasamento.

O processo de inversão culminou em uma intensa deformação e geração de crosta oceânica bem como na deposição das unidades de bacia de *antepaís* como as do Grupo Bambuí no Cráton São Francisco e da Formação Salinas na Faixa Araçuaí. Para Pedrosa-Soares *et al.* (2007) e Alkmim *et al.* (2007), durante a progressiva colisão das massas continentais do Continente do Congo e da Península São Francisco gerou-se um arco magmático expressivo com granitogênese pré, sin e pós-tectônica associada aos empurrões envolvendo o embasamento Paleoproterozoico e Arqueano na Faixa Móvel Araçuaí. Ao final deste ciclo orogênico, já com uma crosta espessa, ocorreu um colapso gravitacional e, conseqüentemente, a geração de intensa granitização entre 520 e 490 Ma, definida como pós-orogênica.

9.2 – A Geologia Regional

Como vimos anteriormente, nesta área do estudo há ocorrência de uma sequência de calcários atribuída ao Proterozoico Superior. Esta sequência é denominada de Grupo Bambuí, fazendo parte do Supergrupo Espinhaço, que se estende desde as proximidades de Belo Horizonte e prolonga-se ininterruptamente até a região de Olhos D'Água, em Minas Gerais. A Figura 26 resume a coluna estratigráfica para a região.

Os sítios e abrigos sob-rocha na região de Lagoa Santa encontram-se exclusivamente nos calcários da Formação Sete Lagoas.

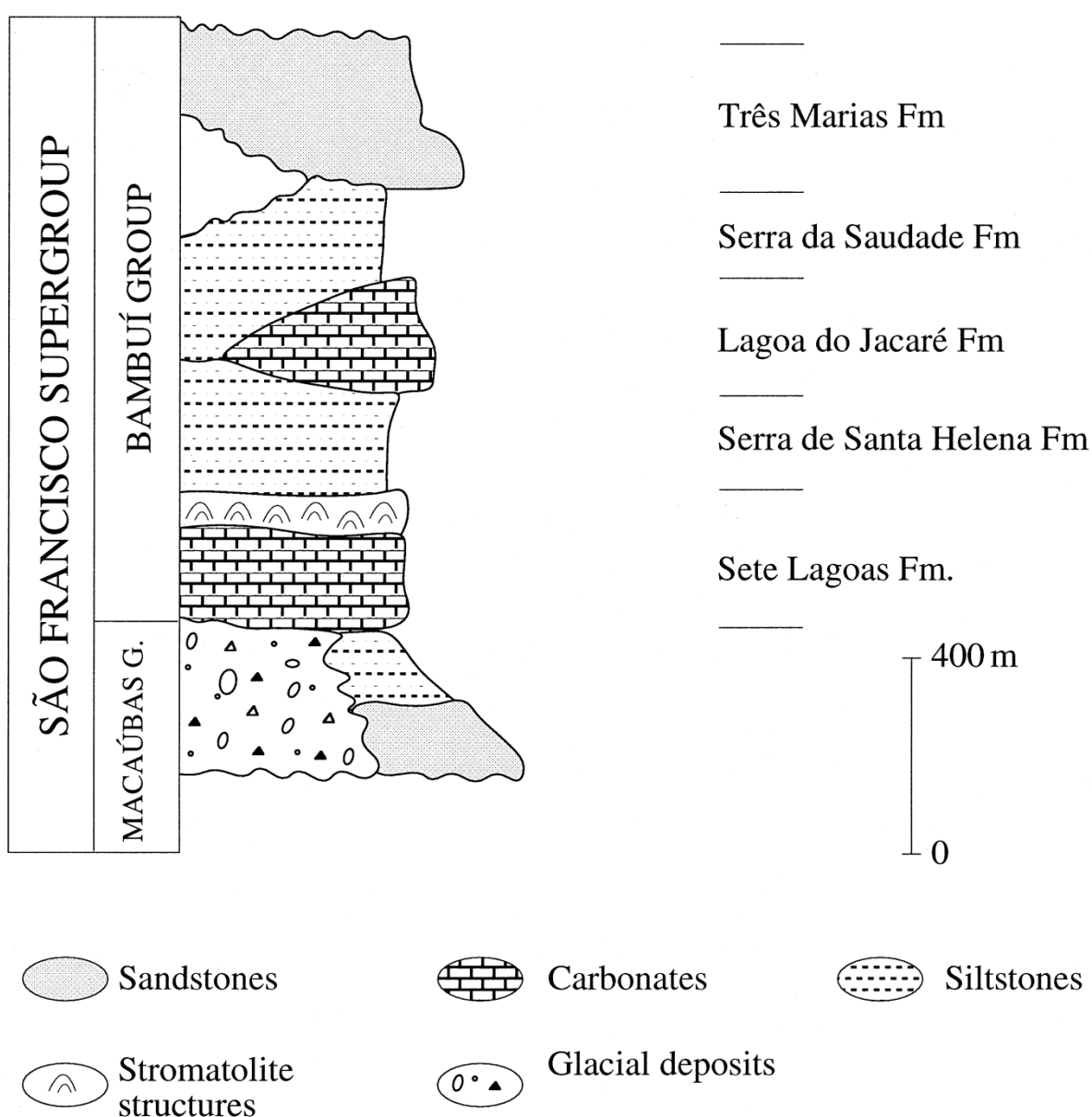


Figura 26 - Coluna estratigráfica do Supergrupo São Francisco, Bacia de São Francisco (Dardenne, 1978).

O sítio Lapa Grande de Taquaraçu sofre uma influência diferenciada dos outros dois sítios por se encontrar em uma região fora do carste e com maior proximidade das Serras do Cipó e da Cordilheira do Espinhaço. Através de levantamentos geotécnicos, ocorreu uma subdivisão do Grupo Bambuí em Complexo Calcário de Santa Helena. Este complexo compreende uma sequência de rochas metapelíticas, representada por siltitos de tonalidade cinza de estratificação plano-paralela, com abundantes venulações de quartzo e, mais raramente, argilitos esverdeados, segundo Dardenne (1979).

De acordo com os mapeamentos geológicos executados na área, foram identificadas as seguintes unidades litoestratigráficas para a região: Complexo Gnáissico–Migmatítico, Grupo Macaúbas, Grupo Bambuí e Coberturas Cenozoicas.

9.2.1 - Complexo Gnáissico-Migmatítico

Este complexo metamórfico é constituído de rochas gnáissicas, granitoides e migmatíticas que formam o substrato mais antigo, servindo de base para a deposição das rochas supracrustais e para a formação da bacia do grupo Bambuí. Compreende um conjunto ou associação de rochas gnáissicas diversas que se misturam às porções granitoides e a zonas migmatizadas, com característica polimetamórfica. Estas rochas foram geradas principalmente no Arqueano e no Paleoproterozoico. Intrusões máficas de 1,7 Ga, 0,9 Ga e mesozoicas também são para região (Silva *et al.*, 1995).

9.2.2 – Grupo Macaúbas

O Grupo Macaúbas foi originalmente definido com *status* de formação por Moraes (1928), Moraes & Guimarães (1930) e Moraes (1932) para designar a sequência de “*phyllonitos* conglomeráticos, com algumas camadas associadas de quartzito” presentes na bacia do rio homônimo e na Serra do Catuni (Formação Macaúbas). Seu caráter glaciogênico foi primeiramente proposto por Branner (1919) e reiterado por Moraes-Rêgo (1930), Guimarães (1931), Moraes (1932). Schöll (1973) elevou a Formação Macaúbas à hierarquia de Grupo, reunido posteriormente no Supergrupo São Francisco de Pflug & Renger (1973). O Grupo Macaúbas registra um evento tafrogênico regional, inicialmente acompanhado de magmatismo de caráter básico por volta de 1,0 Ga (Uhlein *et al.*, 1995; Pedrosa-Soares *et al.*, 2001; Gradim *et al.*, 2005). Comporta uma sequência proximal, formada por depósitos pré-

glaciais, glaciais e transicionais, e outra distal, que encerra turbiditos de margem passiva e restos ofiolíticos (Pedrosa-Soares *et al.*, 1998, 2001). O rifteamento teria sido entre *c.a.* 1000 e 880 Ma, e os registros de oceanização da bacia estariam em torno de 660 Ma (Queiroga *et al.*, 2007).

9.2.3 – Grupo Bambuí

As rochas do Grupo Bambuí são rochas carbonáticas Neoproterozoicas, em uma sequência de sedimentos pelito-carbonáticos capeados por um pacote arenoso com espessura média de 800 a 900 metros e máxima de 2.000 metros, ocupando 300.000 Km² ao longo do rio São Francisco, principalmente entre os estados de Minas Gerais e Bahia. Estas rochas vêm sendo descritas e estudadas desde 1817, quando, de acordo com Costa & Branco (1961), Eschwege descreveu as rochas calcíferas e ardosianas aflorantes a oeste do rio São Francisco.

Vários trabalhos foram desenvolvidos desde então na região e inúmeras subdivisões foram feitas devido à diversidade faciológica de difícil correlação por falta de continuidade lateral. Um histórico mais completo sobre a bacia do Grupo Bambuí pode ser visto em Magalhães (1989), Nobre-Lopes (1995) e, recentemente, em Dussin & Chemale Jr. (2012), entre outros, ilustrado pela Figura 26. Problemas na nomenclatura e na evolução estratigráfica estão sintetizados no Léxico Estratigráfico Brasileiro (1984) e por Braun (1988).

A estratigrafia aqui considerada é a definida inicialmente por Dardenne (1978) e Braun (1988) e ampliada por Tuller (1991) com o reconhecimento de sete fácies deposicionais para o Grupo Bambuí, ilustrada pela coluna estratigráfica da Figura 26 e da Figura 27, onde apresentamos apenas a parte da coluna adotada para esta região da Bacia do São Francisco, modificada a partir de Alkmin (2012).

Para Kohler (1989), os sedimentos do Grupo Bambuí correspondem a um calcissiltito e/ou microespatitos/espatitos, micritas, subordinados a calcarenitos finos e margas (Membro Pedro Leopoldo) e calcarenito, espatitos e calcilutitos subordinados (Membro Lagoa Santa).

Este último autor utilizou-se do termo tectofácies e dividiu a área de estudo em três domínios estruturais, estabelecendo também um modelo para a sedimentação da área, compreendendo sequências transgressivas e regressivas (Figura 28).

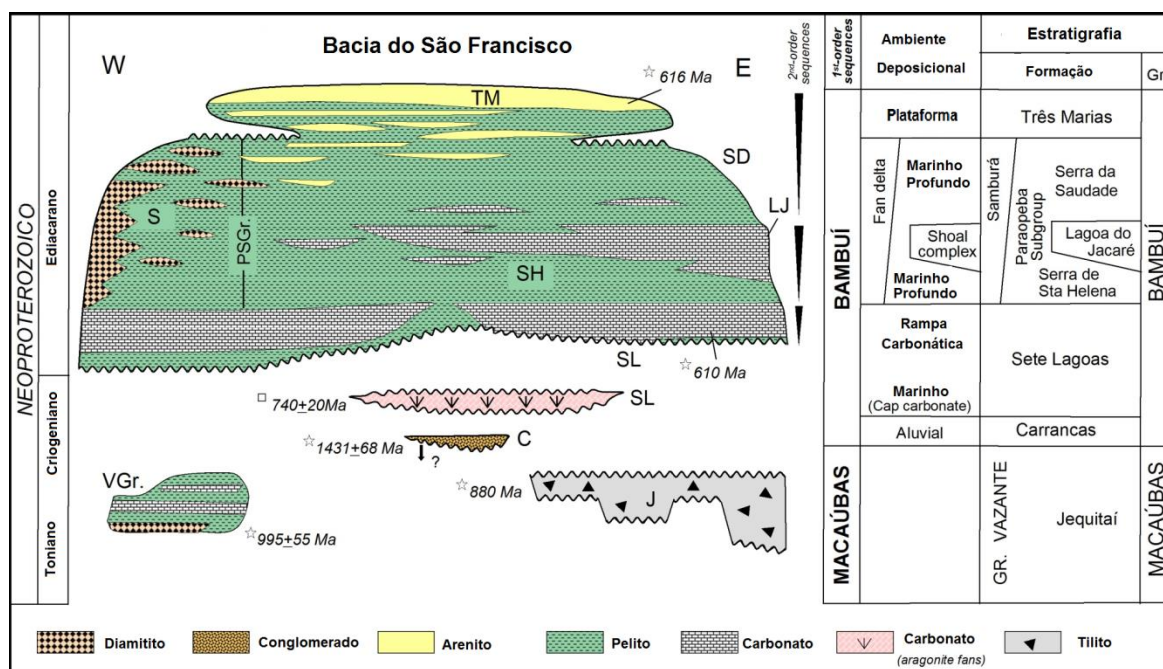


Figura 27 – Coluna Estratigráfica Composta do Cráton do São Francisco na Região do Grupo Bambuí e Macaúbas. Modificado a partir de Alkmin (2012).

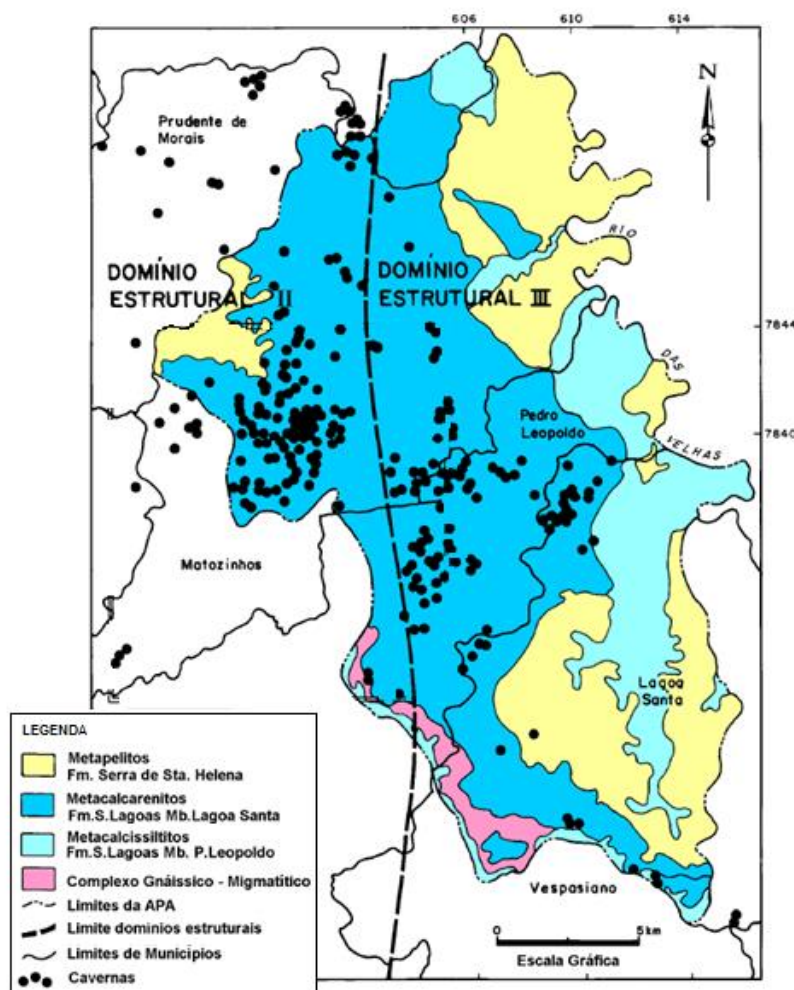


Figura 28 – Domínios Estruturais Cráton da área da APA do Carste de Lagoa Santa e Região do Grupo Bambuí. Modificado a partir de Projeto Vida CPRM (1998).

9.2.3.1 - Formação Sete Lagoas

Pelas características regionais da Formação Sete Lagoas, sugere-se a existência de um mar epicontinental à época de sua deposição, cobrindo extensas áreas continentais, extremamente rasas e com declives pequenos, restringindo a circulação da água e provocando sua hipersalinização. Essa estabilidade de condições permitiu igualmente a ampla distribuição de unidades como a Formação supracitada (Dardenne, *op. cit.*). Inicialmente, a deposição da Formação Sete Lagoas se deu pela invasão de áreas continentais pelo mar, inundando as partes mais baixas, representadas pelos carbonatos mais finos e claros do Membro Pedro Leopoldo. Posteriormente, uma regressão marinha possibilitou a deposição dos calcários mais grosseiros e escuros, pertencentes ao Membro Lagoa Santa, e, novamente, a ocorrência de uma nova transgressão marinha é representada pelos clásticos finos da Formação Serra de Santa Helena.

O Membro Pedro Leopoldo é formado por calcários chamados “impuros” ou silicosos, onde predominam os seguintes litótipos: calcissiltitos, microespatitos, espatitos, micritas, subordinadamente calcarenitos muito finos, margas e milonitos protoderivados. Essa unidade acha-se exposta em quase toda a área da APA Carste de Lagoa Santa, ocorrendo, principalmente, na margem esquerda do rio das Velhas, nos vales do ribeirão da Mata, Bebedouro e próximo a Tavares, ao norte e ao sul da Quinta do Sumidouro, bordejando a Lagoa Santa e a jusante do ribeirão da Gordura. O Membro Pedro Leopoldo situa-se na base da Formação Sete Lagoas, sobrepondo o complexo gnáissico-migmatítico, geralmente por falha de descolamento, mostrando contato brusco e discordante, definido quando observado em exposições favoráveis.

O Membro Lagoa Santa da Formação Sete Lagoas é constituído por calcarenito, calcissiltito, espatito e microespatito, brechas, estromatólitos e milonitos protoderivados. Acha-se exposto em aproximadamente 60% da área em estudo. Aparece em uma faixa de NWSE, partindo do vale do ribeirão da Mata, passando por Confins, Mocambeiro, Fidalgo, Matozinhos, Quinta da Fazendinha, Lagoa da Banana, adentrando em Sete Lagoas. Surge em corpos isolados ao norte da Lagoa dos Porcos e ao sul próximo a Tavares. Sobrepõe-se ao Membro Pedro Leopoldo em contato brusco através de falha de descolamento, onde se observa maior intensidade de veios de calcita e quartzo. As primeiras estimativas feitas sobre a idade do Grupo Bambuí foram baseadas no seu conteúdo fóssilífero e nas

comparações efetuadas com outras ocorrências semelhantes, de outras partes do mundo. Assim, os primeiros autores estimaram uma idade Paleozoica, baseada na semelhança desses sedimentos com os do vale do Mississipi, nos Estados Unidos (Dardenne, 1979).

Amaral & Kawashita (1967), utilizando folhelhos da Formação Sete Lagoas, obtiveram uma idade através do método Rb/Sr de 585 Ma (R.I - 0,83). Essa idade foi reforçada pela determinação de Almeida & Hasui (1969), utilizando o método K/Ar em xistos sericíticos da Formação Paracatu, obtendo a idade de 580-650 Ma. Segundo Kawashita (1996), os estudos paleontológicos para o Bambuí são poucos devido à escassez de fósseis e por seus materiais serem desfavoráveis para preservação (carbonatos, folhelhos e siltitos). A Tabela 1 apresenta os resultados compilados de Kawashita (1996) para as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em calcários do Grupo Bambuí na região próxima a este estudo.

Tabela 9 – Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}\%$ (PDB) e $\delta^{18}\text{O}\%$ (PDB) em calcários Grupo Bambuí. Modificado a partir de Kawashita (1996).

Sample	Type	Locality/Formation	Sr(ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}\%$	$\delta^{18}\text{O}\%$
MF-7C	Black lims. Oolitic	Bom Despacho/Sete Lagoas	2050	0.70739	15.18	-6.20
MF-7D	Black lims. Oolitic	Bom Despacho/Sete Lagoas	2750	n.d.	14.97	-7.23
MF-7E	Black lims. Oolitic	Bom Despacho/Sete Lagoas	1350	0.70748	13.59	-7.37
MF-7G	Black lims. Oolitic	Bom Despacho/Sete Lagoas	1340	n.d.	14,33	-6,99
MF-9D	Grayish blackLims.	Pains-Arco/Sete Lagoas	2710	0.70758	10.96	-9.01
MF-9F	Grayish black lims	Pains-Arco/Sete Lagoas	1030	0.70836	11.90	-7.80
MF-10B	Black limestone	APAMIG/Sete Lagoas	490	0.70757	0.90	-7.75
MF-10D	Black limestone	APAMIG/Sete Lagoas	1420	n.d.	1.19	-7.93
MF-10F	Black limestone	APAMIG/Sete Lagoas	840	n.d.	0.84	-8.08
MF-11B	Grayish white marble	P. Vêu de Noiva/Sete Lagoas	240	0.70851	-0.9	-8.3
MF-11D	Grayish white marble	P. Vêu de Noiva/Sete Lagoas	210	n.d.	-0.92	-8.52
MF-11F	Grayish white marble	P. Vêu de Noiva/Sete Lagoas	200	0.70900	-0.93	-8.63
MF-12D	Grayish marble	P. Fazenda do Cipó	190	n.d.	-0.41	-9.51
MF-12E	Grayish marble	P. Fazenda do Cipó	200	n.d.	-0.48	-9.73
MF-12G	Grayish marble	P. Fazenda do Cipó	170	0,71007	-0.22	-9.55
PSB13403	Black limestone	Montalvânia/Sete Lagoas	1210	0.70767	n.d.	n.d.
RC1-GO	Grayish black lims	Rio Corrente/ Sete Lagoas	1370	0.7075	n.d.	n.d.

Referência: **1** – Kawashita *et al.* (1993); **2** – Kawashita *et al.* (1987); **3** – Chang *et al.* (1993).

A composição isotópica do Sr em calcários do Bambuí foi apresentada pela primeira vez por Kawashita *et al.* (1987), sendo o valor para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,70767, o valor mais provável para o “Mar” Bambuí. Chang *et al.* (1993) e Kawashita *et al.* (1993 e 1994) revisaram este valor para $0,70740 \pm 0,00005$. Este mesmo autor ainda coloca que, para rochas sedimentares, as datações mais

precisas são aquelas obtidas por metodologia U/Pb em zircões separados de tufos vulcânicos ou datando rochas ígneas que cortam parte dos estratos sedimentares. A Formação Sete Lagoas foi depositada sobre um clima glacial, evidenciada pelas razões negativas registradas nos carbonatos pelo $\delta^{13}\text{C}$ e razões baixas apresentadas pelas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

9.2.3.2 - Formação Serra de Santa Helena

A Formação Serra de Santa Helena abrange uma litologia monótona, em que predominam litótipos de origem siliciclástica e, mais raramente, sedimentos carbonático. Os siliciclásticos muito finos correspondem a siltitos e argilitos. O metamorfismo que atuou sobre as rochas dessa formação apresenta características de baixo grau. A formação Serra de Santa Helena ocorre tipicamente na serra homônima, em Sete Lagoas, constituindo uma grande mancha em planta e recobre continuamente a formação subsequente, apresentando com frequência pequenos corpos de formas diversas, que representam resquícios de uma erosão diferenciada e muito intensa na região, conforme Kohler (1989).

As rochas pelíticas, para Resende (2002), possuem granulometria muito fina e são as que têm maior teor de calcário, aparentando-se a margas e confundindo-se pedologicamente com o calcário. Sua ocorrência é maior entre a Lapinha e na parte a sul de Lagoa Santa, a norte encontra-se entre Fidalgo e São Bento, a oeste sua ocorrência é nas proximidades de Quinta da Fazendinha e a leste, próxima à Quinta do Sumidouro. Estas rochas surgem imediatamente acima da formação Sete Lagoas normalmente com passagem brusca através de contato tectônico.

Scholl (1976) dividiu a Formação Serra de Santa Helena em três subunidades: porção basal, englobando filitos e ardósias intercaladas a margas e calcários; porção mediana, composta de filitos e siltitos subordinados e com topo coberto por siltitos e quartzitos finos intercalados com filitos. Segundo estes autores, os sedimentos carbonáticos são lentes de diferentes dimensões compostas de margas e calcarenitos muito finos, com espessuras de camadas laminares com estratificação plano-paralela e com a ocorrência de marcas de ondas assimétricas em diferentes direções de paleocorrentes. As estratificações destas camadas algumas vezes são estratificações cruzadas de pequeno porte. As lentes de sedimentos carbonáticos correspondem a calcarenitos muito finos de cor cinza-escura a preta, constituindo-se de corpos pouco espessos intercalados nas

encaixantes que geralmente são siltitos, folhelhos e argilitos. Essa sequência encontra-se cortada por abundantes veios de quartzo ou veios de quartzo-feldspatos dobrados, quase sempre preenchendo as fraturas ou zonas de alívio. O mergulho das rochas desta sequência varia desde sub-horizontal a inclinada, com intensos dobramentos e cavalgamentos. A espessura destas camadas apresenta valores bastante variáveis. Existem locais onde as camadas medem centímetros, enquanto em outras regiões atingem valores de até 200 metros de espessura. Ocorrem nesta formação também lentes de calcissiltitos com intercalações de argilitos e siltitos (margas).

9.2.3.4 - Coberturas Cenozoicas

Podemos subdividi-las em depósitos detrito-lateríticas e aluvionares, que sintetizaremos a seguir, com base em Kohler (1989).

9.2.3.4.1 - Coberturas Detrito-lateríticas

Os sedimentos desses depósitos superficiais são muito diversificados quanto à sua composição e distribuição, sendo formados por cascalhos finos, areias e materiais siltico-argilosos em porções limonitizadas, ocorrendo na forma de finas camadas, ou porções limonitizadas e/ou em concreções ou blocos. O Projeto da CPRM baseado nas análises de Kohler (*op. cit.*) atribui a essas coberturas uma origem residual resultante da provável ação de ciclo erosivo responsável pela alteração, lateritização e desagregação das rochas mais antigas.

9.2.3.4.2 - Depósitos Aluvionares

Os depósitos aluvionares são muito comuns na área e foram divididos em dois tipos principais, sendo que o mais atual corresponde a aluviões recentes dos rios ainda em curso. Estes rios às vezes inundam extensas planícies, formando também, com alta frequência, terraços aluvionares. Os terraços aluvionares se dispõem em dois níveis bem distintos, sobrepondo-se aos sedimentos mais recentes, sendo de fácil identificação em campo. Os depósitos recentes são encontrados nas margens ou dentro dos atuais cursos d'água da região, formando cordões alongados e contornos irregulares nos canais desses cursos. Os terraços antigos são vistos nas margens e arredores do rio das Velhas, onde estão sendo trabalhados pelo homem. Estes terraços antigos se situam abaixo dos depósitos

aluviais recentes. Geralmente, assentam sobre os vários tipos litológicos em contatos bruscos e sem definições claras. Esses sedimentos pertencem à era Cenozoica do período Quaternário, onde os sedimentos dos terraços mais antigos correspondem ao Pleistoceno, e os mais recentes, ao Holoceno.

Os depósitos aluvionares recentes são formados por sedimentos continentais terrígenos inconsolidados e mal selecionados com predominância de materiais tipo cascalhos, areias, siltes e argilas. Os cascalhos constituem a fração mais pesada e se tornam mais grosseiros para o montante dos cursos d'água constituídos por grãos arredondados a subarredondados e/ou subangulosos de quartzo e fragmentos de rochas. Os blocos de matações frequentemente estão associados a esses depósitos e refletem uma textura rugosa com manchas esbranquiçadas. Há também a ocorrência de outro tipo de terraço sobreposto ao anterior, composto, predominantemente, por sedimentos areno-argilosos com grânulos de quartzo, em áreas muito utilizadas para agricultura e por pastagens, possuindo boa topografia e grande fertilidade.

CAPÍTULO 10 – METODOLOGIA APLICADA

10.1 - A Metodologia de Separação e Preparação das Amostras

As metodologias isotópicas foram empregadas em fragmentos de conchas do tipo *Megalobulimus*, *Obilongos complexo*, *Diplodon sp*, *Diplodon fontainianus*. Destes espécimes estudados, cerca de 90% dos fragmentos encontrados nos três sítios são de *Megalobulimus*. Os fragmentos de conchas são recolhidos após os sedimentos escavados passarem por peneiras nos sítios arqueológicos.

Estes sedimentos das escavações e os fragmentos líticos ou não líticos (p. ex., sementes, ossos, dentes, frutos, etc.) dos sítios arqueológicos fazem parte do acervo dos Projetos de Pesquisa do Laboratório de Estudos Evolutivos e Humanos da Universidade do Instituto de Biologia da Universidade de São Paulo (LEEH-IB-USP) e do Instituto Max Planck de Antropologia Evolutiva, responsáveis por sua curadoria.

Os fragmentos, após curadoria em laboratório, foram separados e preparados em quatro etapas principais: limpeza mecânica, limpeza química, moagem com auxílio de gral de ágata e *microdrill* e separação química. Durante as duas primeiras etapas deste processo, fotografias digitais com máquina Sony W35X foram

realizadas para acompanhamento do procedimento de limpeza e verificação da eficiência do processo (acervo fotográfico da autora, ilustrado pela Figura 32).

O acervo fotográfico é muito amplo; por isso, aqui colocamos apenas um exemplo de como a amostra de fragmento de concha coletada em campo é processada através das limpezas antes das análises isotópicas. O mesmo processo foi utilizado para fragmentos de dentes, neste caso separando-se o esmalte e a dentina de cada amostra.

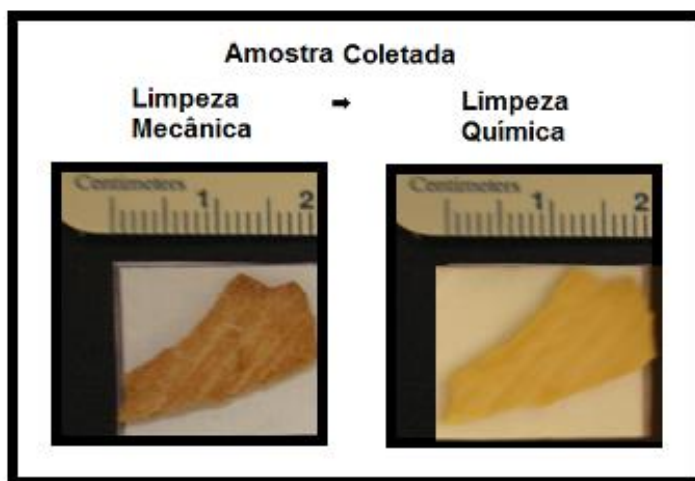


Figura 29 – Fragmento de concha após a etapa de limpeza mecânica e química.

Na etapa de limpeza mecânica, os fragmentos foram limpos com uma escova com cerdas plásticas macias para remoção das impurezas maiores. A este processo de limpeza mecânica, seguiu-se um processo de limpeza com água nos fragmentos emersos dentro de béqueres de plástico em aparelho de lavagem utilizando sistema ultrassônico e água deionizada, até certificação de que todas as impurezas aderidas fossem eliminadas. Após esta etapa, as amostras foram secas em temperatura ambiente ou em estufa.

Na etapa de limpeza química, as amostras foram acondicionadas em béqueres de plástico e lavadas com peróxido de oxigênio (H_2O_2)_{dil.}, ácido acético glacial (0;1N) e água ultrapura para eliminar quimicamente qualquer resíduo restante de matéria orgânica ou óxidos de ferro. Em casos considerados ineficientes, as amostras foram submetidas a limpeza com ácido clorídrico (0,1N) durante alguns segundos. Após a completa eliminação das impurezas, as amostras foram novamente secas em temperatura ambiente em estufa em ambiente limpo.

Uma vez seca, as amostras passaram por processo de moagem realizado com almofariz e pistilo de ágata até a formação de um pó fino. Amostras de difícil

moagem foram cominadas com auxílio de *microdrill* de ponteira. Cada amostra foi pesada em balança de precisão em alíquotas entre 0,2 a 20mg e separadas de acordo com o isótopo a ser analisado.

10.2 - A Metodologia de Separação do Sr

Numerosos métodos têm sido descritos para separação e purificação do estrôncio de interferentes inertes. O artigo de Aldrich *et. al.* (1953) recomenda resinas de troca iônica como uma importante ferramenta para isolar os elementos de interesse na geoquímica isotópica. A técnica mais comum de separação envolve troca de cátions por cromatografia utilizando ácidos como ácido clorídrico (HCl). Pin & Bassin (1992) utilizaram HCl 2M e resina AG 50W-X8 (trocadora de cátions), pois o Sr é mais retido que os outros elementos como Al, Fe, Mg, Ca, Na e Ti. Estes autores observaram que a separação do Sr^{2+} de outros elementos presentes em altas concentrações é limitada, devido principalmente à pequena diferença entre seus coeficientes de distribuição. O coeficiente de distribuição do Sr^{2+} é $D=17,8$, enquanto o Ca^{2+} possui um coeficiente $D=12,2$ e o Al^{3+} , $D=12,5$, ocasionando a necessidade da utilização de colunas muito longas com grandes quantidades de ácido ou a promoção de uma purificação do estrôncio.

Nos trabalhos realizados por Horwitz *et al.* (1990 e 1991), o estrôncio pode ser eficientemente extraído com ácido nítrico através da utilização de uma resina específica para Sr em pequenas colunas de Teflon. Esta resina específica para Sr é fabricada pela indústria Eichrom (Darien, IL) com o nome comercial de Sr Spec, sendo constituída de uma solução de 4,4'(5')-bis(ter-butilciclohexano)-18-crown-6(DtBuCH18-C6) em 1 octanol suportado por um substrato inerte (Amberchrom CG-72ms). A capacidade desta resina é de 8,9 mg Sr/ml de resina, sendo necessária uma pequena quantidade de ácido nítrico ou de água para a eluição do Sr.

As amostras para as análises isotópicas de Sr foram preparadas via digestão após a sua dissolução da seguinte forma: os fragmentos em pó pesados são dissolvidos utilizando-se 500 μ L de HNO_3 5N após aquecimento em chapa quente, com uma temperatura de aproximadamente 60°C durante 1 hora.

As amostras digeridas são colocadas em tubos e centrifugadas durante 10 minutos em potência média, o sobrenadante retirado é seco novamente em temperatura mais alta de aproximadamente 100°C. Após a última secagem,

procede-se à redissolução da amostra para a separação cromatográfica do Sr com 250 μL de HNO_3 5N.

As amostras redissolvidas são separadas em microcolunas de Teflon, ilustradas na Figura 33 (Eichrom 20X2 ml), com a utilização de ácido nítrico (HNO_3 5N) e 200 μL de resina Eichrom Sr Spec 100-150 μ . A separação cromatográfica é dividida em 3 etapas: limpeza e condicionamento da resina; adição da amostra a ser separada através de eluição; e coleta do Sr. A etapa de limpeza da resina é feita adicionando-se água ultrapura em duas adições de 50 μL e três adições de 2 ml, sendo o condicionamento da coluna realizado com a adição de 600 μL HNO_3 5N (3x200 μL). As amostras são redissolvidas previamente em 250 μL de HNO_3 5N e adicionadas às colunas com a eluição de 1 ml de HNO_3 5N para sua lavagem, sendo este 1ml dividido em quatro adições de 250 μL .

O Sr é coletado finalmente através da eluição de 1 ml de água ultrapura em duas adições de 500 μL . No final, adiciona-se 1 gota de HNO_3 7N e 1 gota de H_3PO_4 0,25N e leva-se as amostras à chapa quente revestida de Teflon até secagem completa.

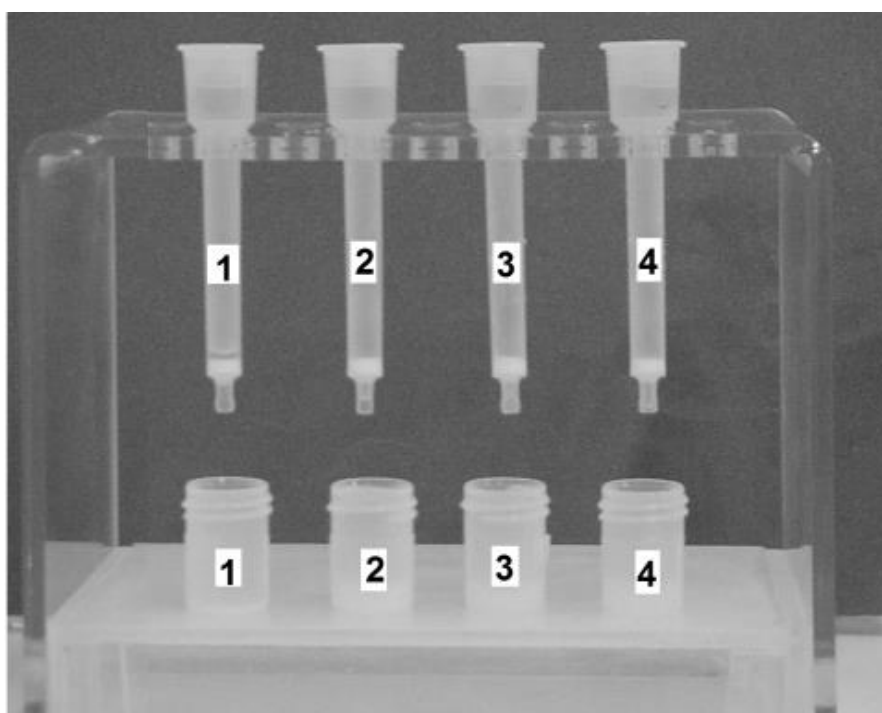


Figura 30 – Microcolunas de Teflon durante separação de Sr.

As amostras secas, quando analisadas em equipamento do tipo TIMS, são dissolvidas com 2 μL de H_3PO_4 suprapuro 0,1 N (observando-se para que estes se misturem por completo com a amostra) depositado sobre um filamento simples de

rênio degaseificado com a adição posterior de 1 μ L de cloreto de tântalo (TaCl_5). A secagem inicia-se abaixo de 1.5 A; após a gota ficar plana, aumenta-se lentamente a corrente do amperímetro até que ocorra uma ligeira incandescência, isto é, até que seja visto o excesso de ácido fosfórico fumegar. Os padrões utilizados para comparação são depositados da mesma forma.

Quando as amostras são analisadas em equipamento tipo ICP-MS, as amostras secas são dissolvidas com 3 ml de HNO_3 a 3% e colocadas em tubos de centrifugação para posterior análise.

10.3 – A Espectrometria de Massas

A espectrometria de massas é uma técnica analítica instrumental que permite separar espécies iônicas pela razão entre a massa e a carga. O transporte dos íons ocorre em trajetórias dependentes de sua razão massa/carga e pela ação de um campo elétrico e/ou magnético. Os espectrômetros de massa trabalham com íons positivos ou negativos de elementos ou espécies moleculares em um sistema de ultra alto vácuo, de 10^{-7} a 10^{-9} mbar. A ionização da amostra é fundamental, pois é necessário acelerar a massa no analisador, que, por sua vez, faz a deflexão de íons em função da massa, da velocidade e da intensidade de campos elétricos e/ou magnéticos.

Quando empregada em moléculas orgânicas, a espectrometria de massas nos dá informações sobre constituição estrutural, energias de ligação, cinética, físico-química e quântica das moléculas. Com moléculas inorgânicas, esta técnica, devido a sua capacidade de detecção de isótopos, permite determinar a composição elementar e isotópica. A determinação de composição isotópica constitui-se em ferramenta de pesquisa nas áreas clínica, geoquímica, geocronológica, paleoambiental, hidrológica, agrônômica, ambiental e de alimentos. A espectrometria de massas é reconhecidamente um dos métodos analíticos mais antigos.

O início da espectrometria de massas ocorreu através do experimento de J.J. Thomson com raios catódicos em 1912. Neste, os átomos do gás neon foram ionizados e acelerados através de um cátodo oco, sob a ação de um campo magnético e de um campo elétrico, fazendo com que os íons se dispersassem, descrevendo trajetórias separadas correspondentes aos isótopos do Ne.

Aston, em 1919, aprimorou o aparelho de Thomson e produziu um novo tipo de aparelho de raios positivos, no qual se alcançava maior separação de íons de

diferentes massas, cada massa correspondendo a um número definido de íons, com mesma razão carga/massa. Este novo equipamento, por registrar um espectro de massas em uma película fotográfica, foi denominado espectrógrafo de massas e destinava-se a determinações de massas atômicas. O equipamento desenvolvido permitiu a este pesquisador descobrir 212 isótopos naturais. A comunidade científica passa então a aceitar a existência dos isótopos de elementos estáveis depois da apresentação por Aston de seu espectrógrafo de raios positivos, que usava campos elétricos e magnéticos para separar íons de diferentes massas e focá-los em relação à velocidade de cada íon.

Paralelamente ao desenvolvimento do espectrógrafo de massas promovido por Aston, Dempster construiu um instrumento basicamente mais simples e apropriado para medidas quantitativas de isótopos, apesar de não poder ser usado para fazer medidas de massas atômicas. O aparelho de Dempster foi chamado de espectrômetro de massas ("Mass Spectrometer"- MS), uma vez que a corrente de íons era medida eletronicamente e não registrada numa chapa fotográfica como no de Aston. Dempster, além de desenvolver o primeiro espectrômetro moderno, fez a importante descoberta do isótopo ^{235}U .

Segundo Martinelli *et al.* (2009), com o aprimoramento do espectrômetro de massas na década de 30, por Alfred Nier e colaboradores, os isótopos estáveis passaram a ser utilizados como traçadores ambientais. Norman e Werkman (1943) foram pioneiros na utilização do ^{15}N no estudo de absorção de nitrogênio por soja.

No final da década de 1940, o aumento na precisão dos espectrômetros de massas permitiu ao grupo associado a Harold Urey, da Universidade de Chicago, desenvolver uma série de pesquisas sobre a variabilidade natural do hidrogênio (Irving Friedman), carbono (Harmon Craig), nitrogênio e oxigênio (Samuel Epstein). Em 1947, Urey explica e quantifica os efeitos da variação isotópica (fracionamento) em abundâncias naturais em uma publicação que se tornou clássica aos estudos isotópicos. Até 1950, o grupo da Universidade de Chicago tinha aprimorado a precisão dos espectrômetros de massas em 10 vezes, e até 1957 os colaboradores no grupo de Urey tinham aumentado consideravelmente as possibilidades de utilização dos isótopos estáveis em estudos naturais e estabelecido procedimentos rigorosos de correções e padronização de dados. Em 1961, Harmon Craig publica um artigo onde são descritos os fatores de correções analíticas e as padronizações de resultados.

A datação de eventos geológicos baseada em isótopos radiogênicos começou com Nier (1939 e 1948), com base nos estudos dos isótopos de U, Th e Pb. Nier observou que, dependendo da composição química e da idade, as composições isotópicas de Pb variavam. Aldrich e Nier (1948) também observaram que as composições isotópicas de Ar e Ca se alteravam devido ao decaimento radioativo do K (potássio). Desta forma, nascia a Geocronologia moderna com base nestes dois métodos no início dos anos de 1950 (*in* Sato & Kawashita, 2002).

Segundo estes últimos autores, os espectrômetros modernos são constituídos por três partes distintas:

i) a fonte, onde se dá a ionização da amostra e, conseqüentemente, a formação de um feixe de íons positivos direcionados e acelerados pela ação de um campo elétrico constante, através de um colimador constituído por um sistema de fendas posicionadas com diferentes orientações;

ii) o analisador de massa magnético, onde ocorre a separação do feixe iônico de acordo com as massas dos diferentes isótopos constituintes, pela ação de um campo magnético de intensidade regulável;

iii) o sistema de detecção e de amplificação do sinal elétrico provocado pelo feixe iônico, onde são determinadas as abundâncias relativas dos diferentes isótopos pela comparação das intensidades dos diferentes sinais.

O método de ionização utilizado em espectrometria de massa de fonte sólida é a ionização térmica ou de superfície. A amostra nesta técnica é depositada sob a forma de um sal num filamento metálico, por onde passa uma corrente elétrica que controla a temperatura do mesmo. Durante a análise, a temperatura do filamento sobe gradualmente por via de uma fonte elétrica bastante estável, até se atingir a temperatura em que coexistem simultaneamente os fenômenos de volatilização e sublimação da amostra. Os espectrômetros que utilizam esta técnica de ionização são denominados “Thermal Ionization Mass Spectrometer” (TIMS). A ionização térmica tem como vantagem a ausência da libertação de gases ionizados que iriam contribuir para o aumento da linha de base e das interferências. A desvantagem deste método reside na dificuldade de regulação da emissão iônica, o que poderá ser em parte ultrapassado pela escolha do tipo de filamento e do método de deposição consoante o elemento a analisar.

As amostras do trabalho de doutoramento de Flávio Rizzi Calippo (2011) foram realizadas em equipamento tipo TIMS. O equipamento mencionado foi um VG

Sector-54 de geometria estendida e dotado de um sistema multicoletor de íons composto de nove coletores Faraday, sendo um coletor central e oito laterais, com a possibilidade de utilização de um cintilador Daly na posição axial. Para as análises de Sr, utilizamos apenas um filamento de rênio na posição central.

O segundo equipamento TIMS utilizado neste projeto pertence ao LAGIR (Laboratório de Geocronologia e Isótopos Radiogênicos – UERJ), foi um TRITON-FINNIGAN. Trata-se de um espectrômetro de massa multicoletor, dotado de 8 coletores Faraday e 3 contadores de íons, dois acoplados à massa baixa e um na posição central.

O terceiro e principal equipamento utilizado neste trabalho para as análises isotópicas de Sr em fragmentos de conchas e dentes foi o MC-ICP-MS Thermo-Finnigan, modelo Neptune, da Universidade Federal de Brasília (UnB), equipamento igual ao do LGI-UFRGS. Este equipamento é aparelhado com 9 copos Faraday, uma fonte fotomultiplicadora de íons na posição central e 6 múltiplos contadores de íons (MICs), colocados acima dos copos Faraday, com uma configuração que permite a análise de concentrações em ultratraços de isótopos.

Esta técnica tem se destacado nas Geociências, nas últimas décadas, a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP Inductively Coupled Plasma). O plasma indutivamente acoplado é um dispositivo no qual ocorre à vaporização, atomização e ionização do aerossol da amostra introduzida na forma líquida através de um sistema constituído de uma bomba peristáltica e nebulizador.

A fonte de plasma atomiza as amostras em seus átomos constituintes e ioniza-os para formar cátions atômicos. A eficiência de ionização é altíssima, podendo chegar a 100% dos átomos neutros que adentram no interior do plasma de argônio. A espectrometria de massas com fonte de plasma tem sido amplamente descrita na literatura. O acoplamento da fonte de plasma apresenta a capacidade de quantificar individualmente cada isótopo abrangendo elementos desde o Li até o U, com sensibilidade caracterizada por taxas de contagens de mais de 1 MHz/ppm para um elemento monoisotópico. As desvantagens de um equipamento ICP-MS em relação ao TIMS são o alto custo com gases e sua manutenção, que é um pouco mais complicada. As vantagens são a eliminação de deposição de amostras em filamentos e a maior rapidez no tempo de análises.

Para efeito de comparação, as razões isotópicas devem ser coerentemente ajustadas para um valor de consenso, conforme Kawashita *et al.* (1997). O valor

observado no Sr do padrão internacional conhecido como NBS-987 é algo em torno 0,710250, e o valor para o padrão de Sr abreviadamente conhecido como SrN (E&A) corresponde a algo como 0,708025. Mais informações sobre padrões de análises de Sr podem ser vistas na primeira parte desta tese e no artigo 1.

Aqui cabe apenas ressaltarmos o que é o composto (SrCO_3) de Sr que tem sido utilizado desde a década de 60 como um padrão internacional em substituição a um outro, conhecido como SrN Eimer e Amend, abreviadamente SrN(E+A). As medidas da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ normalizadas para um valor de consenso em que se assume $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$ (Nier, 1950) têm servido para aferir os diversos tipos de espectrômetros de massa conhecidos como TIMS ou até mesmo tipo ICPMS. Mais de 90% dos resultados normalizados estão na faixa entre 0,71020 e 0,71031, o que, em média, resulta em um valor próximo de 0,71025.

Com o que temos nos deparado é a falta de consenso na comunidade geocronológica, isto é muito importante para a quimioestratigrafia (estratigrafia utilizando Sr, ou abreviadamente do inglês - SIS), como discutimos na primeira parte desta tese. A diferença entre o valor observado pelo Caltech e proposto originalmente, de 0,71014 pelo NBS de 0,00017, pode redundar em um erro de até 4.4 Ma para uma idade inferida por SIS utilizando a razão para estimar a idade de um material (ex., foraminífero) terciário, mais jovem que 36 Ma (Oligoceno). Em menor grau são afetadas as idades assim inferidas em outros períodos no Fanerozoico e também em aplicações como aquelas a que estamos visando em Geoarqueologia. Mas, para as devidas comparações, as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ deveriam estar ajustadas para um valor de consenso mundial, o que não foi estabelecido até hoje. Nos demais trabalhos da autora da presente tese, serão ajustados os dados para 0,710250. Aqui também cabe mencionar apenas a razão média de $0,71027 \pm 0,00002$ (2SD) para as medidas com TIMS ou ICP-MS.

Durante este trabalho desenvolvido na UnB, os dados obtidos para o padrão NBS-987 estiveram totalmente dentro do esperado. Como análises que envolvem fragmentos de conchas possuem alto teor de Sr, os valores de branco não são muito significativos. Amostras como microfósseis calcários, onde o teor de Sr é baixo, o branco é ferramenta crucial nas análises, não sendo este o caso aqui. Os valores de branco para o Sr variaram entre 0,71325 a 0,74391 para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Os resultados para o Sr no padrão chamado de Tune na UnB, que nada mais é que o NBS-987, também ficaram dentro do esperado, com os valores variando

apenas na quinta casa após a vírgula. Os valores encontrados para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ficaram entre 0,710247 a 0,710292. Esta variação nos mostra que o padrão durante o período de análises se comportou adequadamente, conferindo-nos total confiança nos resultados obtidos para os fragmentos de conchas.

10.4 - Análises de Isótopos Estáveis

O presente trabalho ocupa-se de um assunto do qual os modernos arqueólogos têm se valido para estudos de migração e dieta alimentar, através de estudos propiciados pelos isótopos de Sr, C e O. Particularmente, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, como marcador isotópico, tem uma faixa de valores própria para uma determinada área, que é, por sua vez, vinculada ao tipo de terreno e também ao tipo de alimentação que pode fazer parte de um ciclo simples ou mais complexo, como discutido anteriormente.

As amostras de fragmentos de conchas previamente limpas e pulverizadas foram pesadas e realizaram-se análises de C e O. Para estas análises, procedeu-se à pesagem de em torno de 2 mg de cada amostra. Após a pesagem, as amostras foram analisadas em espectrômetro de massa de fonte gasosa do tipo Delta Plus Advantage, da Thermo-Finningan, mais H DEVICE. Neste equipamento de fonte gasosa estão acoplados vários acessórios que permitem a determinação das razões isotópicas.

Na configuração do sistema da Universidade de Brasília (UnB), as determinações são realizadas *on-line* e com o auxílio de *autosampler*, permitindo, assim, alta confiabilidade analítica, quando o equipamento está em pleno funcionamento. As análises utilizam analisador tipo GAS BENCH II para determinações de diferenças por mil das razões isotópicas $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ em carbonatos em relação a padrões internacionais e nacionais.

No equipamento da UnB, o total de um torrete de amostras é de 54. Primeiro se analisa um padrão e, depois, 9 amostras. Os padrões analisados a cada torrete são: primeiro padrão NBS 19, segundo padrão NBS 18, terceiro padrão BSB Brasília, quarto padrão GEFA, quinto padrão CM-1 e o último padrão a cada torrete é o BSB Brasília. As análises começam pelo padrão e depois são analisadas as amostras. No início das análises é feito um “*flush*” nas amostras para que se tenha absoluta certeza de que a atmosfera da amostra está inerte antes da reação.

A quantidade de amostra é proporcional à quantidade de C e O que ela vai gerar. Carbonatos de fragmentos de conchas, geralmente, geram muito C e O, portanto não é necessária uma quantidade muito grande de amostras. Amostras com quantidades pesadas acima de 0,4 a 0,5 mg podem sofrer diluição e o resultado ficar muito ruim. Amostras de dentes como esmalte e dentina também geram uma quantidade grande de C e O.

Os resultados obtidos para os padrões durante o período de análises ficou totalmente dentro do esperado, fornecendo total confiabilidade no equipamento durante as análises, ou seja, o equipamento estava reproduzindo muito bem os dados esperados. Observou-se que fragmentos de conchas de cores diferentes, mas de mesma profundidade, apresentam valores similares para os isótopos estáveis de C e O e o erro associado aos valores de $\delta^{13}\text{C} = 0,05\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = 0,10\text{‰}$.

10.5 – Referências da Terceira Parte

ALDRICH, L. T.; NIER, A. O. 1948, The occurrence of He" in natural sources of helium. **Phys. Rev**, v. 74, n. 11, p. 1590-1694.

ALKMIM, F. F. (2004): **O que faz de cráton um cráton? O Cráton do São Francisco e as revelações Almeidianas ao delimitá-lo**. In: V. Mantesso Neto, A. Bartorelli, C. Dal Ré Carneiro e B. Brito Neves (orgs.). *Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques Almeida*. São Paulo; Editora Beca, 17-35.

ALKMIM, F. F. (2012). In DUSSIN, I. A. & CHEMALE JR., F. **Geologia Estrutural e Estratigrafia do Sistema Espinhaço – Chapada Diamantina e sua aplicação nas Bacias Mesocenoicas da Margem Passiva Brasileira**. Belo Horizonte: Edição do Autor, 2012. 218 p.

ALKMIM, F. F., MARSHAK, S., PEDROSA-SOARES, A.C., PERES, G.G., CRUZ, S., WHITTINGTON, A. Kinematic evolution of the Araçuaí-West Congo orogen in Brazil and Africa: nutcracker tectonics during the neoproterozoic assembly of Gondwana. **Precambrian Research**, v. 149, p. 43-64, 2006.

ALKMIM F. F., NEVES B. B. B & ALVES J. A .C. 1993. Arcabouço tectônico do Cráton do São Francisco - Uma revisão. In: DOMINGUEZ JML & MISI A (Ed.). *O Cráton do São Francisco*. Salvador, **SBG-NBA/SE**, SGM, CNPq. p.45-62.

ALKMIM, F. F.; PEDROSA-SOARES, A.C.; NOCE, C.M. & CRUZ, S.C.P. Sobre a Evolução Tectônica do Orógeno Araçuaí-Congo Ocidental, **Geonomos**, n. 15, v.1, p. 25–43. 2007.

ALMEIDA, F. F. M. de. O cráton do São Francisco. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 7, n. 4, p. 349-364, 1977.

ALMEIDA, F. F. M. & HASUI, Y. 1969. Geocronologia do Centro-Oeste brasileiro. *Mineração e Metalurgia*, 50(295) p.43-46.

AMARAL, G. & KAWASHITA, K. 1967. Determinação da idade do Grupo Bambuí pelo método Rb-Sr. In: CONOR. BRAS. GEOL., 21. Curitiba, 1967. Anais, SBG, p. 214-217.

ANGELUCCI D.E. A partir da terra: a contribuição da Geoarqueologia. In: J. Mateus & M. Moreno-García (eds.), *Paleoecologia Humana e Arqueociências. Um programa multidisciplinar para a Arqueologia sob a tutela da cultura. Trabalhos de Arqueologia*, v. 29, IPA, Lisboa, p. 35-84, 2003.

ARAÚJO, Astolfo Gomes Mello. **Teoria e método em arqueologia regional: um estudo de caso no alto Paranapanema**. Universidade do Estado de São Paulo. 2001. Tese de Doutorado.

ARAÚJO, A. G. M.; FEATHERS, J. K.; ARROYO-KALIN, M.; TIZUKA, M. M. (2008). Lapa das Boleiras Rockshelter: Stratigraphy and formation processes at a Paleoamerican site in Central Brazil. *J Arch Sci* 35: 3186–3202.

ARAÚJO, Astolfo Gomes de Mello; NEVES, Walter Alves (orgs.). **Lapa das Boleiras – Um Sítio Paleoíndio do Carste de Lagoa Santa, MG, Brasil**. São Paulo: Anna Blume, 2010.

ARRUDA, J. PILETTI, N. **Toda a História: História Geral e do Brasil**. Editora: Ática, Ed. 13ª, 728 p. São Paulo, 2010.

ASTON, Francis William. LXXIV. A positive ray spectrograph. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 38, n. 228, p. 707-714, 1919.

AULER, A.S. **Hydrogeological and hydrochemical characterization of the Matozinhos-Pedro Leopoldo Karst, Brazil**. Western Kentucky, 110p. (Master of Science, Faculty of the Department of Geography and Geology). 1994.

BABINSKI, M. **Idades isocrônicas PbPb e geoquímica isotópica de Pb das rochas carbonáticas do Grupo Bambuí, na porção sul da Bacia do São Francisco**. São Paulo, 1993. 133p. (Tese de doutoramento) - USP/IPEN.

BACHMANN, L. & ZECELL, D. M. **Estrutura e composição do esmalte e da dentina**. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2005. 299 p.

BALTER, V., RENAUD, S., GIRARD, C., & JOACHIMSKI, M. M. (2008). Record of climate-driven morphological changes in 376 Ma Devonian fossils. *Geology*, 36(11), 907-910.

BASTOS, M. Q. R. 2009. **Mobilidade humana na pré-história do litoral brasileiro: Análise de isótopos instáveis de estrôncio no sambaqui do Forte Marechal Luz**. Dissertação de Mestrado. Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca: Rio de Janeiro.

BASTOS, M. Q., SOUZA, S. M., SANTOS, R. V., LIMA, B. A., SANTOS, R. V., & RODRIGUES-CARVALHO, C. Human mobility on the Brazilian coast: an analysis of strontium isotopes in archaeological human remains from Forte Marechal Luz Sambaqui. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 83, n. 2, p. 731-743, 2011.

BENTLEY, R. A. Strontium isotopes from the Earth to the archaeological skeleton: A review. **Journal of Archaeological Method and Theory**, v. 13, p. 135–187. 2006.

BENTLEY, R. A. and KNIPPER, C. Geographic patterns in biologically-available strontium, carbon and oxygen isotopes signatures in prehistoric SW Germany. **Archaeometry**, v. 47, p. 629–644. 2005.

BENTLEY, R. A.; PRICE, T. D.; STEPHAN, E. Determining the 'local' $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ range for archaeological skeletons: a case study from Neolithic Europe. **Journal of Archaeological Science**, v. 31, n. 4, p. 365-375, 2004.

BENTLEY, R. A.; PIETRUSEWSKY, M.; DOUGLAS, M. T.; ATKINSON, T. C. Matrilocality during the prehistoric transition to agriculture in Thailand?. **Antiquity**, v. 79, n. 306, p. 865-881, 2005.

BERBERT, C. O. Complexo Basal Goiano. **CONG. BRAS. GEOL**, v. 31, p. 2837-2849, 1980.

BERBERT-BORN, M.; HORTA, L. S.; DUTRA, G. M. 1998. Levantamento Espeleológico. In: APA Carste de Lagoa Santa - Patrimônio Espeleológico, Histórico e Cultural. Belo Horizonte, CPRM/IBAMA. 71p, anexos e mapas. (Série APA Carste de Lagoa Santa, volume III).

BERBERT-BORN, M. Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil. 2000. Disponível no Site: <http://www.unb.br/ig/sigep/sitio094/sitio094>.

BESANG, C.; EBERLE, W.G.; LAHNER, L.; LENZ, H.; MOLLAT, H.; MÜLLER, P.; PAULSEN, S. 1977. Radiometrische Alterbestimmungen an Gesteinen aus Minas Gerais und Espírito Santo/Brasilien. *Geol. Jb.*, B24:149-179.

BLAKEY, MICHAEL L. AND LESLEY M. RANKIN-HIL. Eds. 2004. **The New York African Burial Ground Skeletal Biology Final Report**, Volume I, Chapter s1and3. Available at: [http://www.Africanburialground.gov/ABG Final Reports.htm](http://www.Africanburialground.gov/ABG_Final_Reports.htm)

BRAGA, P. I. S.; STEHMANN, J. R. **Parecer sobre os domínios originais da Mata Atlântica e considerações sobre a conservação de seus recursos naturais em Minas Gerais**. Relatório Técnico. IBAMA, Belo Horizonte, 1990.

BRAGA, Solano de Souza. **Serra do Cipó: a complexidade de uma região moldada pelo tempo, turismo e geografia**. 154 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Geociências, 2011.

BRANNER, John Casper. Outlines of the geology of Brazil to accompany the geologic map of Brazil. **Bulletin of the Geological Society of America**, v. 30, p. 189-338, 1919.

BRAUN, D. D. (1988). **Glacial geology of the Anthracite and North Branch Susquehanna lowland regions**. In Bedrock and Glacial Geology of the North Branch Susquehanna Lowland and the Eastern Middle Anthracite Field, Northeastern Pennsylvania. **53rd Annual Field Conference of Pennsylvania Geologists** (pp. 3-25).

BRENOT, Agnès *et al.* Magnesium isotope systematics of the lithologically varied Moselle river basin, France. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 20, p. 5070-5089, 2008.

BURTON, J.H. & WRIGHT, L.E. Nonlinearity in the relationship between bone Sr/Ca and diet: paleodietary implications. **American Journal of Physical Anthropology**, v. 96, p. 273-282. 1995.

CALIPPO, Flávio Rizzi. **Sociedade sambaqueira, comunidades marítimas**. 2010. Tese Doutorado em Arqueologia - Museu de Arqueologia e Etnologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T., & HORVAT, R. A. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um latossolo sob diferentes formas do relevo. I-Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 06, p. 2269-2277, 2008.

CAPO, R. C., STEWART, B. W.; CHADWICK, O. A. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. **Geoderma**, v. 82, p. 197-225. 1998.

CARTELLE, C. ABUHID, V., FERREIRA, MA.A., FERREIRA, R.L. 1998. **Levantamento paleontológico**. In: APA Carste de Lagoa Santa - Patrimônio Espeleológico, Histórico e Cultural. Belo Horizonte, CPRM/IBAMA. 9 p., anexos e mapas. (Série APA Carste de Lagoa Santa, volume III).

CHANG, H. K., KAWASHITA, K., ALKMIM, F. F., MOREIRA, M. Z. **Considerações sobre a estratigrafia isotópica do Grupo Bambuí**. In: II Simpósio sobre o Cráton do São Francisco, 1993, Salvador, BA. Anais do II Simpósio sobre Cráton do São Francisco, p. 195-196.

CHAVAGNAC, Valérie *et al.* Tracing dust input to the Mid-Atlantic Ridge between 14 45' N and 36 14' N: Geochemical and Sr isotope study. **Marine Geology**, v. 247, n. 3, p. 208-225, 2008.

CHEMALE, F., ALKMIM, F.F., ENDO, I., 1993. Late Proterozoic tectonism in the interior of the São Francisco craton. In: R.H. Findlay et al. Eds., *Gondwana Eight-Assembly, Evolution and Dispersal*, Balkema, pp. 29–42.

CHEN, Jun et al. Nd and Sr isotopic characteristics of Chinese deserts: Implications for the provenances of Asian dust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 15, p. 3904-3914, 2007.

CHENERY, C.; MÜLDNER, G.; EVANS, J.; ECKARDT, H.; LEWIS, M. Strontium and stable isotope evidence for diet and mobility in Roman Gloucester, UK. **Journal of Archaeological Science**, v. 37, n. 1, p. 150-163, 2010.

CHILD, A. M. Microbial taphonomy of archaeological bone. **Studies in conservation**, v. 40, n. 1, p. 19-30, 1995.

COMPANHIA, DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. Zoneamento Ambiental da APA Carste de Lagoa Santa. **Belo Horizonte: CPRM**, v. 1, 1998.

CPRM-Serviço Geológico do Brasil, 1994. Caracterização geomorfológica da região cárstica de Sete Lagoas-Lagoa Santa (MG). Belo Horizonte, CPRM/CETEC. 37 p., 1 mapa (6 folhas). (**Projeto VIDA - Programa Gestão e Administração Territorial**).

CPRM. (1994) **Mapeamento Geológico da Área de Proteção Ambiental Carste de Lagoa Santa, MG. Escala 1:50.000**. Belo Horizonte.

CORDANI, U. G.; HASUI, Y. Comentários sobre os dados geocronológicos disponíveis para a Folha Goiás. **Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo. Folha Goiás (SD-22)**, p. 85-98, 1975.

COSTA, M. T.; BRANCO, J. J. R. Introdução, Roteiro para a Excursão Belo Horizonte-Brasília. In: **Contribuição ao XIV Congresso Brasileiro de Geologia, Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas**. 1961. p. 9-25.

CRAIG, Harmon. The geochemistry of the stable carbon isotopes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 3, n. 2, p. 53-92, 1953.

CUCINA, A., TIESLER, V., SIERRA SOSA, T., & NEFF, H. Trace-element evidence for foreigners at a Maya port in Northern Yucatan. **Journal of Archaeological Science**, v. 38, n. 8, p. 1878-1885, 2011.

DANNI, J. C. M.; FUCK, R. A. Unidades tectono-estratigráficas do embasamento das faixas dobradas da margem ocidental do Craton do São Francisco. **SIMP. SOBRE O CRATON DO SÃO FRANCISCO E SUAS FAIXAS MARGINAIS; Salvador**, 1979.

DANNI, J. C. M.; FUCK, R. A.; LEONARDOS, O. H. Archaean and Lower Proterozoic units in central Brazil. **Geologische Rundschau**, v. 71, n. 1, p. 291-317, 1982.

DARDENNE M. A. Síntese sobre a estratigrafia do Grupo Bambuí no Brasil Central. In: **SBG, XXX Congresso Brasileiro de Geologia, Recife, Anais**, v.2, p. 597-610, 1978.

DARDENNE, M. A. 1979. **Les mineralisations de plomb, zinc, fluor du Protérozoïque Supérieur dans le Brésil Central**. Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris 6, 251 p.

DARWIN, Charles. **On the origin of species by means of natural selection**. 1869. In DARWIN, Charles. *Origem das Espécies*, A. Ediouro Publicações, 2004.

DAWKINS, Richard; **A Grande História da Evolução**. Título original: *The Ancestor's Tale, a Pilgrimage to the Dawn of Life*, tradução: Laura Teixeira Motta. Companhia das Letras, 760 páginas, São Paulo, 2004.

DELFINO, C. S., RIBEIRO, C., VIEIRA, G. F., BRESSIANI, A. H. A., & TURBINO, M. L. Uso de novos materiais para o capeamento pulpar (hidroxiapatita-HAp e fosfato tricálcico- β -TCP)(The use of new materials for pulp capping (hydroxyapatite-HAp and tricalcium phosphate- β -TCP)). **Cerâmica**, v. 56, p. 381-388, 2010.

DE LUNA FILHO, Pedro Ernesto. **PETER WILHELM LUND: O AUGE DAS SUAS INVESTIGAÇÕES CIENTÍFICAS E A RAZÃO PARA O TÉRMINO DAS SUAS PESQUISAS**. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

DUNNELL, R. C. **Classificação em arqueologia**. Tradução Astolfo C. Araújo. São Paulo: EDUSP, 2007.

DUSSIN, I. A. & CHEMALE JR., F. **Geologia Estrutural e Estratigrafia do Sistema Espinhaço – Chapada Diamantina e sua aplicação nas Bacias Mesocenoicas da Margem Passiva Brasileira**. Belo Horizonte: Edição do Autor, 2012. 218 p.

ERICSON, J. E. Strontium isotope characterization in the study of prehistoric human ecology. **Journal of Human Evolution**, v.14, p. 503–514, 1985.

ERICSON J. E. **Some problems and of strontium isotope analysis for human and animal ecology**, in: R.W. Rundel, J.R. Ehleringer, K.A. Nagy (Eds.), *Stable Isotopes in Ecological Research*, Springer-Verlag, New York, 1989, pp. 254 e 269.

EVANS J., CHENERY C. A., FITZPATRICK A. P., Bronze age childhood migration of individuals near Stonehenge, revealed by strontium and oxygen isotope tooth enamel analysis, **Archaeometry**, 2006, 48, 309-21.

EZZO, J. A., JOHNSON, C. M., & PRICE, T. D. Analytical perspectives on prehistoric migration: a case study from east-central Arizona. **Journal of Archaeological Science**, v. 24, n. 5, p. 447-466, 1997.

FOLHA DE SÃO PAULO - Ciência: **O viking de Lagoa Santa** - 23/10/201. Maria Guimarães em <http://www1.folha.uol.com.br/fsp/ilustrissima/il2310201104.htm>

FONT, L.; NOWELL, G. M.; PEARSON, D. G.; OTTLEY, C. J.; WILLIS, S. G. Sr isotope analysis of bird feathers by TIMS: a tool to trace bird migration paths and breeding sites. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 22, n. 5, p. 513-522, 2007.

FORTUNATO, G.; MUMIC, K.; WUNDERLI, S.; PILLONEL, L.; BOSSET, J. O.; GREMAUD, G. Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, n. 2, p. 227-234, 2004.

FUNDAÇÃO BIODIVERSITAS. **Plano de Gestão; Área de Proteção Ambiental Carste de Lagoa Santa - MG**. Belo Horizonte, 1996. 41p.

GALLER, P.; LIMBECK, A.; BOULYGA, S. F.; STINGEDER, G.; HIRATA, T.; PROHASKA, T. Development of an on-line flow injection Sr/matrix separation method for accurate, high-throughput determination of Sr isotope ratios by multiple collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Analytical chemistry**, v. 79, n. 13, p. 5023-5029, 2007.

GASPAR NETO, Verlan Valle; SANTOS, Ricardo Ventura. A cor dos ossos: narrativas científicas e apropriações culturais sobre "Luzia", um crânio pré-histórico do Brasil. **Mana**, v. 15, n. 2, p. 449-480, 2009.

GONTIJO, B. M. Uma geografia para a Cadeia do Espinhaço. **Megadiversidade**, v. 4, n. 1/2, p. 7, 2008.

GOULART, Eugênio Marcos Andrade. **Nos ermos e nas brumas da Serra do Espinhaço**. Coopmed Editora Médica, 2001.

GRADIM, R. J.; ALKMIM, F. F.; PEDROSA-SOARES, A. C.; BABINSKI, M.; & NOCE, C. M. Xistos Verdes do Alto Araçuaí, Minas Gerais: Vulcanismo Básico do Rifte Neoproterozóico Macaúbas. **Revista Brasileira de Geociências**, n.35 (v.4-suplemento), p. 59-69, 2005.

GRAYSON, Donald K. **The establishment of human antiquity**. New York: Academic Press, 1983.

GROUSSET, Francis E.; BISCAYE, Pierre E. Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes. **Chemical Geology**, v. 222, n. 3, p. 149-167, 2005.

GRUPE, G.; PRICE, T. D.; SCHRÖTER, P.; SÖLLNER, F.; JOHNSON, C. M.; BEARD, B. L. Mobility of Bell Beaker people revealed by strontium isotope ratios of tooth and bone: a study of southern Bavarian skeletal remains. **Applied Geochemistry**, v. 12, n. 4, p. 517-525, 1997.

GUASTALDI, Antonio Carlos; APARECIDA, Anahi Herrera. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 6, 2010.

GUIMARÃES, Djalma. **Contribuição à geologia do Estado de Minas Gerais**. Ministério da Agricultura, 1931.

HASUIY AND ALMEIDA FFM. 1970. Geocronologia do Centro-Oeste brasileiro. *Bol Soc Bras Geol* 19(1): 5-26.

HASUI, Y; TASSINARI, C. C. G.; SIGA, O. Jr.; TEIXEIRA, W.; ALMEIDA, F.F.M.; KAWASHITA, K. 1980. **Datações Rb-Sr K-Ar do centro norte do Brasil e seu significado geológico-geotectônico.** In: CONGR. BRAS. GEOL., 31. Camboriú, 1980. *Anais...* Camboriú, SBG, v. 5, p. 2659-2667.

HE, L. H.; FUJISAWA, N.; SWAIN, M. V. Elastic modulus and stress-strain response of human enamel by nano-indentation. **Biomaterials**, v. 27, n. 24, p. 4388-4398, 2006.

HEDGES, R. E. M; MILLARD, A. R. Bones and groundwater: towards the modelling of diagenetic processes. **Journal of Archaeological Science**, v. 22, n. 2, p. 155-164, 1995.

HOLTEN, B.; STERLL, M.; FJELDSA, J. **O artista desaparecido: P.W. Lund e P.A. Brandt no Brasil.** Tradução de Luiz Paulo Ribeiro Vaz. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2012. 253 p.

HOPPE, K. A.; KOCH, P. L.; FURUTANI, T. T. Assessing the preservation of biogenic strontium in fossil bones and tooth enamel. **International Journal of Osteoarchaeology**, v.13, p. 20-28, 2003.

HORN, P.; MÜLLER-SOHNUS, D.; GRUPE, G.; PRICE, T. D.; SÖLLNER, F. Comment on: Mobility of Bell Beaker people revealed by strontium isotope ratios of tooth and bone: A study of southern bavarian skeletal remains. **Applied Geochemistry**, v. 14, n. 2, p. 263-275, 1999.

HORWITZ, E. P.; DIETZ, M. L.; FISHER, D. E. Extraction of strontium from nitric acid solutions using dicyclohexano-18-crown-5 and its derivatives. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 8, n. 4-5, p. 557-572, 1990.

HORWITZ, E. P.; DIETZ, M. L.; FISHER, D. E. Separation and preconcentration of strontium from biological, environmental, and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether. **Analytical Chemistry**, v. 63, n. 5, p. 522-525, 1991.

HURT, W. R. Recent radiocarbon dates for central and southern Brazil. **American antiquity**, p. 25-33, 1964.

HURT, W. R.; BLASI, O. **O projeto arqueológico "Lagoa Santa", Minas Gerais, Brasil: (nota final).** Secretaria de Educação e Cultura [Museu Paranaense], 1969.

IBGE - FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 1992. Manual Técnico da Vegetação Brasileira. Rio de Janeiro. IBGE.

JØRGENSEN, Niels Oluf; ANDERSEN, Martin S.; ENGESGAARD, P. Investigation of a dynamic seawater intrusion event using strontium isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). **Journal of Hydrology**, v. 348, n. 3, p. 257-269, 2008.

KATZENBERG, M. A., and KRAUSE, H. R. Application of stable isotope variation in human tissues to problems in identification. **Canadian Society of Forensic Science Journal**, 2000, 22: 7–19.

KAWASHITA, K. 1996. **Rochas Carbonáticas Neoproterozóicas da América do Sul: Idades e Inferências Químioestratigráficas**. Tese Livre-Docência – IG/USP. São Paulo. 126 p.

KAWASHITA, K.; KAWASHITA M. Y.; PETRONILO, L.; SATO, K.; RODRIGUES, M. S. Lixiviação progressiva e seletiva de Sr em carbonatos. Sua importância e aplicação em carbonatos do Grupo Bambuí. In **38 CONGRESSO BRASILEIRO GEOLOGIA, Camboriú**. Boletim de Resumos Expandidos. SBG, v. 2, p. 399-400, 1994.

KAWASHITA, K., THOMAZ FILHO, A., SATO, K., KAWASHITA, M. Y., & BABINSKI, M. Idade do Grupo Bambuí (MG) com base em isótopos de carbono, oxigênio, estrôncio e enxofre. In: **2nd Geochemistry Congress of Portuguese Speaking Countries, Porto**. 1993. p. 391-395.

KAWASHITA, K.; PINTO, M.S.; SOARES, E. & MARQUES, F. 1997. Proposal for consensus Sr-87/Sr-86 values for reference samples NBS-987 and SrN (E&A). In: **SOUTH AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY**, Campos do Jordão, Brazil, 1997, Extended. p. 154-156.

KOHLER, H. C. **Geomorfologia Cárstica na Região de Lagoa Santa - MG**. São Paulo: Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da USP, 1989. 113p. (Tese, Doutorado).

KOHLER, H. C. Geomorfologia Cárstica. In: GUERRA, A. J. T., CUNHA, S. B. **Geomorfologia; Uma atualização de Bases e Conceitos**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1994. p. 309 - 334.

KNUDSON K. J.; TUNG T. A.; NYSTROM K. C.; PRICE T. D.; FULLAGAR P. D. The origin of the Juch'uyupampa Cave mummies: strontium isotope analysis of archaeological human remains from Bolivia. **J. Archaeol. Sci.**, 2005, 32, 903-13.

LAMING EMPERAIRE, A 1979 Missions archéologiques franco - brésiliennes de Lagoa Santa, Minas Gerais, Brésil – Le grand abri de Lapa Vermelha (P.L.). **Revista de Pré – história**, 1 (1): 53 - 89.

LOSEE, F. L.; CUTRESS, T. W.; BROWN, R. Natural elements of the periodic table in human dental material., **Caries Res.**, v. 8, p. 123-134, 1974.

LUCIANO, Gersem dos Santos. **O índio brasileiro: o que você precisa saber sobre os povos indígenas no Brasil de hoje**. Brasília: MEC/SECAD; LACED/Museu Nacional, 2006. 233p. (Coleção Educação Para Todos. Série Vias dos Saberes n. 1).

MACHADO M. C. 2003. **Metodologia isotópica Sr/Sr em foraminíferos: procedimentos analíticos gerais e análises espectrométricas**. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências - UFRGS. Porto Alegre - RS.

MAGALHÃES, P. M.; CHEMALE JR., F.; ALKMIN, F. F. Estilo tectônico da porção sul da Bacia do São Francisco. In: Simpósio de Geologia de Minas Gerais 5, Belo Horizonte. **Anais... SBG, Núcleo Minas Gerais**, Bol. 10, p. 284-288, 1989.

MARCHESOTTI, A. P. A. **Peter Wilhelm Lund: o naturalista que revelou ao mundo a pré-história brasileira**. Editora E-papers, 2011.

MARSHAK, S., ALKMIN, F. F. Proterozoic contraction-extension tectonics of the southern São Francisco region, Minas Gerais, Brazil. **Tectonics**, 8, 555–571, 1989.

MARTINELLI, L. A., OMETTO, J. P. H. B., FERRAZ, E. S., VICTORIA, R. L., CAMARGO, P. D., & MOREIRA, M. Z. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis**. São Paulo, Oficina de Textos, 2009.

MCARTHUR J. M., Recent trends in strontium isotope stratigraphy. **Terra Nova**, v.6, pp. 331–358, 1994.

MELLO-LEITÃO, C. de. As zonas de fauna da América tropical. **Rev. Bras. Geogr**, v. 8, n. 1, p. 71-114, 1946.

MENDONÇA DE SOUZA, S.; RODRIGUES-CARVALHO, C.; SILVA, H.P. & LOCKS, M. 2006. Revisitando a discussão sobre o quaternário de Lagoa Santa e o povoamento das Américas: 160 anos de debates científicos. In: H.P. Silva & C. Rodrigues-Carvalho. (orgs.). Nossa Origem. 1 ed. **Rio de Janeiro: Vieira & Lentz**, p. 19-43.

MESSIAS, T. T., & MELLO E ALVIM, M. C. D. Contribuições ao estudo do Homem de Lagoa Santa. **Boletim do Museu Nacional, NS Antropologia**, v. 20, p. 1-55, 1962.

MILTON, D.; HALLIDAY, I.; SELLIN, M.; MARSH, R.; STAUNTON-SMITH, J.; WOODHEAD, J. The effect of habitat and environmental history on otolith chemistry of barramundi *Lates calcarifer* in estuarine populations of a regulated tropical river. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 78, n. 2, p. 301-315, 2008

MINAS GERAIS 1988. **Lei nº 9.682**, de 12 de outubro de 1988, Declara de interesse comum e de preservação permanente os ecossistemas das veredas no Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG. V. 193.

MONTGOMERY, J.; EVANS, J. A.; WILDMAN, G. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope composition of bottled British mineral waters for environmental and forensic purposes. **Applied geochemistry**, v. 21, n. 10, p. 1626-1634, 2006.

MORAES, L. J. Geologia da região diamantina de Minas Gerais - Relatório de atividades. Rio de Janeiro, DNPM, **Serv. Geol. Min. Rel. Ann. Dir.** 1928, p.29-34.

MORAES, L. J. Área ocupada pela Formação Macahúbas no norte de Minas Gerais. **Ann. Acad. Bras. Sci.**, v. 4, p. 111-114, 1932.

MORAES, L.J. & GUIMARÃES, D. Geologia da região diamantífera do Norte de Minas Gerais. **An. Acad. Bras. Cienc.**, v. 2, p. 153-186, Rio de Janeiro, 1930.

MORAES RÊGO, L. F. A geologia do petróleo no Estado de São Paulo. Rio de Janeiro: **Serv. Geol. Mineral. Brasil**. 110 p. (Boletim nº 46), 1930.

NÉGREL, P.; PETELET-GIRAUD, E. Strontium isotopes as tracers of groundwater-induced floods: the Somme case study (France). **J. Hydrol.**, v. 305, p. 99-119, 2005.

NELSON, Campbell S. An introductory perspective on non-tropical shelf carbonates. **Sedimentary geology**, v. 60, n. 1, p. 3-12, 1988.

NEVES, W. A. 1988 Arqueologia Brasileira, algumas considerações. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi** 4, 2: 200-205.

NEVES, W. A. (2004). Origens e microevolução do homem na América: uma abordagem paleoantropológica (III). Projeto FAPESP.

NEVES, W. A.; PILÓ, Luís Beethoven. **O Povo de Luzia – em busca dos primeiros americanos**. São Paulo, Editora Globo, 2008. 334 p.

NIER, A. O. (1939) The isotopic constitution of radiogenic leads and the measurement of geological time II. **Physical Review**, v. 55, p. 153-163.

NIER, A. O. (1948) Variation in the relative abundance of the isotope of common lead and the measurement of geologic time. III. **Physical Review**, v. 60, p. 112-116.

NIELSEN, S.P. The biological role of Strontium, **Bone**, v. 35, n. 3, p. 583-588, 2004.

NORMAN, A. G.; WERKMAN, C. H. The Use of the Nitrogen Isotope N15 in Determining Nitrogen Recovery from Plant Materials Decomposing in Soil. **Agronomy Journal**, v. 35, n. 12, p. 1023-1025, 1943.

Nova Enciclopédia Ilustrada Folha, Empresa Folha de Manhã, São Paulo, 1996.

NUNES, Bernardo de Almeida. coord; JULIANTEs, Regina Lamgruber, colab; CALDEIRON, Sueli Sirena, colab. **Manual técnico de geomorfologia**. Rio de Janeiro: IBGE, 1995.

OLIVEIRA, E. D., LIMA, M. D., CARMO, U. D., & WERNICK, E. The Archean granulite terrain from east Bahia, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 12, n. 1-2-3, p. 356-368, 1982.

ORTNER, Donald J. Earlier Gain and Later Loss of Cortical Bone - Garn, sm. **American Journal of Physical Anthropology**, n. 36, v. 2, p. 304-305, 1972.

PATRUS, M. L. R. A. 1996. Hidrologia e qualidade de águas de superfície do município de Sete Lagoas. Belo Horizonte, CPRM. (**Projeto VIDA - Programa Gestão e Administração Territorial**). Inédito.

PEDROSA-SOARES, A. C., VIDAL, P., LEONARDOS, O. H., & DE BRITO NEVES, B. B. Neoproterozoic oceanic remnants in eastern Brazil: Further evidence and refutation of an exclusively ensialic evolution for the Araçuaí–West Congo orogen. **Geology**, v. 26, n. 6, p. 519-522, 1998.

PEDROSA-SOARES A.C., NOCE C.M., WIEDEMANN-LEONARDOS C.M., PINTO C.P. The Araçuaí-West Congo orogen in Brazil: an overview of a confined orogen formed during Gondwana assembly. **Precambrian Research**, v. 110, p. 307-323, 2001.

PEDROSA-SOARES, A.C.; NOCE, C.M.; ALKMIM, F.F.; SILVA, L.C.DA; BABINSKI, M.; CORDANI, U. & CASTAÑEDA, C. Orógeno Araçuaí: Síntese do Conhecimento 30 Anos após Almeida 1977. **Geonomos**, v. 15, n. 1, p. 1–16, 2007.

PILÓ, L. B. 1998. **Morfologia cárstica e materiais constituintes: Dinâmica e evolução da Depressão Poligonal Macacos-Baú - Carste de Lagoa Santa, Minas Gerais**. 269p. (Tese de Doutorado, Departamento de Geografia da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo).

PFLUG, R. & RENGER, F. (1973): Estratigrafia e evolução geológica da Margem SE do Cráton Sanfranciscano – **An. XXVII, Congr. Bras. Geol.**, v.2, p.5-19, Aracaju.

POTTS, Richard. Variability selection in hominid evolution. **Evolutionary Anthropology: Issues, News, and Reviews**, v. 7, n. 3, p. 81-96, 1998.

PRICE, T.D., J. BLITZ, J.H. BURTON, & J.A. EZZO. Diagenesis in prehistoric bone: problems and solutions. **Journal of Archaeological Science**, v. 19, p. 513-529, 1992.

PRICE, T. D.; J. H., BURTON, & R.A. BENTLEY. 2002. The characterization of biologically available strontium isotope ratios for the study of prehistoric migration. **Archaeometry** 44: 117-135.

PRICE, T.D., G. GRUPE, & P. SCHRÖTER. Reconstruction of migration patterns in the Bell Beaker period by stable strontium isotope analysis. **Applied Geochemistry**, v. 9, p. 413-417, 1994.

PRICE, T. D.; MANZANILLA, L.; MIDDLETON, W. D. Immigration and the ancient city of Teotihuacan in Mexico: a study using strontium isotope ratios in human bone and teeth. **Journal of Archaeological Science**, v. 27, p. 903-913, 2000.

PRICE, T. D.; BENTLEY, R. A., LUNING, J.; GRONENBORN, D.; WAHL, J. Prehistoric human migration in the Linearbandkeramik of Central Europe. **Antiquity**, v. 75, n. 289, p. 593–603, 2001.

PRICE, T. D., KNIPPER, C., GRUPE, G., & SMRCKA, V. Strontium isotopes and prehistoric human migration: the Bell Beaker period in central Europe. **European Journal of Archaeology**, v. 7, n. 1, p. 9-40, 2004.

PRICE, G. D. FÓZY, I.; JANSSEN, N. M. M.; PÁLFY, J. Late Valanginian–Barremian (Early Cretaceous) palaeotemperatures inferred from belemnite stable isotope and Mg/Ca ratios from Bersek Quarry (Gerecse Mountains, Transdanubian Range, Hungary). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 305, n. 1, p. 1-9, 2011.

PROHASKA T., LATKOCZY C., SCHULTHEIS G., TESCHLER-NICOLA M., STINGEDER G. Non-destructive Determination of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratios in Early Upper Paleolithic Human Teeth from the Mladeč Caves – Preliminary Results. In: **Early Modern Humans at the Moravian Gate**. Springer Vienna, 2006, p. 505-514.

PROHASKA, T.; WENZEL, W. W.; STINGEDER, G. ICP-MS-based tracing of metal sources and mobility in a soil depth profile via the isotopic variation of Sr and Pb. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 242, n. 2, p. 243-250, 2005.

PROUS, A. (1992) – **Arqueologia Brasileira**. Brasília: Editoria da UnB. 605 p.

PROUS, André; BAETA, Alenice; RUBBIOLI, Ezio. **O patrimônio arqueológico da região de Matozinhos: conhecer para proteger**. Editora do Autor, 2003.

PUGLIESE JUNIOR, Francisco Antônio. **Os líticos de Lagoa Santa: um estudo sobre organização tecnológica de caçadores-coletores do Brasil Central**. 2007. Dissertação (Mestrado em Arqueologia) - Museu de Arqueologia e Etnologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

QUEIROGA, G. N.; PEDROSA-SOARES, A. C.; NOCE, C. M.; ALKMIM, F. F.; PIMENTEL, M. M.; DANTAS, E.; MARTINS, M.; CASTAÑEDA C., SUITA, M. T. F.; PRICHARD, H. Age of Ribeirão da Folha ophiolite, Araçuaí Orogen: the U-Pb zircon (LAICPMS) dating of a plagiogranite. **Geonomos**, v. 15, n.1, p. 61- 65, 2007.

RAUCH, E.; RUMEL, S.; LEHN, C.; BÜTTNER, A. Origin assignment of unidentified corpses by use of stable isotope ratios of light (bio-) and heavy (geo-) elements – A case report, **Forensic Sci. Int.**, v.168, p.215-2188, 2007.

RESENDE, M.; CARVALHO FILHO, A. & LANI, J.L. Características do solo e da paisagem que influenciam a susceptibilidade à erosão. In: **SIMPÓSIO SOBRE MANEJO E CONSERVAÇÃO DO SOLO NO CERRADO**, Goiânia, 1990. Anais. Campinas, Fundação Cargill, 1992. p.32-67.

RODUSHKIN, I.; ENGSTRÖM, E.; SÖRLIN, D.; PONTÉR, C.; BAXTER, D. C. Osmium in environmental samples from Northeast Sweden. Part II. Identification of anthropogenic sources. **Science of the Total Environment**, v. 386, n. 1, p. 159-168, 2007.

SANDFORD, Mary K. A reconsideration of trace element analysis in prehistoric bone. **Skeletal biology of past peoples: research methods**, p. 79-103, 1992.

SATO, Kei; KAWASHITA, Koji. Espectrometria de massas em geologia isotópica. **Geologia USP. Série Científica**, v. 2, p. 57-77, 2002.

SCHMITZ, P. I.; ARTUSI, L.; JACOBUS, A. L.; GAZZANE O, M.; ROGGE, J. H.; MARTIN, H. E. & BAUMHARDT, G. Uma aldeia Tupiguarani. Projeto Candelária, RS. Arqueologia do Rio Grande do Sul, Brasil, **Documentos**, v. 4, p. 7-130, 1990.

SCHÖLL, W. R. (1973): **Sedimentologie und geochemie der bambuí Gruppe in SE-rond des São Francisco Becken, Minas Gerais (Brasilien)**. Univ. Heidelberg, Tese doutorado, 115p.

SCHÖLL, W. R. 1976. Estromatólitos (Conophyton) em dolomitos do Grupo Macaúbas. **Cong. Bras. Geol.**, 29, Ouro Preto, SBG, Resumos, p. 363.

SCHWEISSING, M. M.; GRUPE, G. Tracing migration events in man and cattle by stable strontium isotope analysis of appositionally grown mineralized tissue. **International Journal of Osteoarchaeology**, v. 13, n. 1-2, p. 96-103, 2003.

SEALY, J. C.; ARMSTRONG, R & SCHRIRE, C. Beyond lifetime averages: tracing life histories through isotopic analysis of different calcified tissues from archaeological skeletons. **Antiquity**, v. 69, p. 290-300, 1995.

SILLEN, Andrew. **Diagenesis of the inorganic phase of cortical bone. The chemistry of prehistoric human bone**. Cambridge University Press, Cambridge, v. 211, p. 229, 1989.

SILLEN, Andrew; LEGEROS, Raquel. Solubility profiles of synthetic apatites and of modern and fossil bones. **Journal of Archaeological Science**, v. 18, n. 3, p. 385-397, 1991.

SILLEN, Andrew; SEALY, Judith C. Diagenesis of Strontium in Fossil Bone: A Reconsideration of Nelson *et al.* (1986). **Journal of Archaeological Science**, v. 22, n. 2, p. 313-320, 1995.

SILVA, A. M., CHEMALE, F., KUYUMJIAN, R. M., HEAMAN, L. Mafic dyke swarms of Quadrilátero Ferrífero and Southern Espinhaço, Minas Gerais, Brazil. **Brazilian Journal of Geology** 25, 124-137, 1995.

SILVA, H., RODRIGUES-CARVALHO, C. (Orgs.). **Nossa origem: o povoamento das Américas: visões multidisciplinares**. Rio de Janeiro: Vieira e Lent Casa Editorial, 2006.

SPONHEIMER, Matt; LEE-THORP, Julia A. Isotopic evidence for the diet of an early hominid, *Australopithecus africanus*. **Science**, v. 283, n. 5400, p. 368-370, 1999.

STRAUSS A. 2010. **The mortuary practices of pre-historic huntergatherers from Lagoa Santa region: a case study of the Santo Rockshelter archaeological site**. Master's Thesis, Genetics and Evolutionary Biology, São Paulo University.

SWOBODA, S.; BRUNNER, M.; BOULYGA, S. F.; GALLER, P.; HORACEK, M.; PROHASKA, T. Identification of Marchfeld asparagus using Sr isotope ratio measurements by MC-ICP-MS. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 390, p. 487-94, 2007.

TANDON L.; IYENGAR G. V.; PARR R. M. A review of radiologically important trace elements in human bones. **Appl. Radiat. Isotopes**, v. 49, p. 903-10. 1998.

TASSINARI, C. C. G. & MONTALVÃO, R. G. M. 1980. Estudos geocronológicos do Greenstone Belt de Crixás. In: **CONGR. BRAS. GEOL.**,31. Camboriú, 1980. Anais... Camboriu, SBG. v. 5, p. 2759.

TEIXEIRA, N. A. & DANNI, J. C. M. – 1979 – Petrologia das lavas ultrabásicas e básicas da Seqüência Vulcano - Sedimentar Morro do Ferro, Fortaleza de Minas (MG). **Rev. Bras. Geoc.**,17:209– 220.

TEIXEIRA, W., FIGUEIREDO, M. C. H., An outline of Early Proterozoic crustal evolution in the São Francisco Craton, Brazil: a review. **Precambrian Res.** 53, 1–22, 1991.

THOMSON, JosephJ. XIX. Further experiments on positive rays. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 24, n. 140, p. 209-253, 1912.

THORNTHWAITE, Charles Warren. An approach toward a rational classification of climate. **Geographical review**, v. 38, n. 1, p. 55-94, 1948.

TRICKETT, M. A.; BUDD, P.; MONTGOMERY, J.; EVANS, J. An assessment of solubility profiling as a decontamination procedure for the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analysis of archaeological human skeletal tissue. **Applied Geochemistr** , v.18, p. 653–658, 2003.

TULLER, M.P., RIBEIRO, J.H., DANDERFER FILHO, A. 1991. Geologia da região cárstica de Sete Lagoas-Lagoa Santa (MG). Belo Horizonte, CPRM. (**Projeto Vida - Programa Gestão e Administração Territorial**). *Inédito*.

UHLEIN A., TROMPETTE R., EGYDIO-SILVA M.E. Proterozoic rifting and closure, SE border of the São Francisco Craton, Brazil. **Journal of South America Earth Science**, v. 11, p. 191-203, 1995.

UREY, H. Boundary conditions for theories of the origin of the solar system. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 2, p. 46-76, 1957.

VIANELLO, R. L.; MAIA, L. F. P. G. Estudo Preliminar da Climatologia Dinâmica do Estado de Minas Gerais. 1986. In: **I CONGRESSO INTERAMERICANO DE METEOROLOGIA**, 1986. Brasília. Anais I. 185-194 p.

VOLL, ELIANE (2012). In DUSSIN, I. A. & CHEMALE JR., F. **Geologia Estrutural e Estratigrafia do Sistema Espinhaço – Chapada Diamantina e sua aplicação nas Bacias Mesocenozóicas da Margem Passiva Brasileira**. Belo Horizonte: Edição do Autor, 2012. 218 p.

VOGEL, J. C.; VAN DER MERWE, N. J. Isotopic evidence for early maize cultivation in New York State. **American Antiquity**, p. 238-242, 1977.

YANES, Y., DELGADO, A., CASTILLO, C., ALONSO, M. R., IBÁÑEZ, M., DE LA NUEZ, J., & KOWALEWSKI, M. (2008). Stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, and δD) signatures of recent terrestrial communities from a low-latitude, oceanic setting: endemic land snails, plants, rain, and carbonate sediments from the eastern Canary Islands. **Chemical Geology**, v. 249, 377-392.

ZAGO, M. A.; FIGUEIREDO, M. S.; OGO, S. H. Bantu beta-S cluster haplotype predominates among Brazilian Blacks. **Am. J. Phys. Anthropol.**, v. 88, p. 295-298, 1992.

ZANCHETTA, G. *et al.* Oxygen isotope composition of living land snail shells: Data from Italy. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 223, n. 1, p. 20-33, 2005.

WATERS, M. R.; FORMAN, S. L.; JENNINGS, T. A.; NORDT, L. C.; DRIESE, S. G.; FEINBERG, J. M.; WIEDERHOLD, J. E. The Buttermilk Creek complex and the origins of Clovis at the Debra L. Friedkin site, Texas. **Science**, v. 331, n. 6024, p. 1599-1603, 2011.

WEBER P. K.; BACON C. R.; HUTCHEON I. D.; INGRAM B. L.; WOODEN J. L. Ion microprobe measurement of strontium isotopes in calcium carbonate with application to salmon otoliths, **Geochim. Cosmochim Acta**, 2005, 69, 1225-39.

WHITE, Tim D.; FOLKENS, Pieter A. **The human bone manual**. Academic Press, 2005.

WRIGHT, Lori E. Identifying immigrants to Tikal, Guatemala: defining local variability in strontium isotope ratios of human tooth enamel. **Journal of Archaeological Science**, v. 32, n. 4, p. 555-566, 2005.

10.6- Comentários Artigo 3

As razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ são aplicadas a Arqueologia. Um estudo envolvendo os resultados destes isótopos em conchas carbonáticas de três sítios arqueológicos distintos da Província Arqueológica de Lagoa Santa, em Minas Gerais, é apresentado e discutido. Os fragmentos de conchas (*Megalobolimus sp*, *Diplodon sp*) foram recuperados de escavações realizadas em sítios de diferentes regiões desta província arqueológica.

Considerado como um material não muito favorável para a quimioestratigrafia por diversos estudos, os resultados destes fragmentos de conchas foram obtidos a fim de dar suporte a futuros trabalhos em estudos de esmalte de dentes e ossos de humanos e de animais destes sítios e também objetivando contribuir para uma melhor compreensão em trabalhos futuros envolvendo amostras semelhantes em diferentes situações ou terrenos.

A aplicação da técnica de isótopos de estrôncio para estudos de migração em humanos e animais de sítios arqueológicos brasileiros é revisada. Como cada camada contém mais de uma fácies com a mesma profundidade, resolveu-se aqui colocar os dados e a plotagem dos fragmentos independentes de suas fácies e sim de acordo com sua profundidade. Os fragmentos de conchas sofrem alterações, assim como os fragmentos de ossos e dentes, devido ao meio em que estão inseridos, ou seja, a diagênese afeta seus valores, e os resultados do Sr são em grande parte modificados no espécime após soterramento.

10.7- Submissão Artigo 3



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
Pesquisas em Geociências

Porto Alegre, 02 de julho de 2013.

À
Márcia C. Machado

Venho comunicar o recebimento do manuscrito abaixo listado, submetido para publicação em *Pesquisas em Geociências*, órgão de divulgação científica editado pelo Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Agradeço a seleção de *Pesquisas em Geociências* para a publicação de sua contribuição. O manuscrito será analisado quanto ao conteúdo e enquadramento nas normas de preparação, para que seja iniciado o processo de análise por pares.

Título: *Strontium, carbon and oxygen isotope compositions of shell fragments from Archaeological Lagoa Santa Province (MG-Brazil).*

Autor(es): **Márcia C. Machado, Koji Kawashita, Farid Chemale Jr., Astolfo G. M. Araújo, Ivo A. Dussin, Ana C. Hochreiter & Roberto V. Santos.**

Atenciosamente,

Prof. Dr. Paulo Alves de Souza
Editor Chefe

Pesquisas em Geociências

Instituto de Geociências – Departamento de Paleontologia e Estratigrafia
Av. Bento Gonçalves, nº 9500 - Bloco 1 - Prédio 43127, Sala 209
CEP 91.540-000, Porto Alegre, RS, Brasil.
Tel.: +55.51.3308.7386 - Email: paulo.alves.souza@ufrgs.br

Porto Alegre, 02 de julho de 2013.

Para:

Pesquisas em Geociências - Editor Chefe

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Caixa Postal 15.001 CEP 91.501-970

Porto Alegre, RS, Brasil

Assunto: Submissão de manuscrito

Prezado Editor:

Segue, em anexo, o manuscrito intitulado “Strontium, carbon and oxygen isotope compositions of shell fragments from Archaeological Lagoa Santa Province (MG- Brazil)” por Machado et al, que gostaríamos de submeter para publicação junto à Revista Pesquisas em Geociências.

Gostaríamos de sugerir os seguintes revisores para o presente artigo:

Dr. Candido Moura
Instituto de Geociências
Universidade Federal do Pará
e-mail: candido@ufpa.br

Dr. Claudio Valeriano
Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia – UERJ, Rua São Francisco Xavier, 524 - sala 4001 A, 20550-900, Rio de Janeiro, RJ. Brasil.
e-mail: cmval@uerj.br

Dr. Flávio Rizzi Calippo
Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza.
Campus Ministro Petrônio Portela, s/n. Ininga
64049550 - Teresina, PI - Brasil
Telefone: (86) 32372014
e-mail: calippo@ufpi.edu.br

Atenciosamente,

M.Sc. Márcia Corrêa Machado
Instituto de Geociências
UFRGS

Strontium, carbon and oxygen isotope compositions of shell fragments from Archaeological Lagoa Santa Province (MG- Brazil).

Márcia C. MACHADO*1, Koji KAWASHITA2, Farid CHEMALE JR3, Astolfo G. M. ARAUJO4, Ivo A. DUSSIN5, Ana C. HOCHREITER6, & Roberto V. SANTOS7.

1 Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, Caixa Postal 15001, 91509-970, Porto Alegre, RS. Brasil. machado.mc@ig.com.br

2 Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro Asa Norte, 70910-900, Brasília, DF. Brasil. fchemale@unb.br

3 Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro Asa Norte, 70910-900, Brasília, DF. Brasil. koji@usp.br

4 Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo - MAE/USP. Av. Prof. Almeida Prado, 1466, Cidade Universitária, 05508-070, São Paulo, SP. Brasil. astwolfo@gmail.com

5 Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Geociências. Av. Pres. Antônio Carlos 6627 - Campus Pampulha, 31270-901 - Belo Horizonte, MG – Brasil. ivodusin@yahoo.com.br

6 Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo - MAE/USP. Av. Prof. Almeida Prado, 1466, Cidade Universitária, 05508-070, São Paulo, SP. Brasil. ninahoch@gmail.com

7 Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro Asa Norte, 70910-900, Brasília, DF. Brasil. rventura@unb.br

Key Words: Sr isotope stratigraphy, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Methodology, C isotopes, O isotopes, shell fragments,

Resumo

Os valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, δC^{13} e $\delta^{18}\text{O}$ em fragmentos de fósseis de moluscos (*Megalobolimus sp.*, *Diplodon sp*) recuperados de escavações de três diferentes sítios da região arqueológica de Lagoa Santa são determinados. Apesar de algumas restrições são considerados relevantes para estudos relacionados à quimioestratigrafia, os resultados de 76 fragmentos de conchas selecionadas foram obtidos a fim de apoiar algumas conclusões derivadas de estudos de isótopos em esmalte de dentes de humanos e animais fósseis que estão atualmente em andamento, e também contribuir para uma melhor compreensão do futuro trabalhos com amostras semelhantes em diferentes situações ou terrenos. Este é um trabalho pioneiro em isótopos para a região arqueológica mais importante do Brasil.

Os dados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtidos em sítios na área cárstica mostram valores em uma faixa mais estreita e mais compatível com os valores observados nos calcários originais, enquanto resultados contrastantes foram obtidos em amostras do Sítio Lapa de Taquaraçu refletindo uma diferente situação geológica e portanto, as diferentes áreas fontes. Um valor alto como 0,774 para Sr foi observado em uma das conchas deste sítio, em contraste com um valor máximo de ca. 0.737 para amostras da área cárstica. As determinações δ em C e O contra o padrão PDB, revelou valores em um intervalo entre -6,1 e -16,8 e - 0,5 e -9,8, respectivamente. De fato, estes resultados não são úteis como valores típicos do sítio ou marcadores de isótopos. Exceto para os resultados obtidos para $\delta^{13}\text{C}$ Lapa do Taquaraçu, que estão em uma faixa mais estreita, os outros três grupos estão em uma faixa quase idêntica e poderiam ser explicados como uma impressão digital local e ligada às condições climáticas e geológicas semelhantes, não excluindo a composição da alteração isotópica que é difícil de avaliar.

Abstract

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values on fossil shell fragments of molluscs (*Megalobolimus* sp, *Diplodon* sp) recovered from excavations in three different sites at Lagoa Santa archaeological region have been determined. Despite restrictions and being considered unfavorable material for chemostratigraphy and related studies, the results of 76 selected shell fragments were obtained in order to support some conclusions derived from teeth enamel isotope studies which are presently in progress, and also to contribute to a better understanding of future works involving similar samples in different situations or terrains. It is a sort of a pioneer work involving the most important archaeological region in Brazil.

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ data obtained in karst area sites show values in a narrower range and more compatible with values observed in source limestones, while contrasting results were obtained in samples from Lapa do Taquaraçu site reflecting the different geological situation and hence the different sources. High value as 0.774 for Sr was observed in one of shells of this site, in contrast with a maximum value of ca. 0.737 of karst area samples. The δ ‰ determinations on C and O, both versus PDB, revealed values in a range between - 6.1 and -16.8 and -0.5 and -9.8, respectively. Indeed, these results were not useful as a typical site values or isotope markers. Except for $\delta^{13}\text{C}$ results obtained for Lapa do Taquaraçu which are in a narrower range, the other 3 clusters are in a range nearly identical and could be explained as a local fingerprint and linked to similar climatic and geological conditions, not excluding an isotope composition alteration which is difficult to evaluate.

1. Introduction

Where do we come from? How do we recognize the past? How will we date it? These are key issues to understanding the evolution and migration of both animal and human species, their journey in the past and the impact of their mobility in society and in peoples' culture. Mankind has always been interested in his past and in the nature of his formation. Robert C. Dunnell (2007), states that the men have probably been interested in his past from what is understood by man. All of this interest had contributed to the evolution of studies and methodologies so that the origin of mankind is today studied by researchers from several areas such as: Archaeology, Biology, Physics, Geography, Geology, History and Medicine among others.

The present contribution involves $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ determinations in 76 selected shell fragments of *Megalobolinus sp.* a terrestrial gastropod, and *Diplodon sp.* a bivalve aquatic mollusc recovered in 3 different excavations performed in the Lagoa Santa Archaeological Province (Minas Gerais). The Sete Lagoas region is the birthplace of one of oldest skeletons (Luzia) dated in South America and was subject of numerous discussions regarding all sort of questions. Apart of the ^{14}C age of Luzia and her people (Neves and Piló, 2008) other mentioned isotopes are currently being applied in teeth enamel through a joint project and the present data would be useful for some inferences using this modern approach. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ result of this work has the same purpose. These data on fossils of land snails has been used as a useful tool for reconstructing paleoclimates and paleoenvironments (eg. Yanes *et al.*, 2008). It is well recognized that the isotope compositions of carbon and oxygen on such materials permit to infer the type of plants (C_3 , C_4 and CAM) used in the past, feeding behaviour and physiology (water stress effect), ingestion of calcium carbonate, climatic inferences etc.

Going back, according to Prous *et al.* (2003), remains of a bonfire containing dated charcoals, grains of mineral pigment, quartz and debris from the body of a young woman found abandoned at the bottom of the cave in Lapa Vermelha are unquestionable evidence of occupation by "Luzia's People" between 12,000 and 11,000 years ago in this region. Little is known about the story of Luzia, so named by Walter A. Neves in allusion to the African Lucy. Mendonça de Souza *et al.* (2006) define the "Greater Archaeological Lagoa Santa Region" as a set of sites which include testimonies from

archaeological rock art to the oldest prehistoric burial grounds of Brazil. The cemeteries of the "Men of Lagoa Santa" are deep natural shelters or cave entrances that was opened at the base of rocky cliffs nearby water points. Several skeletons were found at dated levels including the sites of the Lapa das Boleiras and Lapa do Santo within the Lagoa Santa karst and in the region near Taquaraçu river in Jaboticatubas.

2. Field of Study

The study area encompasses three different archeological sites called Lapa das Boleiras, Lapa do Santo, and Lapa do Taquaraçu, all of them located within the region called Lagoa Santa Archaeological Province illustrated in Fig. 1. The sites of the Lapa do Santo and Lapa das Boleiras are within the region of the "APA Lagoa Santa Karst", an environmental protection area (IBAMA Decret No. 98881 of 1990). In this region there is a detailed mapping (physical, biological and archaeological) done by an agreement between the Geological Survey of Brazil - CPRM, the Brazilian Institute of Environment - IBAMA and the Federal University of Minas Gerais – UFMG.

These sites were chosen because they concentrate the largest archaeological excavations made in recent years in shelters, with detailed record of stratigraphy and with an excellent chronological framework using radiocarbon data in charcoals and bones obtained by the group of researchers of the Laboratory for Human Evolutionary Studies at USP (LEEH) and the Museum of Archaeology and Ethnology of USP (MAE).

INSERT Figure 1

The karstic relief is installed on an upland area, more precisely in the Ribeirão da Mata – Rio das Velhas inter-fluvial block with elevations ranging from 650-900m. This compartment is covered by a thick pedological cover and, locally, by metapelitic rocks. The dolines, uvalas, cliffs, hills and convex elongated hills are the most common morphologies reaching a few hundred meters wide, distinguishing the dissolution and abatement of mulch. Bordering these morphologies there are emerging limestone cliffs that can reach up to 50m in height and several hundred meters wide (Piló, 1998). The karst of Lagoa Santa presents a typical tropical climate with two distinct seasons. The dry season is the longest and the rainy season is concentrated only between December and February, when

several perennial ponds are filled up. The predominant vegetation on the top and edges of the limestone outcrops is deciduous forest (dry forest) species small to medium sized. The mesophytic, semi-deciduous forest with fragments of interspersed savanna (“Cerradão”) occurs by forming a mosaic in the regions near the lower slope hillsides where the soil is thicker at the back of the sinkholes and over the limestone outcrops (according to IBGE, 1992).

The sites and the under rock shelters in the Lagoa Santa region are exclusively in the limestones of the Sete Lagoas Formation, majority (80%) of Member Lagoa Santa of Upper Neoproterozoic age (ca. 600 Ma). The Lapa do Taquaraçu site is outside of this karst area. It is relatively close to the Cipó and Espinhaço Proterozoic Chain Mountains, thus, more affected by the radiogenic strontium. The basement for the deposition of supra-crustal rocks, which includes Sete Lagoas Formation of Bambuí Group, is known as gneissic-migmatitic complex. It consists of metamorphic gneissic rocks, granites and migmatites. The gneissic-migmatitic complex is in sharp contact and in discordance (angular unconformity) with the supra-crustal rocks. The outcrops exhibit textural and structural patterns ranging from banded rocks, strongly foliated, to incipient and isotropic alteration. The Bambuí Group is a sequence of pelitic sediments capped by sandy-carbonate with an average thickness of ca. 800 meters, with a maximum of 2000 meters, occupying an area of 300,000 km² along São Francisco River, primarily between Minas Gerais and Bahia states. The stratigraphy of Bambuí was defined, for example, by Dardenne (1978) and, 10 years later, by Braun (1988). In the Fig. 2 it is partially illustrated the detailed stratigraphic column proposed by Tuller *et al.*, (1991), who recognized two members, Pedro Leopoldo and Lagoa Santa at the top, for Sete Lagoas Formation.

INSERT Figure 2

The lower member occurs primarily on the left bank of Rio das Velhas, in the valleys of Ribeirão da Mata and Bebedouro, near Tavares. It consists of “impure” or siliceous limestone. The limestone of Lagoa Santa Member appear in the Ribeirão da Mata valley and extends NWSE from Confins to Sete Lagoas, passing through Mocambeiro, Fidalgo, Matozinhos, Quinta da Fazendinha, and Lagoa dos Porcos. It overrides Pedro Leopoldo Member in sharp contact through detachment fault recognized by intense calcification and quartz veining.

The Serra de Santa Helena Formation, which immediately overlies Sete Lagoas Formation, usually with sudden passage through tectonic contact (Scholl, 1976), occurs as namesake mountain (in Sete Lagoas) extending to the south of Lapinha, to the north between Fidalgo and São Bento, to the east near Quinta do Sumidouro, and to the west near Quinta da Fazendinha. The three subunits described by Scholl (*op. cit.*) comprise phyllites, slates intercalated with marl and limestone in the basal portion, subordinate siltstones and phyllites in the middle portion, and thin siltstone and quartzite interbedded with phyllites in the top. The rocks of these units exhibit characteristics of low metamorphism degree. One of the models for deposition of Bambuí Group is proposed by Dardenne (1979) and it is based on regional characteristics. The Cycle I, represented by finest and bright carbonates of Pedro Leopoldo Member took place after an epicontinental sea was established, which covered extensively lower continental areas with restricted water circulation leading to salinization processes. Shortly, after a marine regression, led to the deposition of coarser and darker limestones (Cycle II) belonging to the Lagoa Santa Member of Tuller et al. (1991), followed by a new marine transgression represented by fine clastics of the Serra de Santa Helena Formation (Cycle III).

The isotopic composition of Sr in Bambuí limestones was firstly presented by Kawashita et al., (1987) being the value of 0.70767 for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ as the most probable value for the “Bambuí sea”. Chang et al., (1993) and Kawashita et al. (1996) revised this value to 0.70740 ± 0.00005 . Assuming this value and based in proposed secular variation of marine Sr ratios for Neoproterozoic (e.g. Kaufmann et al., 1992 and Ghorokov et al. 1995) the possible SIS ages are 595 Ma or close to 800 Ma. The more recent determinations performed by Pimentel (2009) on detritic zircons separated from Bambuí Group formations using LA-ICP/MS method solved this question: “it is surely younger than 600 Ma” says the author, supporting the pioneer determination of 585 Ma by Rb/Sr (Amaral and Kawashita, 1967).

For more proper comparisons with shell carbonates of the present study some features have to be emphasized. Firstly, the marine carbonates present very homogeneous $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios at each time of deposition, while the continental carbonates reflect the composition of the surrounding area, usually higher than those observed in the contemporaneous sea Sr.

Secondly, the original composition can be altered by different processes (diagenetic, metamorphism, weathering, radiogenic ^{87}Sr etc.) leading in general to higher ratios. As higher the Sr content is less altered the original ratio (estimated as being 0.70740 for Bambuí carbonates), as is observed in the limestones listed in Table 1. Table 1 shows the results compiled by Kawashita (1996) for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta\text{‰}^{13}\text{C}$ (PDB) and $\delta\text{‰}^{18}\text{O}$ (PDB) results in limestones and marbles of Sete Lagoas Formation. This is valid and remarkable in marbles which lost Sr during metamorphic process and opened the structure to incorporate extraneous Sr of higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. In a same way the C and O compositions can be altered by most of the similar processes ascribed for Sr.

INSERT Table 1

2.1 Materials and Methods

The Lagoa Santa region in Minas Gerais has been studied in recent years through the following projects: "Origins and Microevolution of Man in America" (1994-1999), "Origins and Microevolution of Man in America: A Paleoanthropological Approach" (2000 - 2008), and "The Mortuary Practice of the First Americans" (2010-2012). The samples of shells were carefully recovered by sieving from sediments of excavations in shelters of 3 different cited sites, varying between ca. 2 to 12 meters depth. The samples of this study were prepared by following the methodologies described by Machado (2003). The received samples were prepared according to the following protocol: mechanical cleaning, chemical cleaning and chemical separation. Between the first and second stage digital photos with Sony machine W35X were taken in order to monitor the cleaning procedure and eventually to evaluate the efficiency of the adopted protocol. The mechanical cleaning was done with a brush with soft plastic bristles to remove superficial impurities, and then followed by ultrasonic cleaning during 5 minutes in ultra-pure water. After this step the samples were dried down in an oven at room temperature. The chemical cleaning involved in general 3 different sequences of rinsing operations to remove any organic remains: diluted oxygen peroxide (H_2O_2), 0.1N glacial acetic acid and ultrapure water. In some cases the samples were subjected for a few seconds to 0.1 N hydrochloric acid treatments. After being dried, the fragment was grinded manually using agate mortar

and pestle. Usually, aliquots of 0.3 mg to 20 mg of powdered samples were used according to methodology or availability.

The Sr for isotope analysis was separated using Teflon Eichrom microcolumn with specific Sr resin (Eichrom) after it has been dissolved using 500 µl of 5N HNO₃. More details of the chemical procedure are described by Machado (*op. cit.*). The separated Sr solution was dissolved using 5ml of 3% nitric acid and the isotopic composition of strontium was determined on an ICP/MS (Neptune from Thermo Instruments). The concentration of Sr in the solution was usually higher than 200 ppb in order to minimize the isobaric interferences from Kr which are always present in the Ar necessary to cooling the plasma source. The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios were corrected for isotope fractionation to ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr = 0.1194, as it is currently adopted when using the thermal ionization mass spectrometry. The SRM-987 Sr isotope standard was analyzed 20 times and routinely interspersed every 5 samples in the course of this study. The average value and standard deviation were 0.710300 and 0.0000013, respectively. Once this value is slightly higher than the expected 0.710248, according to value proposed by McArthur (1994), all corrected ratios were adjusted by subtracting a fixed value of 0.000052.

The carbon and oxygen determinations were performed at Laboratory of Geochronology of Universidade de Brasília using a special and entirely automated apparatus (Kiell-III Carbonate Device) coupled to Delta Plus Advance mass spectrometer from Thermo Finning. Approximately 1 mg of powder sample in a special Teflon vial provided with 2 capillary tubes was used, one to drop acid (H₃PO₄) and other to extract generated CO₂ using He as carrier gas.

3. Results and discussion

3.1 Archaeological Site of Lapa das Boleiras

The site of the Lapa das Boleiras is located in the Municipality of Matozinhos at the foot of a limestone cliff (23K UTM 0597818/7841755) within APA Lagoa Santa Karst and 46 km away from Belo Horizonte. According to Araújo & Neves (2010), the sheltered area is 43 m long and 12 m wide, aligned roughly north–south with an area of 280 m². In front of it there are two arranged dolines, which are always dry during periods of excavation. The floor has a sunken tilt northward of 6.5 ° or

12%. In its lower portion there is a boulder of limestone (north end) and in the south end a colluvium cone, still active, permitting to descend from the top of the massif. In the site there are three old fluvio-karst conduits: two smaller ones, in the central part, conducting to internal and more difficult sheltered housing, and the third, the largest one, has easier access and a limestone block with rock art. Excavations reached more than 3 m deep and revealed reddish or yellow natural geogenic sedimentary strata clays interspersed with layers of sediments of anthropogenic action.

The isotope analysis was performed on shell fragments recovered in sediment samples from Block K11, one of the blocks in the southern area. The archaeological remains of this site consist of 2 to 10 meters thick deposits divided into 3 distinctive facies. The upper deposits are cut by a typical rainwater channel and reveal the bioturbation and probably are not an original material which is supported by a younger radiocarbon age of 810 ± 40 BP obtained in a charcoal recovered at the base of the channel. The following three archaeological facies appear to be geogenics. In the facies 1, within muddy layers interspersed with layers of sediments similar to the lower stratum 3, 3 charcoal fragments and the top one gave an age of 8750 ± 50 BP. The facies 2 contain anthropogenic sediments rich in organic remains, campfire ashes, lithic material and fragments of scattered human skeletons, with its base dated as $10,150 \pm 130$ years BP. The facies 3, on the other hand, are composed of sludges with sterile sandy fragments overlying shingle coals and limestone lumps. The coal from the top stratum revealed a ^{14}C age of $12,240 \pm 50$ AP. Along of these supported geogenic deposits we have selected shell fragments, more or less in a 10 cm interval. The Table 2 shows the values of the isotopes found for this site.

INSERT Table 2

As previously stated, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios on shells of this site are much higher than the prevalent for Bambuí limestones. The ratios are in a range relatively close to pure limestones (0.70740) and high as 0.737 reflecting the variable contributions of radiogenic Sr from the terrain through the cation exchange process plus diagenetic process, ingestion of CaCO_3 by the mollusks, and original ratios which might also vary according to the isotopic composition presented by plants which they served as food. On the other hand, these plants adsorb the dissolved Sr from soil whose Sr composition is variable according to the age of weathered or altered rocks, mainly limestones in the

area of present study. Particularly for Lapa of Boleiras the samples $\delta^{13}\text{C}$ ‰ (V-PDB) are relatively homogeneous. They are in a range between -11 and -17 consistent with the C4 plant photosynthesis, although this value could be affected by CaCO_3 ingestion, in which typical values of Bambuí carbonates (see Table 1) are roughly in a positive range up to +15.

Regarding the oxygen determinations, which are in a range between -3.3 up to -9.8, they are consistent with those recorded between -1 and -7 for meteoric water of the Lagoa Santa region, according to Ventura (verbal information, 2013). This pattern supports recent studies relating oxygen isotopic composition of land snail shells to that of local precipitation (e.g., Goodfriend and Ellis, 2002; Zanchetta et al., 2005). Detailed studies as performed by Yanes et al. (2008) in different sort of materials are also required for more firm inferences. The role of different sources of strontium, carbon and oxygen can be better evaluated through Fig. 3.

INSERT Figure 3

For Sr the two major possible sources are the marine Bambuí limestones of fixed composition and another would be from different continental materials of variable compositions. For carbon and oxygen there are at least 5 different sources as illustrated in the Fig.3, and we also have to consider the natural fractionation processes. Thus the δ results are usually dispersed in a higher level than observed for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. Carbon and oxygen can influence the isotopic composition of a land snail shell. F denotes fractionation (C and or O). The sources for Sr are predominantly through ingestion of CaCO_3 and vegetation (external process) as we mentioned previously.

3.2 Archaeological Site of Lapa do Santo

The site is located in the municipality of Matozinhos within the Farm Cauaia, with UTM coordinates 600870E and 7845985S (23K South Zone), Located approximately 50 km north of Belo Horizonte City and 4.2 km from the site of Lapa of Boleiras. It is part of the domains of "APA Lagoa Santa Karst" and this area is also within the environmental protection area established by IBAMA (op. cit). According to Strauss (2010), the shelter of this site is in the form of a cave that juts into a huge wall of limestone approximately 30 m high and 60 m long and with an estimated sheltered area of 1300 m². The ground has a steep slope with a 10 m northward where there is a sinkhole of a likely

perennial pond formed during the rainy seasons. The site presents layers totaling more than 3 m deep with great accumulation of anthropogenic sediments, with scarce presence of alloctonous sediments. In the south, near the entrance to the shelter, in a relatively flat area and at a higher level, dry and in a naturally intact package of sediments more than 26 burials were found. In this studied excavation a clear division in terms of facies could not be established. Only significant differences in color (red, white, black and gray) and texture in the sediment lenses were observed.

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, with few exceptions, are roughly between 0.7080 and 0.715, therefore more compatible with the Bambuí limestones. They were probably less affected by some process as cationic process activated by water percolation, although it is difficult to be argued based in δ determinations because there are no apparent correlations. Both δ determinations are in a similar range observed with those of Lapa das Boleiras results. The Table 3 shows the values found for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, $\delta^{13}\text{C}$ ‰ (V-PDB), $\delta^{18}\text{O}$ ‰ (V-PDB) and $\delta^{18}\text{O}$ ‰ (V-SMOW) for this site.

INSERT Table 3

3.3 Archaeological Site of Lapa de Taquaraçu

The archaeological site of Lapa do Taquaraçu is located in the city of Jaboticatubas in Minas Gerais, near the left bank of the Taquaraçu river. The rock shelter in scarp of fault blocks is approximately 30 m long and 9 m wide. The archaeological package comprises a thickness of up to 1.5 meters. Bone-made artifacts were recovered at the upper levels and chips of silexites plus a large amount of charcoals were found at the deepest level. The non-calibrated radiocarbon determinations of these charcoal samples revealed ages between 9540 and 8210 AP, probable age of occupation of the site which is outside of karst area and more influenced by proterozoic terrains as we pointed out previously. This could be a plausible argument to explain the distinct pattern and higher Sr ratios when compared with data from previous commented data of karst area sites (Fig. 2).

In Table 4 are presented results for shells recovered from sediments of this site. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios are higher than 0.713 and one of the samples revealed an anomalous value of 0.7738, but in general other results are also higher, with an average value close to 0.727, in contrast with lower

values than 0.717 of karst area sites (Fig. 4). The analytical results of the shells suggested that those shells with white color are usually lesser radiogenic and therefore are not strongly affected by the weathering processes as those shells of gray and brown colors (Fig. 5).

INSERT Figure 4 and

INSERT Figure 5

The $\delta^{13}\text{C}$ ‰ (V-PDB) results (-16.1 and -12) are in the near range (-16.9 and -11.9) obtained for the Lapa das Boleiras samples. As a reminder, the results of Lapa do Santo are in a lighter range between -6.1 and -17.0. Probably these results are more reliable because of the peculiar situation of excavated terrain which is at a higher level from ground (see Fig.6), the correlation diagram which illustrates the subtle difference with results from those of Taquaruçu site. The shells were less affected and can be partially supported by more homogeneous $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios as we suggested.

INSERT Figure 6

4. Conclusions

In general we can conclude that the shells from karst areas exhibit more homogeneous and lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios than those of Lapa do Taquaracu site, which is outside of Bambuí Group limestones. The influence of Proterozoic terrains represented by Cipó and Espinhaco chain mountains could be the most probable and plausible reason. One question which remains is related to different ranges between the Sr results for two karst areas. The sampled shells of Lapa of Santo are in a narrower range and very close (0.708 and 0.715) to the expected source limestones and estimated as 0.7074. The other, of Lapa das Boleiras site, is more widespread and higher, between 0.7083 and up to 0.737. Our opinion is that it can be attributed to some local episode, activated by percolated water, as responsible for higher spread in Sr ratios of Lapa das Boleiras.

Concerning the δC and δO determinations performed on same shells, they exhibited ratios in nearly ranges as we expected once they are in the similar climatic region. A small difference was observed in the range of $\delta^{13}\text{C}$ results of karst areas and presumably could be attributed to some different local situation of excavations that led to scatter or even to more homogenous results. The δO results of these 3 different sites are in a similar range between -9.8 and -1.5. The observed range is

nearly compatible with the modern meteoric water of Lagoa Santa region which is between -7 and -1‰.

Acknowledgements

We thank Maria Cristina Scathamachia, one of co-authors, for having introduced the main author (M.C.M.) to interest in fundamental principles and isotope studies in archaeology. Walter A. Neves and Max for providing generously samples from 3 excavations for this present contribution. Gisela R. de Castro (UFRGS), Murilo Q. R. Bastos, Barbara A. Lima, Érico N.P. Zacchi for assistance in Sr sample preparations and analysis of Sr using mass spectrometer. Special thanks to Luis Mancini and Eduardo Neiva for assistance in stable isotopes.

References

- Almeida, F.F.M. & Hasui, Y. 1969. Geocronologia do Centro-Oeste brasileiro. *Mineração e Metalurgia*, 50(295) p.43-46.
- Amaral, G. & Kawashita, K. 1967. Determinação da idade do Grupo Bambuí pelo método Rb-Sr. *In: CONGR. BRAS. GEOL.*, 21. Curitiba, 1967. *Anais, SBG*, p. 214-217.
- Araujo A.G.M., Feathers J.K., Arroyo-Kalin M., & Tizuka M.M. 2008. Lapa das Boleiras Rockshelter: Stratigraphy and formation processes at a Paleoamerican site in Central Brazil. *Journal Arch Sci* 35: 3186–3202.
- Araujo, A.G.M. & Neves, W. A. (orgs.). *Lapa das Boleiras – Um Sítio Paleóíndio do Carste de Lagoa Santa, MG, Brasil*. São Paulo: Anna Blume, 2010.
- Babinski, M. Idades isocrônicas Pb/Pb e geoquímica isotópica de Pb das rochas carbonáticas do Grupo Bambuí, na porção sul da Bacia do São Francisco. São Paulo, 1993. 133p. (Tese de doutoramento) - USP/IPEN.
- Balter, V., Renaud, S., Girard, C., & Joachimski, M. M. (2008). Record of climate-driven morphological changes in 376 Ma Devonian fossils. *Geology*, 36(11), 907-910.
- Bastos, M.Q.R. 2009. Mobilidade humana na pré-história do litoral brasileiro: Análise de isótopos instáveis de estrôncio no sambaqui do Forte Marechal Luz. Dissertação de Mestrado. Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca: Rio de Janeiro.
- Berbert-Born, M., Horta, L.S., & Dutra, G.M. 1998. Levantamento Espeleológico. *In: APA Carste de Lagoa Santa - Patrimônio Espeleológico, Histórico e Cultural*. Belo Horizonte, CPRM/IBAMA. 71p, anexos e mapas. (Série APA Carste de Lagoa Santa, volume III).
- Besang, C., Eberle, W.G., Lahner, L., Lenz, H., Mollat, H., Müller, P., & Paulsen, S. 1977. Radiometrische Alterbestimmungen an Gesteinen aus Minas Gerais und Espírito Santo/Brasilien. *Geol. Jb.*, B24:149-179.

- Braun, D.D. 1988. Glacial geology of the Anthracite and North Branch Susquehanna lowland regions. *In* Bedrock and Glacial Geology of the North Branch Susquehanna Lowland and the Eastern Middle Anthracite Field, Northeastern Pennsylvania. 53rd Annual Field Conference of Pennsylvania Geologists (pp. 3-25).
- Calippo, F.R. Sociedade sambaqueira, comunidades marítimas. 2010. Tese Doutorado em Arqueologia - Museu de Arqueologia e Etnologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/71/71131/tde-23062010-160307/>>. Acesso em: 2013-05-07.
- Chang, H.K., Kawashita, K., Alkmim, F. F., Moreira, M. Z. Considerações sobre a estratigrafia isotópica do Grupo Bambuí. *In*: II Simpósio sobre o Cráton do São Francisco, 1993, Salvador, BA. *Anais do II Simpósio sobre Cráton do São Francisco*, p. 195-196.
- CPRM - Serviço Geológico do Brasil. 1994. *Caracterização geomorfológica da região cárstica de Sete Lagoas-Lagoa Santa (MG)*. Belo Horizonte, CPRM/CETEC. 37 p., 1 mapa (6 folhas). (Projeto VIDA - Programa Gestão e Administração Territorial).
- CPRM. 1994. *Mapeamento Geológico da Área de Proteção Ambiental Carste de Lagoa Santa, MG. Escala 1:50.000*. Belo Horizonte.
- Danni, J.C.M., Fuck, R.A., & Leonardos, O.H. 1982. Archaean and lower Proterozoic units in central Brazil. *Geol. Rundschau*, 71:291-317.
- Dardenne M.A. 1978. Síntese sobre a estratigrafia do Grupo Bambuí no Brasil Central. *In*: SBG, XXX Congresso Brasileiro de Geologia, Recife, *Anais*, v.2, p. 597-610.
- Dardenne, M.A. 1979. Les mineralisations de plomb, zinc, fluor du Protérozoïque Supérieur dans le Brésil Central. Thèse de Doctorat d'État, Université de Paris 6, 251 p.
- Dunnell, R.C. *Classificação em arqueologia*. Tradução Astolfo C. Araújo. São Paulo: EDUSP, 2007.
- Ericson, J. E. 1985. Strontium isotope characterization in the study of prehistoric human ecology. *Journal of Human Evolution* 14: 503–514.
- Goodfriend, G.A., & Ellis, G.L., 2002. Stable carbon and oxygen isotopic variations in modern *Rabdotus* land snail shells in the southern Great Plains, USA, and their relation to environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 1987 – 2002.
- Gorokhov, L.M., Semikhatov, M.A., Bsbakov, A.V., Kutuyavin, E.P., Mel'nikov, N.M., Sochava, A.V., and Turchenko, T.L. 1995. Sr Isotopic Composition in Riphean, Vendian, and Lower Cambrian Carbonates from Sibéria. *Stratigraphy and Geophysical Correlation*, Vol. 1 N. 1, 1995, pp. 1-28.
- Hasui, Y., & Almeida, F. D. 1970. Geocronologia do centro-oeste brasileiro. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, 19(1), 5-26.
- Hasui, Y., Tassinari, C.C.G., Siga, O., Jr., Teixeira, W., Almeida, F.F.M., & Kawashita, K. 1980. Datações Rb-Sr e K-Ar do centro norte do Brasil e seu significado geológico-geotectônico. *In*: CONGR. BRAS. GEOL., 31. Camboriú, 1980. *Anais...* Camboriú, SBG. v. 5, p. 2659-2667.
- Hoppe, K.A., Koch, P.L., & Furutani, T.T. 2003. Assessing the preservation of biogenic strontium in fossil bones and tooth enamel. *International Journal of Osteoarchaeology* 13: 20–28.
- IBGE - FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 1992. *Manual Técnico da Vegetação Brasileira*. Rio de Janeiro. IBGE.

- Kaufmann, A.J., Knoll, A. & Awramik, S.M. 1992. Biostratigraphic and chemostratigraphic correlation of Neoproterozoic sedimentary successions: Upper Tindir Group, northwestern Canadá, as a test case. *Geology* 20, 181-185.
- Kawashita, K. 1996. Rochas Carbonáticas Neoproterozóicas da América do Sul: Idades e Inferências Químioestratigráficas. Tese Livre-Docência – IG/USP. São Paulo. 126 p.
- Laming Emperaire, A. 1979. Missions archéologiques franco - brésiliennes de Lagoa Santa, Minas Gerais, Brésil – Le grand abri de Lapa Vermelha (P.L.). *Revista de Pré-história*, 1 (1): 53 - 89.
- Machado, M.C. 2003. Metodologia isotópica Sr/Sr em foraminíferos: procedimentos analíticos gerais e análises espectrométricas. Dissertação (Mestrado em Geociências) – IG -UFRGS. Porto Alegre-RS.
- McArthur, J.M. 1994. Recent trends in strontium isotope stratigraphy. *Terra Nova* 6, pp. 331–358.
- Mendonça De Souza, S., Rodrigues-Carvalho, C., Silva, H.P. & Locks, M. 2006. Revisitando a discussão sobre o quaternário de Lagoa Santa e o povoamento das Américas: 160 anos de debates científicos. In: H.P. Silva & C. Rodrigues-Carvalho. (orgs.). *Nossa Origem*. 1 ed. Rio de Janeiro: Viera & Lentz, p. 19-43.
- Neves, W.A. 1988 Arqueologia Brasileira, algumas considerações. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi* 4, 2: 200-205.
- Neves, W. A. 2004. *Origens e microevolução do homem na América: uma abordagem paleoantropológica (III)*. Projeto de Pesquisa Fapesp.
- Neves, W.A. & Piló, L.B. *O Povo de Luzia – em busca dos primeiros americanos*. São Paulo, Editora Globo, 2008. 334 p.
- Piló, L.B. 1998. Morfologia cárstica e materiais constituintes: Dinâmica e evolução da Depressão Poligonal Macacos-Baú - Carste de Lagoa Santa, Minas Gerais. 269p. (Tese de Doutorado, Departamento de Geografia da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo).
- Prous, A. 1992. *Arqueologia Brasileira*. Brasília: Editoria da UnB. 605 p.
- Prous, A. & Baeta, A., Rubbioli, O patrimônio arqueológico da região de Matozinhos: conhecer para proteger 2003 - E. - 1ª ed. Belo Horizonte.
- Schöll, W.R. 1976. Estromatólitos (Conophyton) em dolomitos do Grupo Macaúbas. Cong. Bras. Geol., 29, Ouro Preto, SBG, Resumos, p. 363.
- Sponheimer, M. & Lee-Thorp, J.A. 1999. Isotopic evidence for the diet of an early hominid, *Australopithecus africanus*. *Science*, v. 283, n. 5400, p. 368-370.
- Strauss, A. 2010. The mortuary practices of pre-historic huntergatherers from Lagoa Santa region: a case study of the Santo Rockshelter archaeological site. Master's Thesis, Genetics and Evolutionary Biology, São Paulo University
- Tassinari, C.C.G. & Montalvão, R.G.M. 1980. Estudos geocronológicos do Greenstone Belt de Crixás. In: CONGR. BRÁS. GEOL., 31. Camboriu, 1980. *Anais... Camboriu, SBG*. v. 5, p. 2759
- Teixeira, N.A. & Danni, J.C.M. 1979. Petrologia das lavas ultrabásicas e básicas da Seqüência Vulcano - Sedimentar Morro do Ferro, Fortaleza de Minas (MG). *Rev. Bras. Geoc.*, 17:209– 220.

Trickett, M. A., Budd, P., Montgomery, J. & Evans, J. 2003. An assessment of solubility profiling as a decontamination procedure for the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analysis of archaeological human skeletal tissue. *Applied Geochemistry* 18: 653–658.

Tuller, M.P., Ribeiro, J.H. & Danderfer Filho, A. 1991. Geologia da região cárstica de Sete Lagoas-Lagoa Santa (MG). Belo Horizonte, CPRM. (Projeto Vida - Programa Gestão e Administração Territorial). *Inédito*.

Vogel, J. C. & Van Der Merwe, N. J. Isotopic evidence for early maize cultivation in New York State. *American Antiquity*, p. 238-242, 1977.

Yanes, Y., Delgado, A., Castillo, C., Alonso, M. R., Ibáñez, M., De La Nuez, J. & Kowalewski, M. 2008. Stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, and δD) signatures of recent terrestrial communities from a low-latitude, oceanic setting: endemic land snails, plants, rain, and carbonate sediments from the eastern Canary Islands. *Chemical Geology*, 249, 377-392.

Zanchetta, G., Leone, G., Fallick, A. E. & Bonadonna, F. P. 2005. Oxygen isotope composition of living land snail shells: Data from Italy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 223(1), 20-33.

Figure Caption

Figure 1. Location of studied sites (after CPRM 1994 and Berbert-Born 2000).

Figure 2. Stratigraphic column for Lagoa Santa Region. Modified from Tuller et al. (1991).

Figure 3. Flowchart after Yanes et al. (2008) summarizing the major source of strontium via CaCO_3 dissolution and also the sources for carbon and oxygen. Minor contribution source (not illustrated in the external process) which can affect the Sr isotope composition is represented by rock weathering and dissolution processes.

Figure 4. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ranges (1 SD) of three archaeological studied sites.

Figure 5. Sr isotope data for studied fossil shells from Lapa das Boleiras, Lapa Santo and Lapa Taquaraçu.

Figure 6. $\delta^{13}\text{C}$ ‰ (V-PDB) and $\delta^{18}\text{O}$ ‰ (V-PDB) correlation diagram for studied fossil shells from Lapa das Boleiras, Lapa Santo and Lapa Taquaraçu.

Table caption

Table 1 - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) and $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) by Kawashita, 1996.

Table 2 - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ adjusted ratios, $\delta^{13}\text{C}$ ‰ (V-PDB) and $\delta^{18}\text{O}$ ‰ (V-PDB) data of Lapa das Boleiras samples. The Sr ratio errors are standard errors in %. #: $\delta^{18}\text{O}$ ‰ (V-SMOW).

Table 3 - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, $\delta^{13}\text{C}$ ‰ (V-PDB), $\delta^{18}\text{O}$ ‰ (V-PDB) and $\delta^{18}\text{O}$ ‰ (V-SMOW) determinations of shells of Lapa do Santo.

Table 4 - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ ‰ (V-PDB), $\delta^{18}\text{O}$ ‰ (V-PDB) and $\delta^{18}\text{O}$ ‰ (V-SMOW) results of shells fragments from Lapa do Taquaraçu.

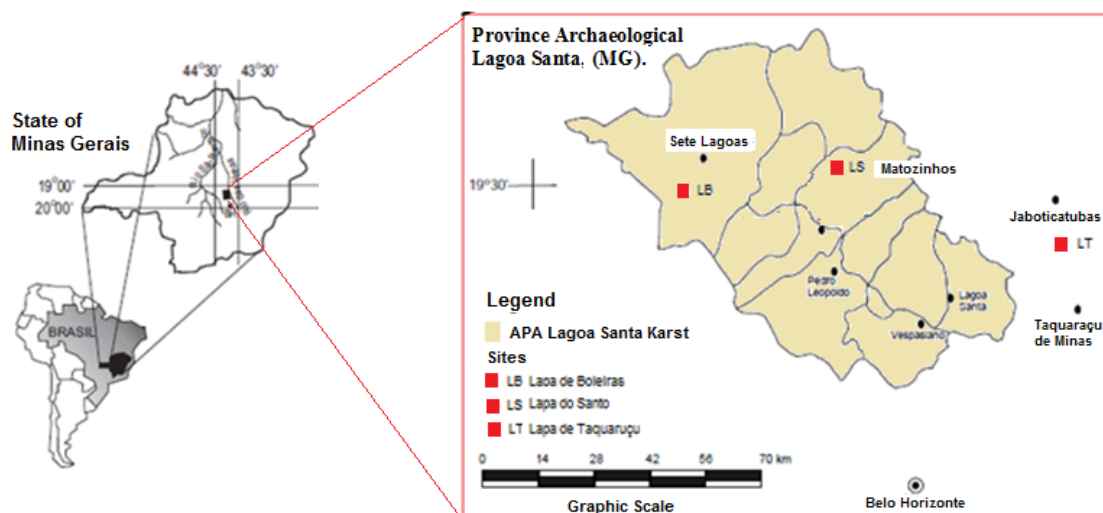


Figure 1. Location of studied sites (after CPRM 1994 and Berbert-Born 2000).

STRATIGRAPHIC COLUMN

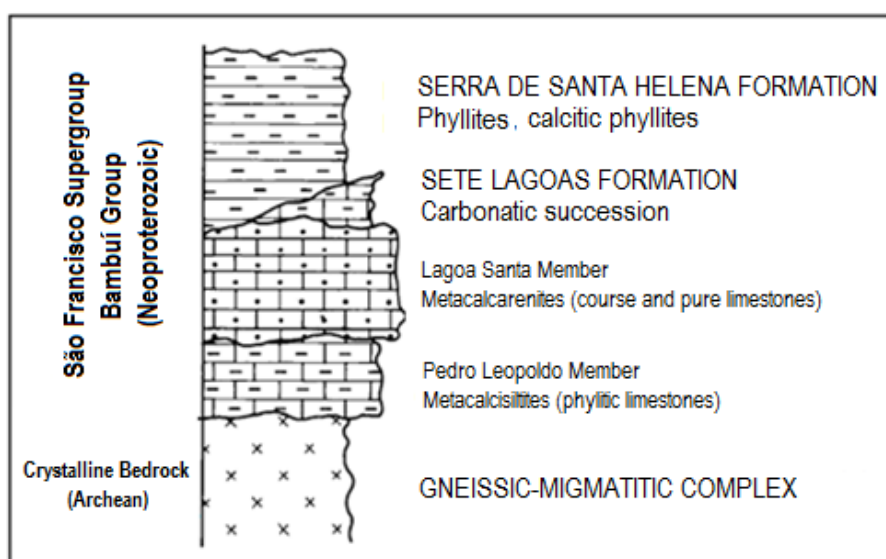


Figure 2. Stratigraphic column for Lagoa Santa Region. Modified from Tuller et al. (1991).

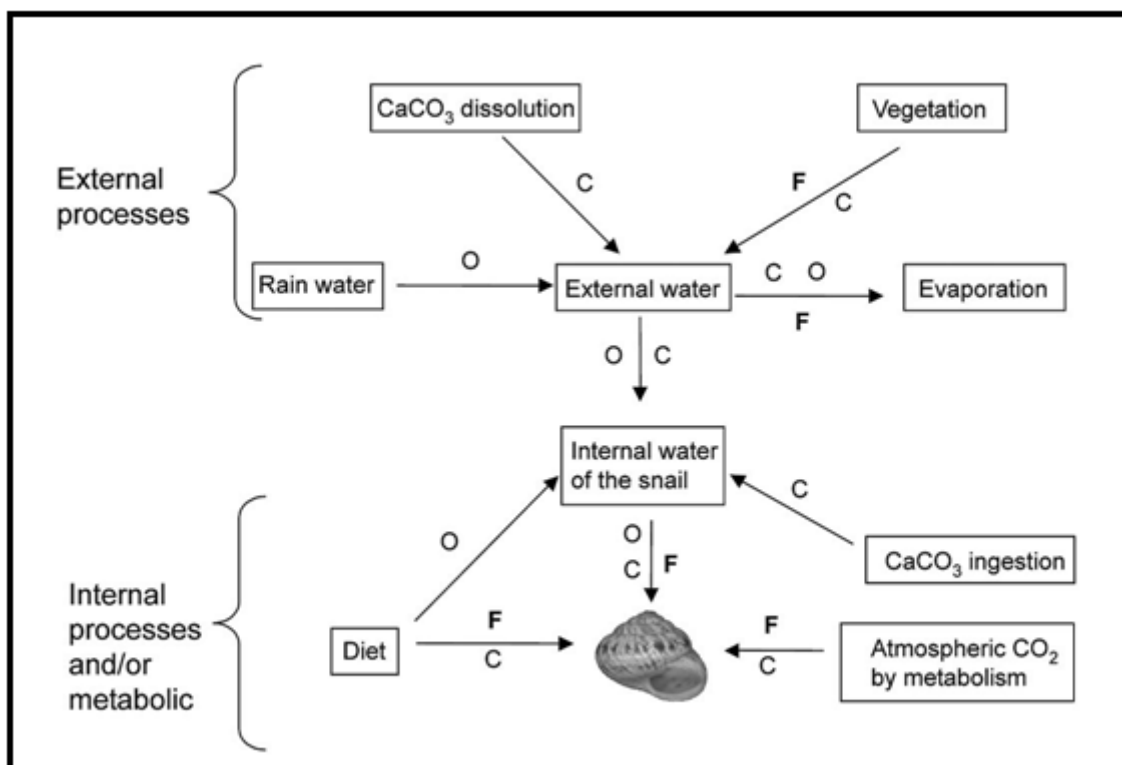


Figure 3. Flowchart after Yanes et al. (2008) summarizing the major source of strontium via

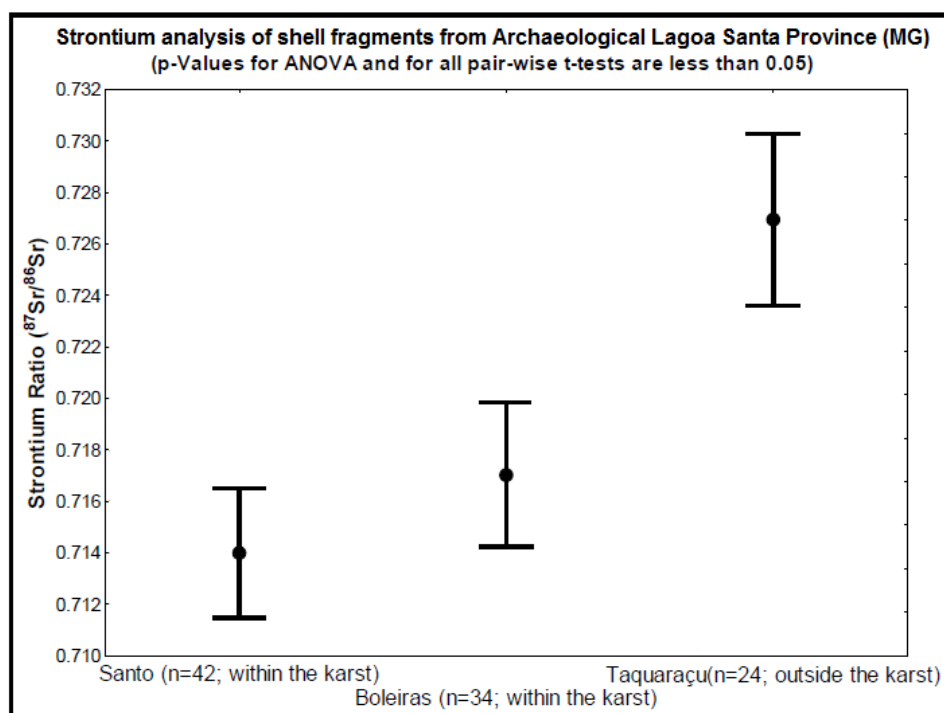


Figure 4. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ranges (1 SD) of three archaeological studied sites.

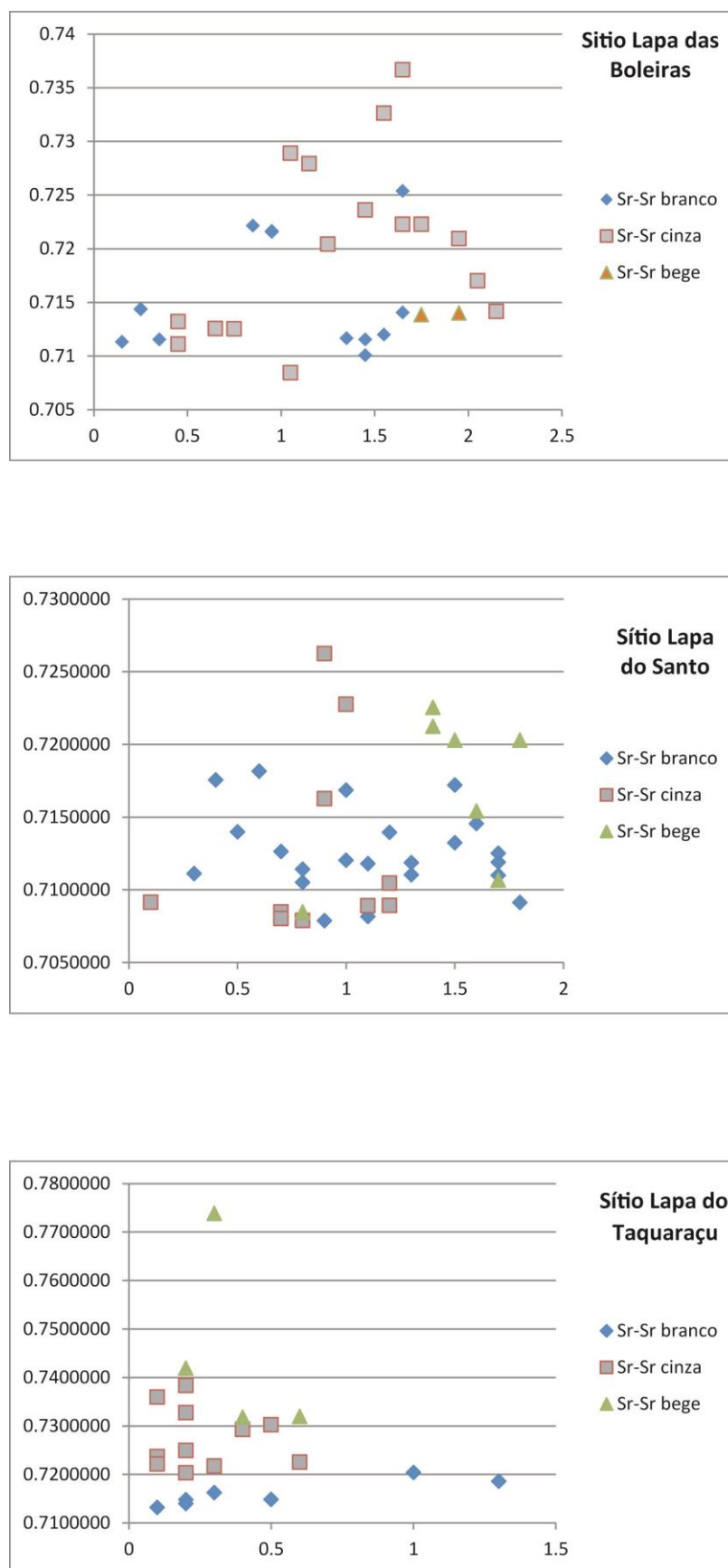


Figure 5. Sr isotope data for studied fossil shells from Lapa da Boleiras, Lapa Santo and Lapa Taquaraçu.

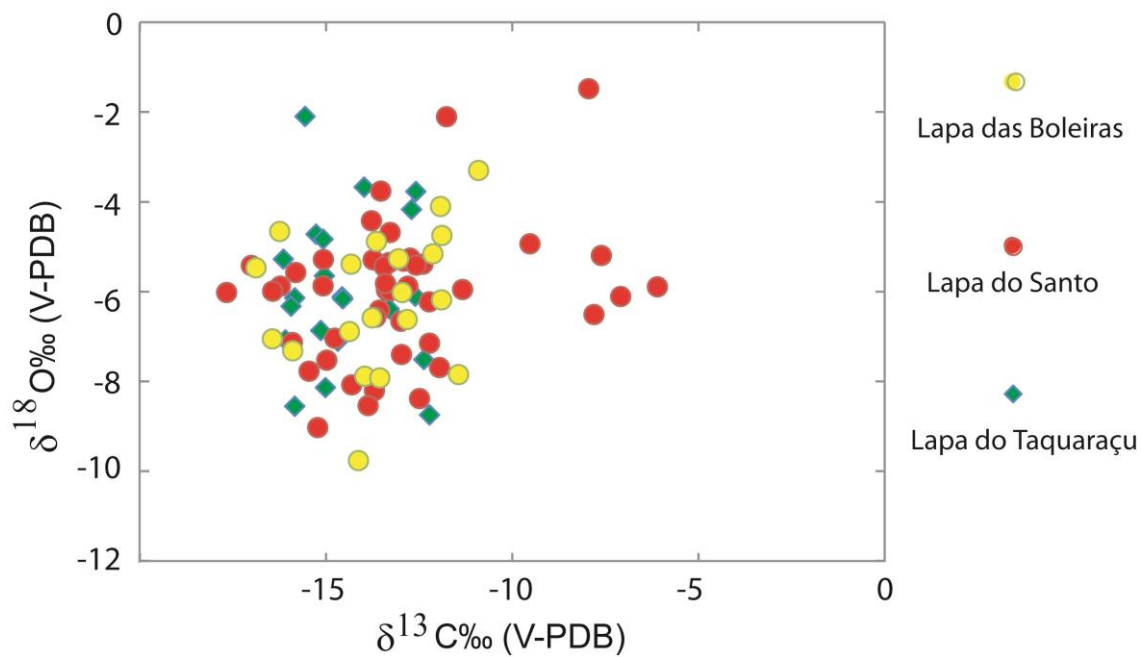


Figure 6. $\delta^{13}\text{C} \text{‰ (V-PDB)}$ and $\delta^{18}\text{O} \text{‰ (V-PDB)}$ correlation diagram for studied fossil shells from Lapa da Boleiras, Lapa Santo and Lapa Taquaraçu.

Table 1 - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) and $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) by Kawashita, 1996.

Sample	Type	Locality/Formation	Sr(ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}\%$	$\delta^{18}\text{O}\%$
MF-7C	Black lims. Oolitic	Bom Despacho/Sete Lagoas	2050	0.70739	15.18	-6.20
MF-7D	Black lims. Oolitic	Bom Despacho/Sete Lagoas	2750	n.d.	14.97	-7.23
MF-7E	Black lims. Oolitic	Bom Despacho/Sete Lagoas	1350	0.70748	13.59	-7.37
MF-7G	Black lims. Oolitic	Bom Despacho/Sete Lagoas	1340	n.d.	14.33	-6.99
MF-9D	Grayish black lims.	Pains-Arco/Sete Lagoas	2710	0.70758	10.96	-9.01
MF-9F	Grayish black lims.	Pains-Arco/Sete Lagoas	1030	0.70836	11.90	-7.80
MF-10B	Black limestone	APAMIG/Sete Lagoas	490	0.70757	0.90	-7.75
MF-10D	Black limestone	APAMIG/Sete Lagoas	1420	n.d.	1.19	-7.93
MF-10F	Black limestone	APAMIG/Sete Lagoas	840	n.d.	0.84	-8.08
MF-11B	Grayish white marble	P. Vêu de Noiva/Sete Lagoas	240	0.70851	-0.9	-8.3
MF-11D	Grayish white marble	P. Vêu de Noiva/Sete Lagoas	210	n.d.	-0.92	-8.52
MF-11F	Grayish white marble	P. Vêu de Noiva/Sete Lagoas	200	0.70900	-0.93	-8.63
MF-12D	Grayish marble	P. Fazenda do Cipó	190	n.d.	-0.41	-9.51
MF-12E	Grayish marble	P. Fazenda do Cipó	200	n.d.	-0.48	-9.73
MF-12G	Grayish marble	P. Fazenda do Cipó	170	0.71007	-0.22	-9.55
PSB13403	Black limestone	Montalvânia/Sete Lagoas	1210	0.70767	n.d.	n.d.
RC1-GO	Grayish black lims	Rio Corrente/ Sete Lagoas	1370	0.7075	n.d.	n.d.

Table 2 - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ adjusted ratios, $\delta^{13}\text{C}$ ‰ (V-PDB) and $\delta^{18}\text{O}$ ‰ (V-PDB) data of Lapa das Boleiras samples. The Sr ratio errors are standard errors in ‰. #: $\delta^{18}\text{O}$ ‰ (V-SMOW).

Sample Name	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Error (%)	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰#
K11-N20-D1/F-AU	0.71381	0.0009	-11.57	-5.50	25.19
K11-10-20	0.71130	0.0020	-16.85	-5.48	25.21
K11-20-30 A	0.71438	0.0012	-13.61	-4.89	25.82
K11-30-40	0.71153	0.0023	-11.89	-4.11	26.62
K11-40-50 A	0.71112	0.0214	-13.93	-7.89	22.72
K11-60-70	0.71257	0.0008	-13.52	-7.93	22.68
K11-70-80 B	0.71256	0.0013	-16.41	-7.06	23.58
K11-80-90 B	0.72213	0.0008	-11.87	-6.19	24.48
K11-90-100 A	0.72155	0.0014	-13.02	-5.28	25.41
K11-100-110 A	0.72891	0.0010	-12.10	-5.17	25.53
K11-100-110 B	0.70847	0.0011	-14.10	-9.77	20.79
K11-120-130	0.72045	0.0018	-16.21	-4.67	26.04
K11-130-140	0.71164	0.0047	-12.92	-6.03	24.64
K11-140-150D1MB	0.71006	0.0016	-14.29	-5.40	25.30
K11-150-160 B	0.71199	0.0010	-11.41	-7.86	22.76
K11-160-170D1	0.73670	0.0027	-14.34	-6.90	23.75
K11-170-180/AP A	0.71384	0.0014	-11.86	-4.76	25.95
K11-190-200 A	0.71400	0.0008	-10.87	-3.31	27.45
K11-200-210	0.70832	0.0019	-12.79	-6.63	24.03
K11-210-220	0.71641	0.0018	-13.73	-6.59	24.07

Table 3 - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (V-PDB), $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (V-PDB) and $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (V-SMOW) determinations of shells of Lapa do Santo.

Sample Name	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Error (ppm)	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$
M7-1-F1	0,70916	0.0012	-15.05	-5.88	24.80
M7-2-F2	n.d	n.d.	-16.19	-5.89	24.78
M7-3-F2	0.71113	0.0014	n.d	n.d	n.d
M7-4-F3	0.71757	0.0009	-12.20	-6.24	24.43
M7-5-F3 A	0.71400	0.0011	-11.73	-2.11	28.69
M7-6-F3 B	0.71816	0.0009	-13.53	-6.42	24.25
M7-7-F3 B	0.70849	0.0011	-16.40	-6.00	24.68
M7-7-F4 A	0.70805	0.0008	-7.91	-1.49	29.32
M7-8-F3 B	0.70791	0.0010	-11.30	-5.96	24.72
M7-8-F4 A	0.71053	0.0035	-9.49	-4.94	25.77
M7-8-F4 B	0.70849	0.0009	-15.78	-5.58	25.11
M7-8-F5	0.71143	0.0015	-12.88	-5.33	25.37
M7-9-F5	0.70789	0.0007	-15.19	-9.04	21.55
M7-9-F6 A	0.71696	0.0016	-13.67	-8.21	22.39
M7-10-F5 A	0.71686	0.0010	-16.97	-5.43	25.26
M7-10-F5 B	0.72626	0.0009	-6.07	-5.90	24.78
M7-10-F6	0.71205	0.0009	-14.73	-7.05	23.59
M7-11-F7	0.70817	0.0015	-7.57	-5.20	25.50
M7-11-F8 A	0.71181	0.0017	-14.95	-7.54	23.09
M7-11-F8 B	0.71629	0.0009	-12.46	-8.39	22.21
M7-12-F7 B	0.72277	0.0020	-13.70	-5.30	25.39
M7-12-F8 A	0.70892	0.0029	-13.27	-5.36	25.34
M7-13-F9 A	0.71188	0.0011	-13.34	-5.98	24.69
M7-14-F11 A	0.72125	0.0007	-15.87	-7.14	23.50
M7-14-F11 B	0.72256	0.0012	-7.77	-6.52	24.14
M7-15-F12	0.71721	0.0010	-12.96	-6.67	23.99
M7-14-15-F13	0.72031	0.0009	-12.77	-5.89	24.79
M7-15-F13 B	0.71324	0.0008	-13.41	-5.45	25.24
M7-16-F3 A	0.71456	0.0044	-13.63	-6.58	24.08
M7-16-F3 B	0.70895	0.0021	-13.75	-4.43	26.29
M7-16-F14 B	0.71544	0.0009	-14.28	-8.09	22.52
M7-17-F15 A	0.71192	0.0017	-13.50	-3.77	26.97
M7-17-F16	0.71253	0.0012	-12.19	-7.16	23.47
M7-18-F15 A	0.72030	0.0008	-13.37	-5.83	24.85
M7-18-F15 B	0.70915	0.0013	-13.25	-4.69	26.03

Table 4 - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (V-PDB), $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (V-PDB) and $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (V-SMOW) results of shells fragments from Lapa do Taquaraçu.

Sample Name	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Error (ppm)	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$
G7-1-F2	0.73598	0.0007	-14.65	-7.11	23.53
G7-1-F3	0.71321	0.0016	-15.01	-5.66	25.03
G7-1-F4 B	0.72216	0.0175	-12.58	-6.11	24.56
G7-2-F2 b	0.74191	0.0016	-12.19	-8.76	21.83
G7-2-F3	0.73835	0.0009	-15.80	-6.15	24.52
G7-2-F4	0.72035	0.0011	-15.80	-8.56	22.03
G7-2-F5	0.71479	0.0008	-15.91	-6.34	24.33
G7-2-F6 A	0.72496	0.0011	-14.54	-6.13	24.54
G7-2-F7	0.71402	0.0013	-14.51	-6.17	24.50
G7-2-F8	0.73277	0.0029	-14.99	-8.14	22.46
G7-3-F9	0.77384	0.0009	-15.23	-4.73	25.98
G7-3-F10 A	0.71623	0.0379	-12.56	-3.77	26.97
G7-4-F11 A	0.72931	0.0011	-16.11	-5.29	25.41
G7-4-F11 B	0.73181	0,0007	-15.53	-2.11	28.69
G7-5-F11 A	0.71487	0.0009	-13.28	-5.89	24,78
G7-5-F11 B	0.73029	0.0009	-13.95	-3.68	27.07
G7-6-F11 A	0.7 2254	0.0009	-12.67	-4.18	26.55
G7-10-F21	0.72041	0.0133	-13.27	-6.39	24.27
G7-Z-Profile	0.73116	0.0012	-13.81	-8.15	22.46
G7-RET-Profile	0.72189	0.0020	-14.67	-5.45	25.24

FINAL