



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE FILOSOFIA E CIÊNCIAS HUMANAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS MAIORES E DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE  
CARBONO E OXIGÊNIO EM METACARBONATOS DO COMPLEXO METAMÓRFICO  
BRUSQUE, REGIÃO DO RIBEIRÃO DO OURO, BOTUVERÁ-SC

Claudio Fiuza de Almeida

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à banca examinadora para a obtenção do grau de  
bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Sacks de Campos.

Florianópolis  
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE FILOSOFIA E CIÊNCIAS HUMANAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

Claudio Fiuza de Almeida

GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS MAIORES E DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE  
CARBONO E OXIGÊNIO EM METACARBONATOS DO COMPLEXO METAMÓRFICO  
BRUSQUE, REGIÃO DO RIBEIRÃO DO OURO, BOTUVERÁ-SC

Florianópolis  
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Almeida, Claudio

Geoquímica de elementos maiores e isótopos estáveis de carbono e oxigênio em metacarbonatos do Complexo Metamórfico Brusque, região do Ribeirão do Ouro, Botuverá-SC / Claudio Almeida ; orientador, Roberto Sacks de Campos, 2021.

54 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de  
Filosofia e Ciências Humanas, Graduação em Geologia,  
Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

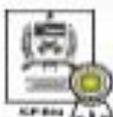
1. Geologia. 2. Análise geoquímica de isótopos estáveis de oxigênio e carbono em metacarbonatos do Complexo Metamórfico Brusque. 3. Análise geoquímica de elementos maiores em metacarbonatos do Complexo Metamórfico Brusque. 4. Análise Petrogenética em metacarbonatos do Complexo Metamórfico Brusque. 5. Análise Petrográfica em metacarbonatos do Complexo Metamórfico Brusque. I. Sacks de Campos, Roberto. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Geologia. III. Título.

Claudio Fiuza de Almeida

GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS MAIORES E DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE  
CARBONO E OXIGÊNIO EM METACARBONATOS DO COMPLEXO METAMÓRFICO  
BRUSQUE, REGIÃO DO RIBEIRÃO DO OURO, BOTUVERÁ-SC

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Bacharel em Geologia, e aprovado em sua forma final pelo Coordenador do Curso de Geologia.

Florianópolis, 13 de Maio de 2021.



Documento assinado digitalmente  
Neivaldo Araújo de Castro  
Data: 07/05/2021 10:55:35-0300  
CPF: 788.324.458-87  
Verifique as assinaturas em <https://ua.fc.br>

Prof. Dr. Neivaldo Araújo de Castro  
Coordenador do Curso



Documento assinado digitalmente  
Roberto Sacks de Campos  
Data: 19/05/2021 14:02:23-0300  
CPF: 910.522.442-93  
Verifique as assinaturas em <https://ua.fc.br>

Prof. Dr. Roberto Sacks de Campos,  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Breno Leitão Waichel,  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Aderaldo Irineu Levartoski de Araújo  
Instituto Federal do Ceará

Em memória dos meus avós Juvenal, Durvalina, Orlando e Irdoni e Tia Roseane.

## AGRADECIMENTOS

Sinto-me honrado em poder agradecer a minha mãe Diva de Oliveira pela sua dedicação durante toda a minha vida, na educação e sobre tudo na maneira como me influenciou no modo de enxergar o mundo, não somente material, mas também cósmico e universal ao longo de todos os anos. Agradeço profundamente a minha amiga, namorada, companheira e esposa Kathrin A. Bohna. A minha admiração por ela é exponencial e sou eternamente grato por estar presente em todos os momentos me apoiando e me incentivando a crescer cada vez mais. Agradeço imensamente aos meus irmãos Sandro e Michel Fiuza pelo carinho e credibilidade que sempre me deram durante o trajeto que me trouxe até aqui. Aos meus tios e tias: Rejane, José Afonso (Zequinha) e Roseane (Zei) por estarem sempre presentes me apoiando em todas as minhas escolhas com todo amor e paciência. Quero agradecer a Mathilda Fiuza Bohna por desembarcar em nossas vidas e trazer tanto amor e carinho na bagagem, juntamente com a melhor experiência da minha vida; seu nascimento foi renovação e esperança.

Aos meus amigos Célio Oliveira Jr, Hudson Lucchio, Herbert Archelenger e Emmanuel Contipelli um imenso agradecimento por compartilharem vários momentos especiais que contribuíram para o meu desenvolvimento. Intensos sentimentos de gratidão pelos amigos Cesar Dalmolin, Newton Panizzi, Fellipe e Tarcísio Oliveira. Amigos esses, que estiveram várias vezes me apoiando e acreditando no meu potencial. Sou eternamente grato ao meu jovem professor, orientador e amigo Roberto Sacks de Campos. Sem a sua ajuda seria impossível realizar este trabalho que começou no início da graduação.

Agradeço a todos os professores na minha vida que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento como ser humano. Em especial aqueles que estiveram comigo na graduação pacientemente me ensinando, com toda calma e destreza, passo a passo e com bom humor tudo aquilo que precisei aprender. Agradeço ao PFRH-PB 240 (Programa de Formação de Recursos Humanos Petrobrás) pela oportunidade da bolsa de estudos com que pude desenvolver alguns projetos numa parceria indispensável para o meu aprendizado. Agradeço a todos os funcionários da UFSC pela dedicação ao trabalho na universidade. E por fim e não menos importante agradeço a todos os contribuintes brasileiros que de alguma forma me possibilitaram estudar em uma universidade pública.

"As grandes rochas nos fazem mudar de direção, mas as pequenas pedras são as que nos fazem tropeçar".  
Paulo G. Costa.



## RESUMO

O presente trabalho examinou o comportamento de isótopos de Oxigênio e Carbono em rochas metacarbonáticas do Complexo Metamórfico Brusque com o propósito de identificar e discutir o possível ambiente de formação (deposição) desta litologia. As amostras foram coletadas na pedreira Vargem Grande, localizada no município de Botuverá Estado de Santa Catarina. Foi desenvolvida uma caracterização petrográfica e a análise geoquímica de rocha total para selecionar os metacarbonatos puros. O trabalho propõe contribuir para a continuidade dos estudos do Complexo Metamórfico Brusque com o uso da tecnologia da geoquímica isotópica, fornecendo dados relacionados à possível origem de formação das rochas metacarbonáticas. O objeto de estudo foram rochas metacarbonáticas laminadas, com laminação reliquiar de origem sedimentar. A realização de um perfil de amostragem de rocha em cada um dos níveis encontrados no afloramento proporcionou uma análise de diferentes partes da laminação e isso possibilitou entender o ambiente deposicional e como essas laminações se formaram. A análise geoquímica foi utilizada para verificar a origem dos metacarbonatos e se eles têm uma origem puramente química ou não. Em outras palavras: se eles são metacarbonatos ou metacarbonatos silicosos. O uso dos dados geoquímicos de rocha total proporcionou um direcionamento importante na pesquisa, onde as proporções modais dos elementos químicos possibilitaram a investigação inicial da composição mineral de interesse para o presente trabalho, seguindo um parâmetro no qual os minerais silicáticos interferem no resultado da análise isotópica. O estabelecimento da classificação petrogenética colaborou para reforçar os dados geoquímicos e estabelecer uma melhor seleção amostral para a análise isotópica. O trabalho analisou rochas metacarbonáticas do CMB com o uso da geoquímica isotópica, que é uma técnica, que relaciona as razões isotópicas de elementos estáveis de carbono e oxigênio, determinados por ambientes geológicos. Pelo método de análise de razões e proporções isotópicas, estima-se, que a composição isotópica da água do mar nos tempos da deposição do carbonato sejam as mesmas que encontradas em rochas do período Fanerozóico. Sendo assim, ocorre a possibilidade de determinar o paleoambiente. Na caracterização petrogenética, foram determinados os tipos de carbonatos encontrados no estudo, como sendo mármores dolomíticos e mármores calcíticos, ambos silicosos. Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  apresentaram variação entre  $-2,12\text{‰}$  a  $-13,65\text{‰}$  VPDB, e os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variaram entre  $-0,77\text{‰}$  a  $+1,85\text{‰}$  VPDB. Isso mostra de acordo com (ROLLINSON, 1993), que são valores típicos de carbonatos que tiveram sua origem a partir da precipitação na água do mar, indicando que a deposição desses metacarbonatos se deu no ambiente marinho raso, o

que está de acordo com a associação litológica observada em campo com os metapsamitos e metapelitos que também são rochas que se formam em ambiente marinho raso plataformar.

**Palavras-chave:** Geoquímica, Análise isotópica, Metacarbonatos, Mármore dolomíticos, Mármore calcíticos.

## ABSTRACT

The present work examined the behavior of Oxygen and Carbon isotopes in metacarbonatic rocks of the Brusque Metamorphic Complex in order to identify and discuss the possible formation environment (deposition) of this lithology. The samples were collected in the Vargem Grande quarry, located in the municipality of Botuverá State of Santa Catarina. Petrographic characterization and geochemical analysis of total rock was developed to select pure metacarbonates. The work proposes to contribute to the continuity of the studies of the Brusque Metamorphic Complex with the use of the technology of isotopic geochemistry, providing data related to the possible origin of formation of metacarbonatic rocks. The object of study was laminated metacarbonatic rocks, with reliquary lamination of sedimentary origin. The realization of a rock sampling profile in each of the levels found in the outcrop provided an analysis of different parts of the lamination and this made it possible to understand the depositional environment and how these laminations were formed. Geochemical analysis was used to verify the origin of metacarbonates, whether they have a purely chemical origin or not. In other words, whether they are metacarbonates or siliceous metacarbonates, which determined the possibility of carrying out isotopic analysis. The use of geochemical data of total rock provided an important direction in the research, where the modal proportions of the chemical elements made possible the initial investigation of the mineral composition of interest for the present work, following a parameter in which the silicate minerals interfere in the result of the isotopic analysis. . The establishment of the petrogenetic classification collaborated to reinforce the geochemical data and to establish a better sample selection for the isotopic analysis. The work analyzed CMB metacarbonatic rocks with the use of isotopic geochemistry, which is a technique that relates the isotopic ratios of stable elements of carbon and oxygen determined by geological environments. By the method of analysis of isotopic ratios and proportions, it is estimated that the isotopic composition of sea water at the time of carbonate deposition is the same as that found in rocks of the Phanerozoic period. Thus, the possibility of determining the paleoenvironment occurs. In the petrogenetic characterization, the types of carbonates found in the study were determined to be Dolomitic Marbles and Calcitic Marbles, both siliceous. The  $\delta^{18}\text{O}$  values varied between  $-2.12\text{ ‰}$  to  $-13.65\text{ ‰}$  VPDB, and the  $\delta^{13}\text{C}$  values varied between  $-0.77\text{ ‰}$  to  $+1.85\text{ ‰}$  VPDB. This shows according to (ROLLINSON, 1993), which are typical values of carbonates that had their origin from the precipitation in sea water, indicating that the deposition of these metacarbonates occurred in the shallow marine environment, which is in accordance with the

lithological association observed in the field with metapsamites and metapelites, that are also rocks being formed in shallow marine platform environment.

Keywords: Geochemistry, Isotopic analysis, Metacarbonates, Dolomitic marbles, Calcitic marbles.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura- 01. Imagem da localização do estado de Santa Catarina, no detalhe o município de Botuverá- SC com o ponto onde foi realizada a amostragem para o presente trabalho, as principais drenagens e vias de acesso.....	14
Figura- 02. Mapa geológico da porção setentrional do Escudo Catarinense com indicação do ponto de estudo.....	15
Figura- 03. Mapa geológico do Grupo Brusque entre Camboriú e Vidal Ramos. Esta figura representa uma sessão completa do Domínio Central do Cinturão Dom Feliciano em Santa Catarina.....	16
Figura-04. Imagem de modelo para os principais processos de fraccionamento e valores típicos de $\delta^{18}\text{O}$ num clima temperado. $\delta^{18}\text{O}_v$ , $\delta^{18}\text{OSMOW}$ e $\delta^{18}\text{O}_p$ correspondem aos valores de $\delta^{18}\text{O}$ no vapor de água, na precipitação (chuva ou neve) e água das folhas, respectivamente.....	24
Figura 05 - Valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ na natureza. Valores em PDB.....	25
Figura 06- Mapa geológico da área de estudo em escala 1: 25000.....	32
Figura 07 - Foto panorâmica com visão geral da pedreira, em destaque a área onde foi realizada a amostragem utilizada para análise isotópica de elementos estáveis de Oxigênio e Carbono.....	34
Figura 08 - Foto da pedreira Vargem Grande com os pontos onde foi feita a amostragem para o uso na análise geoquímica Isotópica.....	35
Figura 09 - Imagem de lâmina delgada de rocha metacarbonática do CMB com os minerais de Clorita anédrica, carbonatos associados à muscovita e porfiroclastos de clorita com extinção ondulante e cristal tremolita (LP). Amostra R-13-F.....	36
Figura 10 - Imagem de lâmina delgada de rocha metacarbonática do CMB com agregados ovalados de carbonato com grafita e porfiroclastos semelhantes à oncólitos e pellets . Amostra R-13H.....	37
Figura 11 - Imagem de lâmina delgada de rocha metacarbonática do CMB, nota-se mineral Grafita com tamanho de 0,1mm euédrica apresenta-se em meio a cristais de carbonatos (LN). Amostra R-13-I.....	37
Figura 12- Diagrama Quimografia do sistema de dolomita siliciosa projetada de $\text{CO}_2$ e $\text{H}_2\text{O}$ sobre o $\text{CaO}-\text{MgO}$ -Plano de $\text{SiO}_2$ . Mármore dolomíticos são representados pelos campos de composição 1a, 1b e 1c, mármore de calcossilicato pelos campos 2a e 2b. Ponto azul corresponde a amostra R-13-I, no ponto vermelho, R-13-H e ponto amarelo com a amostra R-13-F.....	39

Figura 13- Grade petrogenética proposta por Bucher e Frey (1994) para mármore dolomíticos silicosos. Gradiente geotérmico correspondente ao metamorfismo colisional. (KURT BUCHER, 2011).....	39
Figura- 14. Diagrama de ambientes formadores de rochas com base nas razões isotópicas de carbono e oxigênio, extraído e modificado de Rollinson (1993).....	41
Figura-15. Modelo geológico paleoambiental para as rochas metacarbonáticas do CMB. Extraído de Caldasso (1991) modificado por Campos (2011).....	44

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01. Dados geoquímicos de rocha total dos diferentes níveis composicional da Pedreira Vargem Grande .....	37
Tabela 02 – Tabela com os resultados da análise por espectrometria de massa de razões Isotópicas de C e O. Resultados de três amostras de metacarbonatos do CMB.....	39

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Atg - Antigorita

CaCO<sub>3</sub> - Calcita ou Aragonita

<sup>12</sup>C - Carbono doze

<sup>13</sup>C - Carbono treze

CB - Carbonatos

CAL - Calcita

CaO - Óxido de cálcio

CMB - Complexo Metamórfico Brusque

CO<sub>2</sub> - Dióxido de carbono

CPRM- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

Di - Diopsídio

DOL - Dolomita

EC- Escudo Catarinense

H<sub>2</sub>O - Água

IRMS - Isotope Ratio Mass Spectrometry

LABLAM - Laboratório de Laminação

LN- Luz Natural

MgO- Óxido de Magnésio

MUS - Muscovita

O - Oxigênio

<sup>16</sup>O - Oxigênio dezesseis

<sup>18</sup>O - Oxigênio dezoito

PDB - Pee Dee Belemnite

QTZ- Quartzo

SiO<sub>2</sub>- (Dióxido de silício) Sílica

SMOW- Standard Mean Ocean Water

SO – Sudoeste

Tc- Talco

TDC – Carbono Total Dissolvido

Tr ou (TEM) – Tremolita

X<sub>c</sub> – Composição da fase.

## **LISTA DE SÍMBOLOS**

$\Delta$  ou  $\delta$  – Delta

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
1.1. OBJETIVOS.....	12
1.1.1. Objetivo geral.....	12
1.1.2. Objetivos Específicos .....	12
1.2. JUSTIFICATIVAS .....	13
1.3. LOCALIZAÇÃO E ACESSOS .....	14
<b>2. REVISÃO CONCEITUAL .....</b>	<b>15</b>
2.1. GEOLOGIA REGIONAL .....	15
2.1.1. Rochas Carbonáticas .....	18
2.1.2. Mineralogias das rochas carbonáticas .....	19
2.1.3. Metamorfismos em rochas carbonáticas.....	20
2.2. GEOLOGIA ISOTÓPICA .....	21
2.2.1. Isótopos Estáveis .....	22
2.2.2. Isótopos de Oxigênio.....	23
2.2.3. Isótopos de Carbono. ....	25
2.2.4. Análises de Isótopos de Carbono e Oxigênio .....	26
2.2.5. Fracionamentos isotópicos .....	27
2.2.6. Razões isotópicas e a notação $\delta$ (delta).....	28
2.2.7. Espectrometria de massa de razões isotópicas IRMS. (Isotope Ratio Mass Spectrometry).....	29
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
<b>4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>32</b>
4.1. GEOLOGIA LOCAL.....	32
4.2. AMOSTRAGEM.....	34
4.3. PETROGRAFIA .....	36
<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>38</b>
5.1. GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS MAIORES E PETROGÊNESES .....	38
5.2. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE ELEMENTOS ESTÁVEIS DE CARBONO E OXIGÊNIO.....	40
<b>6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>42</b>
<b>7. CONCLUSÃO.....</b>	<b>43</b>
<b>8. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>45</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Localizada no município de Botuverá- SC, a região do Ribeirão do Ouro é conhecida pelas ocorrências de rochas metacarbonáticas pertencentes ao Complexo Metamórfico Brusque (CMB). Uma região com diversas intercalações de rochas metassedimentares compondo uma rica litologia metamórfica sedimentar. Ocorre a formação de ambientes cársticos que abrigam diversas cavernas, dentre elas a do Parque da Gruta de Botuverá com estrutura de visitação em funcionamento. Há também atividade de mineração com a extração de carbonatos para a agricultura e indústria.

As rochas metacarbonáticas do CMB possibilitam a interpretação de sua origem através das análises das características físicas, geoquímicas e mineralógicas. O presente trabalho oferece informações geológicas de uma área da superfície onde se apresentam rochas de metamorfismo de baixo grau (facies xisto-verde), que estão associadas às rochas metassedimentares do CMB. Entre elas as rochas metacarbonáticas que se formaram com uma considerável contribuição detrítica de proveniência continental e posteriormente metamorfisadas em baixo grau. Isso foi o suficiente para gerar mármores puros e impuros (metacarbonatos) em diferentes níveis. Hoje encontram se afloramentos pontuais desses metacarbonatos, concordantes com xistos e filitos do CMB. No trabalho realizado por Duarte (2015) foi feita a amostragem e caracterização geológica em uma pedreira desativada de nome Vargem Grande, os dados foram utilizados no presente trabalho como base para a análise geoquímica isotópica.

No afloramento observa-se um bandamento composicional, caracterizado por níveis de espessura métrica contendo mármores calcíticos, mármores dolomíticos e mármores dolomíticos silicosos ou aluminosos. Ocorrem também veios de carbonato e de maneira mais restrita no local podem ser reconhecidos níveis ricos em oncólitos (DUARTE, 2015).

A continuidade dos estudos sobre o CMB é carente em trabalhos de Geologia isotópica ou até mesmo de Geoquímica, esta última mais aplicada na região devido à exploração mineral. As melhores exposições das rochas metacarbonáticas são encontradas nas frentes de lavra, o que facilitou a amostragem. Com os conhecimentos bibliográficos sobre a região em questão e somados a trabalhos acadêmicos realizados, pôde-se desenvolver uma análise utilizando a geoquímica Isotópica de elementos estáveis de oxigênio e carbono nos metacarbonatos amostrados em trabalhos anteriores. As razões isotópicas de C e O apontam para deposição de carbonatos em ambiente sedimentar apartir da água do mar.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é determinar o ambiente de deposição das rochas carbonáticas do CMB, com base em dados geoquímicos isotópicos de C e O.

### 1.1.2. Objetivos Específicos

-Determinar a composição dos mármore através da caracterização petrogenética, elaborar a caracterização geoquímica de rocha total das laminações das rochas metacarbonáticas, para poder afirmar se são calcínicos ou dolomíticos.

-Desenvolver a caracterização petrogenética dos mármore para definir se são silicosos ou não.

-Realizar a perfilagem geoquímica dos diferentes níveis do afloramento, entendendo que cada nível reflete um evento deposicional. Com base nos valores dos dados isotópicos de carbono e oxigênio, modelar o provável ambiente de formação das rochas metacarbonáticas do CMB.

## 1.2. JUSTIFICATIVAS

As rochas carbonáticas são importantes para a geologia no que concerne sua formação. A maior motivação deste trabalho é obter dados geoquímicos isotópicos. Apesar do metamorfismo, essas rochas ainda preservam suas características geoquímicas originais, o que possibilita estudar seu ambiente de formação.

A análise isotópica de elementos estáveis de carbono e oxigênio é uma poderosa ferramenta na interpretação de paleoambientes, principalmente utilizando-a no tipo de material geológico (carbonatos), que deu origem a aplicação do método da análise isotópica com Nier e Gulbransen, em sua primeira aplicação em um contexto geológico em 1939.

A aplicação das análises geoquímica isotópicas de carbono e oxigênio em rochas carbonáticas que passaram por metamorfismo só é possível, quando esse metamorfismo é isoquímico e de baixo grau (ROLLINSON, 1993). Para estabelecer uma confiável análise dos dados isotópicos das amostras, é imprescindível analisar outros importantes estudos do material geológico, tais como a sua geoquímica de rocha total, sua petrografia e a petrogênese.

Apesar dos metacarbonatos serem atribuídos aos ambientes marinhos na literatura, inclusive com relatos de fósseis (JANIAKI, 2014), não existe nenhum trabalho de geoquímica isotópica comprovando a proveniência das rochas desta região do CMB. O estudo pretende elaborar uma comparação da interpretação da literatura com os dados obtidos nas análises isotópicas deste trabalho.

### 1.3. LOCALIZAÇÃO E ACESSOS

A área de estudo está situada no sul do Brasil, na porção leste do estado de Santa Catarina no município de Botuverá. O acesso é feito pela rodovia BR486 a 32 km da cidade sentido SO, adjacentes às coordenadas 678513E/ 6985066S. Na região próxima da área de estudo encontra-se o parque natural de Botuverá, com exemplares espeleológicos de média extensão compondo seu principal atrativo. O ambiente cárstico se faz presente pontualmente na extensão do CMB e reflete a litologia carbonática da região.

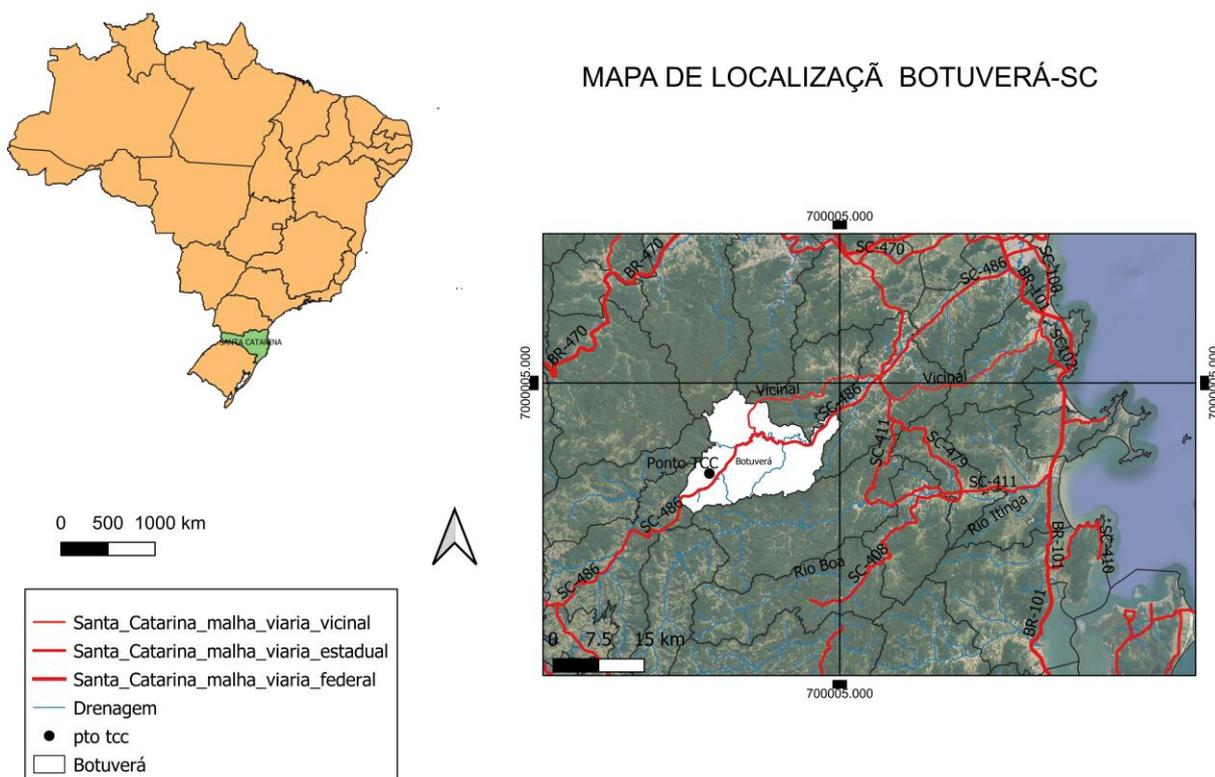


Figura- 01. Imagem da localização do estado de Santa Catarina, no detalhe o município de Botuverá- SC com o ponto onde foi realizada a amostragem para o presente trabalho, as principais drenagens e vias de acesso.

## 2. REVISÃO CONCEITUAL

### 2.1. GEOLOGIA REGIONAL

Segundo Basei et al. (2011) o Cinturão Dom Feliciano constitui a principal unidade geotectônica da porção sudeste do Brasil (figura 02), resultado da interação entre os cratons Rio De La Plata, Paranapanema, Congo e Kalahari durante a formação do Gondwana Ocidental no final do Neoproterozóico. O Complexo Metamórfico Brusque pertencente ao Escudo Catarinense, que está localizado na porção leste do Estado de Santa Catarina e remonta o embasamento cristalino de todo o litoral do estado, estendendo-se a oeste em afloramentos pontuais, que vão até os derrames de basalto da Bacia do Paraná. Trata-se de uma rica geodiversidade, que representa uma importante parte da geologia brasileira com litologia bastante diversa e complexa.

Denominado por Basei et al. (2011) como Grupo Brusque e como CMB (Complexo Metamórfico Brusque) Silva e Dias (1988), representa unidades supracrustais do Cinturão Dom Feliciano que ocorrem em sua parte mais setentrional, termina na costa brasileira e com possível continuidade no Cinturão Kaoko no sudeste da África. (BASEI et al., 2011).

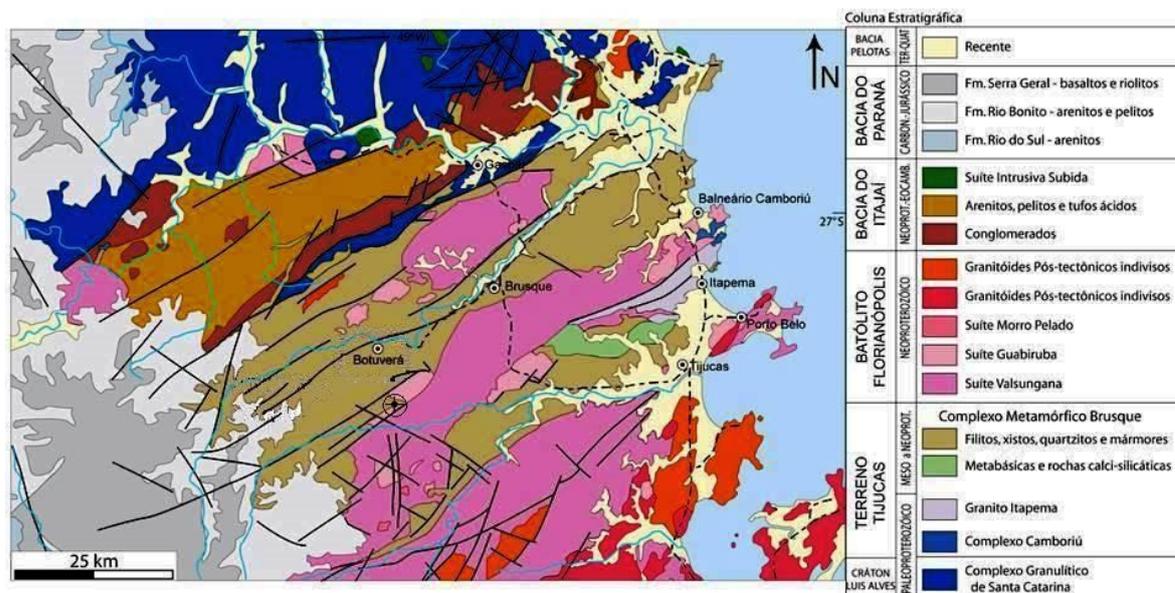


Figura 02- Mapa geológico da porção setentrional do Escudo Catarinense com indicação do ponto de estudo. Modificado a partir de CPRM Geobases, Caldasso et al. (1995) e Campos & Philipp (2007).

CMB é constituído por um espesso pacote de metassedimentos clásticos, clásto-químicos, químicos, com componente vulcanogênico subordinado, e é cortado por corpos de leucosienogranitos peraluminosos e também por diques de rochas riolitos, lamprófios e diabásios alcalinos (CAMPOS et al., 2012). O CMB é uma importante unidade do Escudo Catarinense margeado ao norte pela Bacia do Itajaí com o Complexo Granulítico Santa Catarina e pelo Batólito Florianópolis ao sul mostrado na figura 03. Seu estudo teve início na década de 30 com Carvalho e Pinto (1938) denominando o como Série Brusque, e posteriormente Grupo Brusque.

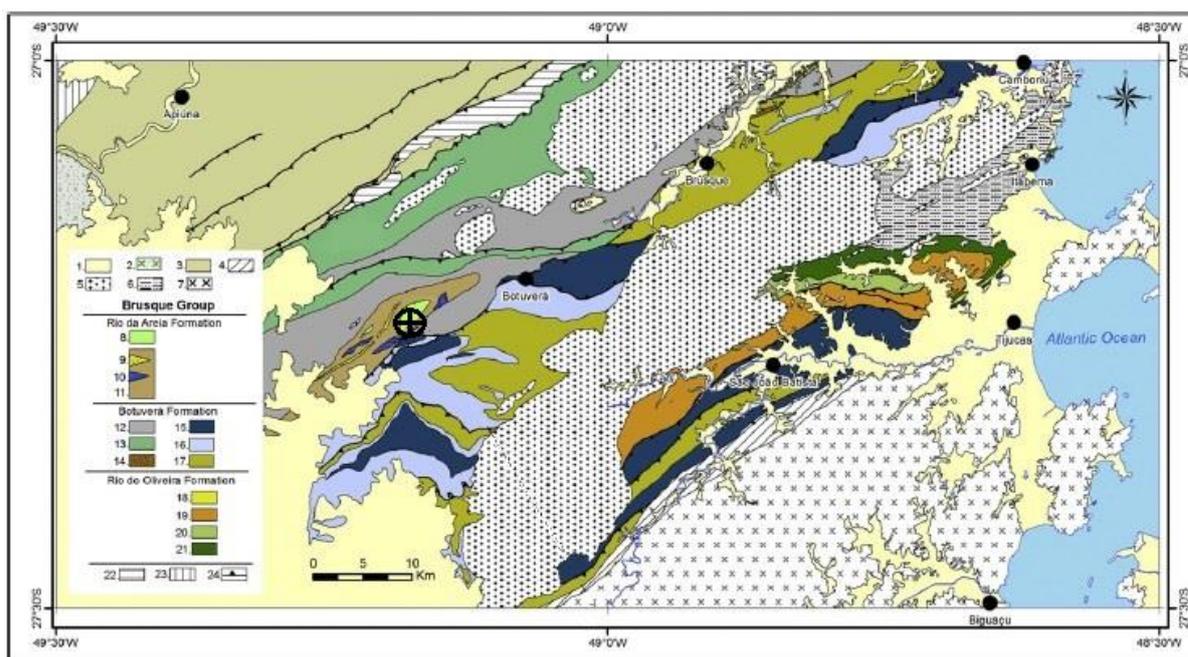


Figura 03. Mapa geológico do Grupo Brusque entre Camboriú e Vidal Ramos. Esta figura representa uma sessão completa do Domínio Central do Cinturão Dom Feliciano em Santa Catarina. O ponto no mapa indica a área de estudo. (1) Coberturas sedimentares recentes; (2) Granito Cambriano Subida; (3) Bacia florestal do Itajaí; (4) Zona de cisalhamento principal de Major Gercino; (5) Granitos intrusivos neoproterozóicos nos metassedimentos do Brusque; (6) Complexo Camboriú; (7) granitos relacionados ao arco do Batólito de Florianópolis; Grupo Brusque e Formação Rio da Areia: (8) unidade metavulcânica; (9) unidade metapsamítica; (10) unidade metacarbonática; (11) unidade metapelítica-carbonática; Formação Botuverá: unidades metamórficas de baixo grau e (12) unidade metapelítica; (13) unidade metaritmica; (14) unidade metapsamítica; Unidades metamórficas de médio grau e (15) unidade metapelítica; (16) unidade metaritmica; (17) unidade metapsamítica; Formação Rio do Oliveira: (18) unidade metapsamítica; (19) unidade metapelítica; (20) unidade exalativa metavulcânica; (21) unidade metabásica e calcossilicato; Cave: (22) Complexo de São Miguel; (23) Complexo de Granulitos de Santa Catarina (Microplaca Luís Alves); (24) falhas inversas e de empuxo. (BASEI et al., 2011).

Trainini et al. (1978) estabeleceu a ocorrência de metassedimentos com rochas metamorfisadas polifasicamente deformadas, de Grupo Brusque para Complexo Metamórfico Brusque. Segundo Basei et al. (2011) o período de sedimentação, vulcanismo e a idade de metamorfismo do CMB estão relacionados ao Neoproterozóico e marcam o início do ciclo Brasileiro nesta região do Escudo Catarinense. Basei et al. (2011) agrupa em três unidades principais litoestratigraficamente organizadas, como mostra a figura 03, das mais antigas para as mais novas: Formação Rio Oliveira (fase rifte, predominando unidades metassedimentares clásticas e psamíticas), Formação Botuverá (metassedimentar) e Formação Rio da Areia (metavulcano-carbonático) esta última faz parte do presente trabalho e são de ocorrências restritas com relação às metassedimentares clásticas. Basei et al. (2011) sugere que o Grupo Brusque inicialmente evoluiu em um cenário de bacia Peri-cratônica independente separada do arco magmático Florianópolis e Pelotas-Aiguá pelo paleo-oceano de Adamastor, tendo sido justaposto a ele apenas por volta de 600 Ma, quando o Grupo Brusque e o Batólito de Florianópolis colidiram.

Estudos geocronológicos realizados apontam as idades através do método U-Pb em zircão de  $835 \pm 9$  Ma (método TIMS) e  $843 \pm 12$  Ma (método SHRIMP) obtidas no Granito Morro do Parapente, descrito na região de Gaspar Martins. Essas foram interpretadas como o valor mínimo de sedimentação do Complexo Metamórfico Brusque no trabalho de Basei et al. (2008). O magmatismo alcalino foi relacionado à abertura de um sistema de rift continental que originou a bacia que veio a ser preenchida pelos sedimentos do CMB.

Basei et al. (2011) determinaram a idade U-Pb (SHRIMP) de  $836 \pm 40$  Ma a partir de zircões ígneos de metabasaltos aflorantes na região de Serra da Miséria. A determinação de idade U-Pb convencionais em zircões detríticos em xisto pelítico indicou áreas fontes com idade entre 1.5 e 2.0 Ga (Basei, 1990), similares às idades U-Pb SHRIMP obtidas em zircões detríticos de quartzitos, com valores de idade entre  $2023 \pm 7$  e  $2450 \pm 12$  Ma. (CHEMALE F.; HARTMANN; DA SILVA, 1995)

### 2.1.1. Rochas carbonáticas

Rochas carbonáticas são rochas que contém mais de 50% do íon carbonato ( $\text{CO}_3$ ) em sua composição e compõem aproximadamente de 25 a 35% das rochas sedimentares da superfície da Terra (FOLK, 1973). Devido aos constituintes diversos que as formam e as quantidades de substituições e cristalizações que podem ser encontradas são consideradas rochas quimicamente complexas (FOLK, 1973). Podem ser ígneas, como os carbonatitos, ou sedimentares, as quais têm a sua maior expressão na crosta terrestre, elas possuem uma considerável quantidade de cores, sobre tudo por serem muitas vezes constituídas de misturas de sedimentos como areia, argila e lama, essas condições propiciam formar diversos tipos de rochas carbonáticas. “Elas ocorrem em muitas assembleias pré-cambrianas e em todos os sistemas geológicos do Cambriano ao Quaternário” (SAM BOGGS, 2009).

Ambos, calcários puros formados pelo mineral calcita, e calcário dolomítico com cálcio e magnésio estão bem representados no registro estratigráfico (SAM BOGGS, 2009). Os carbonatos formados a partir dos processos sedimentares, os quais são mais comuns, são encontrados em pequenos a grandes corpos rochosos e são pontuais ou abrangentes na superfície. Normalmente são gerados a partir de corpos aquosos, como os de sistemas sedimentares lagunares e principalmente marinhos rasos (FOLK, 1973). Esse último é o mais importante ambiente sedimentar formador de rochas carbonáticas, onde a fonte de carbonato é tanto da água, quanto de estruturas vegetais e animais tais como algas, carapaças, esqueletos, exoesqueletos, estromatólitos, esteiras algalicas ou trombólitos em geral microbiólitos.

“Os sedimentos carbonáticos formam depósitos intrabasinais, são precipitados de alguma maneira a partir da água em que são depositados. Assim, inicialmente, os minerais carbonáticos estão mais ou menos em equilíbrio químico com as águas de seu ambiente deposicional” (SAM BOGGS, 2009).

Algumas rochas carbonáticas são formadas pela precipitação química inorgânica do carbonato, que hora esteve em solução com as águas salgadas e quentes dos oceanos ou mares (FOLK, 1973).

“Os processos sedimentares também podem estar relacionados diretamente com os sistemas biogênicos como grupos de organismos secretores de carbonato, que são responsáveis em grande parte pelo acúmulo de sedimentos dos fundos marinhos, organismos vivos que contribuam para capturar o íon  $\text{CO}_3$  disponível nos sistemas aquosos e além de excretá-los, desenvolveram suas estruturas, como nos casos de alguns tipos de algas” (SAM BOGGS, 2009).

Os restos esqueléticos dos organismos secretores de carbonato de cálcio são volumetricamente importantes componentes de muitos calcários (SAM BOGGS, 2009).

A acumulação de material nos fundos marinhos, em geral nas proximidades dos ambientes onde ocorre o aporte sedimentar, pode ser mais intensa, promovendo também, maior diversidade de tipos de minerais a serem encontrados incorporados nas rochas carbonáticas (FOLK, 1973).

Comparada com as demais rochas sedimentares, as rochas carbonáticas possuem abundância aproximada aos dos arenitos, cerca de um quinto a um quarto de todas as rochas sedimentares do planeta (FOLK, 1973). Sua relevância econômica é amplamente significativa na indústria, construção civil e agricultura. Mais de um terço das reservas de petróleo no mundo estão em reservatórios constituídos por rochas carbonáticas, mas a sua importância não está somente com base na sua abundância ou grande valor econômico. A maior importância dada aos carbonatos para a geologia está no fato dessas rochas abrigarem em sua constituição muito do registro fóssil, suas estruturas e texturas revelam uma visão espetacular das condições dos sistemas ambientais do passado. Verdadeiros indicadores da história da Terra (SAM BOGGS, 2009).

### **2.1.2. Mineralogia das rochas carbonáticas**

A mineralogia das rochas carbonáticas apesar de simples apresenta uma grande variedade quando são submetidas às deposições de sedimentos extrabaciais (SAM BOGGS, 2009). Essa variedade sedimentar determinou como os carbonatos se formaram durante sua deposição. Basicamente a mineralogia dos carbonatos é constituída por Calcita/Aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ) e Dolomita  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , a incorporação de clastos alóctonos aos sedimentos carbonáticos determina sua variedade na natureza (SAM BOGGS, 2009). Basicamente as impurezas se limitam às fontes dos sedimentos e podem ser os mais diversos. O reconhecimento dos principais constituintes de uma rocha carbonática é muito importante no momento de estabelecer alguma classificação petrológica (SAM BOGGS, 2009). Os minerais mais comuns encontrados nos metacarbonatos do CMB que foram objeto de estudo desse trabalho são os seguintes:

A calcita é um importante mineral quando se fala em carbonatos, dá nome a todo um grupo de minerais, polimorfo da aragonita e da vaterita. Sua fórmula geral é  $\text{CaCO}_3$  de características cristalográficas trigonal classe escalenoédrica-hexagonal. Pode se formar por processos magmáticos, metamórficos, hidrotermais e sedimentares (químico bioquímico e biológico) (UNESP, [s.d.]

A dolomita possui a fórmula geral:  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  um duplo carbonato de cálcio e magnésio, esse mineral nomeia um sub grupo e forma série com ankerita e kutnahorita. Com a cristalografia trigonal, classe romboédrica a dolomita possui estrutura semelhante a da calcita. Forma-se por hidrotermalismo ou diagênese (UNESP, [s.d.]).

A Dolomita recebeu esse nome atribuído ao seu descobridor o cientista químico, geólogo e naturalista Dieudonne (Déodat) Sylvain Guy Tancrede de Gratet de Dolomieu (1750-1801).

O quartzo é formado a partir da fórmula  $\text{SiO}_2$ , é o segundo mineral mais abundante da Terra perfazendo 12% do volume da crosta terrestre, sua cristalografia trigonal e hexagonal, pertence ao Grupo dos Tectossilicatos polimorfo da tridimita, cristobalita, coesita e stishovita. Este mineral tem participação muito importante na formação de carbonatos, em sua forma detrítica e também em solução (UNESP, [s.d.]).

A Composição química do mineral Clorita é representada pela fórmula geral dada:  $(\text{Mg,Al,Fe})_{12}[(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_{16}$ . Constituem um grupo de minerais filossilicatos bastante comum formado por processos metamórficos de baixo grau, hidrotermais e diagenéticos sobre todos os tipos petrográficos. Produto de alteração de outros silicatos como anfibólio, granada, biotita e piroxênios. Podem ser descritas pelos seguintes quatro extremos baseados na sua química através da substituição dos seguintes quatro elementos na estrutura cristalina: Mg, Fe, Ni e Mn. Clinocloro:  $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  Chamosita:  $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  Nimita:  $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  (UNESP, [s.d.]).

Tremolita- A Tremolita é um mineral do grupo dos Inossilicatos, grupo dos clinofanfíbólios, série dos anfíbólios cálcicos, é um silicato de cálcio, magnésio e ferro, do grupo da anfíbola, com fórmula química  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ . A tremolita pode gerar fibras longas e sedosas com pouca resistência à tração, agregados colunares a fibrosos, aciculares radiais e granulares (UNESP, [s.d.]).

### **2.1.3. Metamorfismos em rochas carbonáticas**

Devido à estabilidade da calcita na maior parte das condições crustais, as rochas carbonáticas podem não desenvolver novos minerais durante o metamorfismo, isso ocorre devido ao nível de pureza desses carbonatos (YARDLEY, 2004). No entanto muitos carbonatos possuem outros constituintes, como grão detríticos ou dolomita diagenética, que reagem extensivamente com a calcita durante o metamorfismo (YARDLEY, 2004).

Os constituintes minerais encontrados em rochas carbonáticas, principalmente provido de processos sedimentares, possuem características químicas diferentes e por sua vez seu comportamento termodinâmico é variável. Os diversos tipos de metamorfismos geraram uma grande variedade de rochas carbonáticas metamorfisadas denominadas como Mármore, nas quais os carbonatos são os minerais dominantes (YARDLEY, 2004).

O termo metacarbonato é utilizado para denominar alguns tipos de mármore neste trabalho. Em diversos estudos, verificou-se que as rochas metamórficas têm a mesma composição química das rochas sedimentares originais, exceto pela remoção ou adição de fases voláteis (usualmente H<sub>2</sub>O), metamorfismo desse tipo é conhecido como metamorfismo isoquímico (YARDLEY, 2004). Isso é comum em metacarbonatos que sofreram metamorfismo de baixo grau.

## 2.2. GEOLOGIA ISOTÓPICA

Entre os vários ramos da Geologia a Geologia Nuclear é talvez aquele que mais se desenvolveu no decurso dos últimos anos. Com o efeito do avanço tecnológico produzido no campo da eletrônica pela Segunda Guerra Mundial, foi possível obter resultados satisfatórios no domínio da energia nuclear. Recentemente, a necessidade da conquista do espaço e a sua autodefesa levaram os países tecnologicamente desenvolvidos, a um aprimoramento das técnicas, resultando daí um notável incremento nos aparelhos de detecção e medidas dos processos físicos que envolvem partículas nucleares (TORQUATO, 1980).

Geoquímica isotópica ou geoquímica de isótopos é um aspecto da geologia com base no estudo de variações naturais nas abundâncias relativas de isótopos de vários elementos. A técnica surgiu com Nier e Gulbransen em 1939 com a primeira aplicação em um contexto geológico. As variações na abundância isotópica são medidas por espectrometria de massa de razão isotópica, e pode revelar informações sobre a proveniência de corpos de rochas, ar, água ou processos de mistura entre eles. A geoquímica de isótopos estáveis preocupa-se amplamente com as variações isotópicas decorrentes do fracionamento do isótopo dependente da massa, enquanto a geoquímica de isótopos radiogênicos concentra-se nos produtos da radioatividade natural (FERREIRA, 2008). O maior número de aplicações da espectrometria de massa de razões isotópicas, encontradas na literatura, está no domínio da geologia. É que esta técnica foi primeiramente aplicada nesta área e só posteriormente se pensou na aplicação a outras que não as geociências.

Nas rochas carbonáticas, as variações de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  guardam a informação sobre a gênese e a geoquímica dos ambientes de sedimentação.

Segundo Ferreira (2008) em geral, as rochas formadas ou alteradas em águas, contêm informação sobre as proporções isotópicas através dos seus teores, dado que existiu o equilíbrio químico entre a água e o carbonato que precipitou. Eventos termodinâmicos que contribuíram para formar a rocha deixaram registrados dados de temperatura, composição e pressão. Os isótopos presentes nos carbonatos são excelentes marcadores paleoclimáticos.

### **2.2.1. Isótopos Estáveis**

O termo isótopo define as várias formas de um elemento químico, caracterizado pelo mesmo número de prótons, mas diferentes números de nêutrons em seu núcleo. Os isótopos compartilham o mesmo número atômico e localização na tabela periódica, mas têm pesos atômicos distintos. Dois tipos de isótopos podem ser distinguidos: radioativo ou estável. Isótopos estáveis de um único elemento têm propriedades praticamente idênticas devido às configurações eletrônicas e tamanhos atômicos semelhantes, mas suas diferenças de massa induzem variações em termos de energia ligada e reatividade química. Em um processo específico, os isótopos estáveis são então fracionados de acordo com o equilíbrio ou as reações cinéticas (FERREIRA, 2008)

Das palavras Iso (mesmo) e topos (tipos) referem-se a átomos de um mesmo elemento (tipo) com distintas massas atômicas. Sua massa atômica é medida da soma de N (nêutrons) + P(prótons). São nomeados de Isótopos átomos onde ocorre a variação do número de N(nêutrons), já que o número de P(prótons) é a identidade desse elemento e não pode ser modificado. Isótopos são átomos de um mesmo elemento com massas diferentes devido à variação do número de nêutrons. Eles são estáveis por terem mínima chance de decaimento radioativo.

Os isótopos estáveis se caracterizam por apresentarem configurações nucleares estáveis, isto é, não alteram a massa ao longo da sua existência, ao contrário dos chamados instáveis ou radioativos, que decaem (mudam suas massas) por emissão de energia ou partículas subatômicas (RODRIGUES; FAUTH, 2015). Cada elemento tem um isótopo dominante no caso do carbono e o oxigênio tem: “leve” ( $^{12}\text{C}$  e  $^{16}\text{O}$ ) e um ou mais isótopos “pesados” ( $^{13}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}$ ), com abundância natural menor que 1 % (HOEFS, 2009).

### 2.2.2. Isótopos de Oxigênio

O oxigênio é um elemento químico de símbolo O, número atômico 8 e massa atômica 16. Este elemento é o mais abundante sobre a Terra, atualmente representando cerca de 20 % (por cento) da composição da atmosfera. O oxigênio ocorre em compostos gasosos, líquidos e sólidos, em sua maioria estáveis numa ampla escala de temperaturas, o que o torna um elemento muito interessante em geoquímica isotópica em estratigrafia isotópica de seções marinhas profundas e em inferências de paleotemperaturas (HOEFS, 2009). O oxigênio possui três isótopos estáveis, com as seguintes abundâncias:  $^{16}\text{O}$ : 99.7630 % (8 prótons e 8 nêutrons)  $^{17}\text{O}$ : 0.0375 % (8 prótons e 9 nêutrons)  $^{18}\text{O}$ : 0.1995 % (8 prótons e 10 nêutrons), (RODRIGUES; FAUTH, 2015). Os isótopos de massa  $^{18}\text{O}$  e  $^{17}\text{O}$  são considerados raros e também pesados. Ocorre que os mais leves são mais abundantes e os pesados são mais raros.

Os isótopos estáveis de Oxigênio são isótopos traçadores de processos naturais que se originam de trocas entre os diferentes reservatórios geoquímicos. Oceanos, atmosfera, geleiras, sedimentos e matéria orgânica como mostra a figura 04. Um exemplo são as geleiras que aprisionam o  $^{16}\text{O}$  durante os glaciais e depois os liberam para os oceanos no degelo. Devido essa condição ocorre a diminuição da razão  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  nos oceanos como mostrado na figura 04. São evidências de variações térmicas globais no planeta (TORQUATO, 1980). O uso de isótopos de oxigênio como possíveis datadores de idade de rochas carbonáticas foi tentado inicialmente por Keith e Weber (1964) através da análise isotópica de 500 amostras de carbonatos, pertencentes à coluna estratigráfica do Fanerozóico, de origem continental, colhidas em vários rios e de origem marinha em diversos locais do mundo.

Estes autores mostraram que, as rochas de origem continental não apresentam um padrão regular de tendência ao longo do tempo geológico, mas que, as rochas de deposição nitidamente marinha, à medida que se mostram mais antigas, denotam uma variação regular com diminuição da quantidade de oxigênio (TORQUATO, 1980).

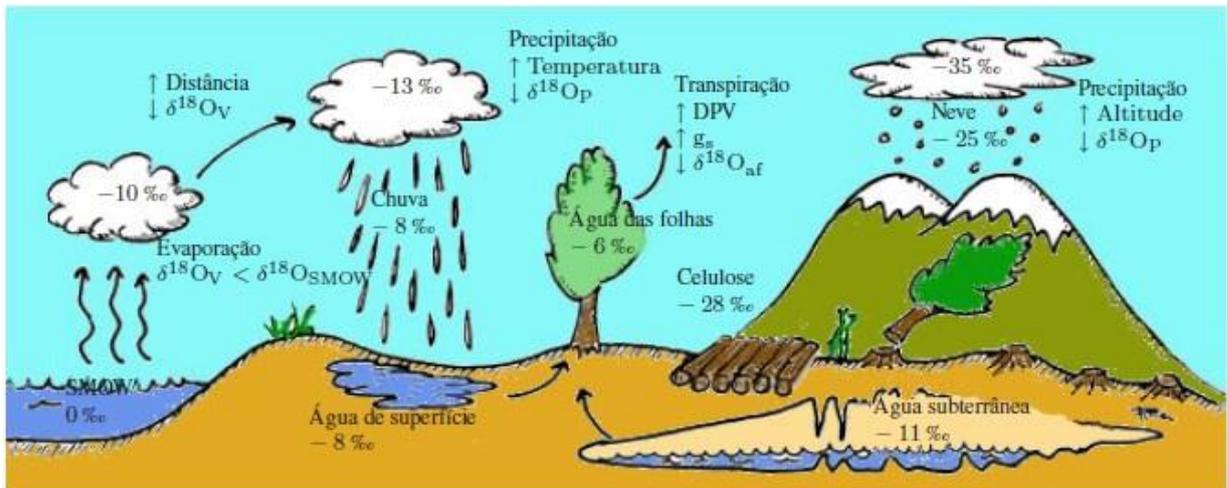


Figura 04- Imagem de modelo para os principais processos de fracionamento e valores típicos de  $\delta^{18}\text{O}$  num clima temperado.  $\delta^{18}\text{O}_V$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  e  $\delta^{18}\text{O}_P$  correspondem aos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  no vapor de água, na precipitação (chuva ou neve) e água das folhas, respectivamente. Fonte: ([http://web.udl.es/usuaris/x3845331/invest\\_copia\(1\).htm;](http://web.udl.es/usuaris/x3845331/invest_copia(1).htm;)).

Para latitudes mais elevadas, à medida que se caminha para os polos, observa-se igualmente um decréscimo nos teores de  $^{18}\text{O}$  da água como mostra a figura 04, neste caso, devido ao decréscimo de insolação e ao abaixamento da temperatura. Os desvios ao ‘efeito latitude’ são provocados pelo ‘efeito continental’ como mostra a Figura 04.

O ‘efeito continental’ diz respeito às massas de água que, ao deslocarem-se da superfície do mar em direção ao continente, sofrem os efeitos da topografia e as características específicas do clima. O resultado é que as precipitações ao longo das cotas marítimas são enriquecidas nos isótopos mais pesados em relação às regiões continentais, mais frias (empobrecimento médio em  $\delta^{18}\text{O}$  de aproximadamente  $-2,8\text{‰}$  para cada 1000 km de distância das cotas) (FERREIRA, 2008).

### 2.2.3. Isótopos de Carbono.

O carbono é um dos elementos mais abundantes na Terra. Possui número atômico 6 e massa atômica 12. Apresenta dois isótopos estáveis ( $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ ) e quatro isótopos instáveis ( $^{10}\text{C}$ ,  $^{11}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  e  $^{15}\text{C}$ ). Os isótopos estáveis ocorrem nas seguintes proporções:  $^{12}\text{C}$ : 98.89 % (6 prótons e 6 nêutrons)  $^{13}\text{C}$  : 1.11 % (6 prótons e 7 nêutrons) (RODRIGUES; FAUTH, 2015).

A composição isotópica do carbono dos sedimentos carbonáticos é influenciada principalmente pela composição isotópica da água da qual precipitaram os minerais de carbonato e como mostra a figura 05, em menor grau, a extensão por temperatura e fracionamento biogênico (SAM BOGGS, 2009). Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  em carbonatos refletem a Razão  $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$  de  $\text{CO}_2$  dissolvido em água. Essa relação, por sua vez, é um reflexo da fonte de carbono no  $\text{CO}_2$ . O  $\delta^{13}\text{C}$  de carbono total dissolvido (TDC) em águas meteóricas pode variar de valores altamente negativos a valores positivos (VEIZER, 1983). Embora valores negativos sejam mais característicos. Valores de  $\delta^{13}\text{C}$  no carbono total dissolvido da água do oceano são geralmente mais altos do que aqueles em águas meteóricas, com valores médios de aproximadamente +1‰. (VEIZER, 1983). Águas oceânicas de superfície são em geral (mostrado na figura 05), isotopicamente mais pesadas do que essa média e as águas profundas são mais leves.

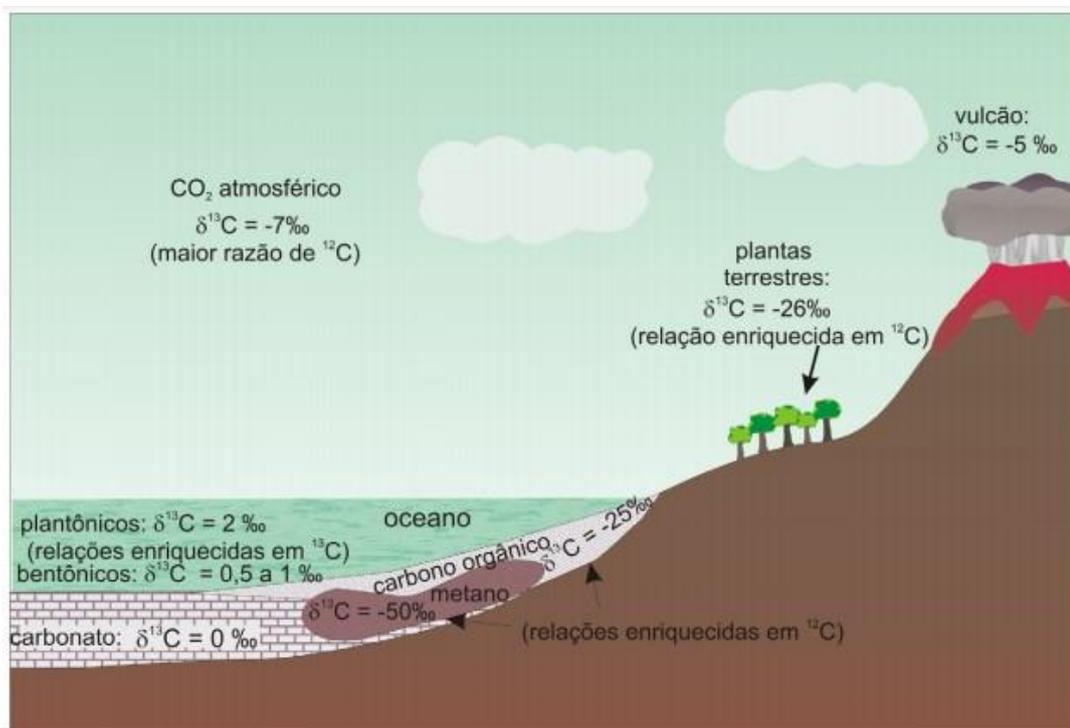


Figura 05 - Valores médios de  $\delta^{13}\text{C}$  na natureza. Valores em partes por mil em relação ao padrão PDB (RODRIGUES; FAUTH, 2015).

#### 2.2.4. Análises de Isótopos de Carbono e Oxigênio

A geoquímica isotópica é uma técnica auxiliar que tem se destacado na interpretação de paleoambientes. A base da geoquímica de isótopos estáveis teve início em 1947, quando Urey estudou as propriedades termodinâmicas dos carbonatos e sugeriu o uso da composição isotópica de oxigênio dos carbonatos como paleotermômetro. Foram Nier e Gulbransen em 1939 os primeiros a usar os isótopos de C partindo da razão  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  em ambiente geológico, seus resultados deram início a então chamada geologia isotópica no século passado.

O oxigênio tem três isótopos estáveis; no entanto,  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  são mais abundantes e são os principais isótopos de oxigênio usados em estudos da geologia isotópica. Na análise das razões isotópicas utilizam-se os isótopos estáveis de carbono,  $^{13}\text{C}$  e  $^{12}\text{C}$  (FERREIRA, 2008). A composição isotópica de materiais geológicos é comumente expressa como proporções dos isótopos em vez de abundâncias reais dos isótopos.

A razão isotópica de uma amostra é comparada à de um padrão arbitrário, e a composição isotópica da amostra é expressa em ‰ (partes per mil) relacionado ao desvio padrão. Assim, a composição isotópica de oxigênio dos carbonatos é dada como a razão de  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  em uma amostra de carbonato comparada com a do padrão estabelecido.

A referência utilizada normalmente para isótopos de carbono é o padrão PDB (Pee Dee Belemnite) que é o valor medido em uma amostra de Belemnite do Período Cretáceo da Formação Pee Dee, na Carolina do Sul, Estados Unidos. Isótopos de oxigênio podem ser tanto referenciados ao PDB, quanto ao SMOW (Standard Mean Ocean Water). A aplicação do prefixo V a essas siglas (V-PDB, V-SMOW) significa que o valor utilizado para a razão isotópica é aquele determinado pela International Atomic Energy Agency (IAEA), em Viena, Áustria. Um valor de  $\delta$  negativo significa que a amostra é enriquecida no isótopo leve (ou empobrecida no isótopo pesado), enquanto valores positivos de  $\delta$  são observados quando a amostra é enriquecida no isótopo pesado do elemento em questão, em relação ao padrão utilizado. (CAXITO; SILVA, 2015)

### 2.2.5. Fracionamentos isotópicos

O fracionamento isotópico é decisivo para a análise dos isótopos estáveis de carbono e oxigênio, uma vez que a diferença das razões se dá por meio dessa atividade. O fracionamento isotópico é causado por processos naturais ou artificiais onde ocorre a separação dos isótopos em duas substâncias estáveis ou duas fases da mesma substância, com diferentes razões isotópicas. As reações de trocas de isótopos, os processos cinéticos, a difusão, e outros fatores como pressão, composição química e estrutura cristalina são os fenômenos que produzem o fracionamento isotópico (HOEFS, 2009). O fracionamento natural por trocas isotópicas entre isótopos de oxigênio presentes nos pingos de chuva liberados no vapor d'água de uma nuvem é um bom exemplo de fracionamento isotópico.

O efeito cinético está associado com processos de fracionamento incompletos e unidirecionais tipo evaporação, reação de dissociação, reação de causa biológica (como fotossíntese e processos bacterianos) e difusão. A fotossíntese pode fracionar o  $^{13}\text{C}$ , esse processo é comum em algas marinhas que servem de estrutura básica para a formação de algumas rochas carbonáticas, o que propicia o aprisionamento do carbono em calcários de origem algálica. No processo de difusão os isótopos leves são mais móveis e, portanto, podem separar-se dos isótopos pesados.

Desta forma, nos gases a molécula do isótopo leve vai difundir mais rapidamente, resultando num enriquecimento do sistema inicial em isótopo pesado. Entretanto, a maioria dos processos de fracionamento isotópico surge a partir de efeitos de equilíbrio na natureza (HOEFS, 2009).

Conforme White (2009) fracionamentos originados por efeitos de equilíbrio decorrem de movimentos rotacionais, translacionais e vibracionais das moléculas presente em gases e líquidos e de átomos presentes em cristais, porque a energia associada a estes movimentos depende da massa. Hoefs (2009) afirma que o fracionamento de isótopos é pronunciado quando as diferenças de massa entre os isótopos de um elemento específico são grandes em relação à massa do elemento. Portanto, os fracionamentos de isótopos são especialmente grandes para os elementos leves. Desenvolvimentos recentes em técnicas analíticas abriram a possibilidade de detectar pequenas variações em elementos com números de massa muito maiores (HOEFS, 2009).

## 2.2.6. Razões isotópicas e a notação $\delta$ (delta)

Normalmente, a quantidade relativa de um determinado isótopo em uma amostra é representada pela razão entre este isótopo e outro isótopo estável do mesmo elemento (CAXITO; SILVA, 2015). Este último é comum, o isótopo leve e mais abundante do elemento em questão, sendo as análises reportadas na forma da razão do isótopo pesado dividido pelo isótopo leve. Dessa forma, a ênfase das análises é na diferença relativa entre amostras analisadas sob as mesmas condições, e não no valor absoluto de cada determinação. A principal vantagem dessa abordagem é o erro analítico significativamente menor, pois medidas relativas têm menos fontes de erro do que medidas absolutas (WERNER; BRAND, 2001).

As razões isotópicas são normalmente representadas através da notação  $\delta$ , em valores de ‰ (per mil), através da fórmula:

$$\delta = \frac{(R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}) \times 1000}{[R_{\text{padrão}}]} \quad (1)$$

Onde  $R_{\text{amostra}}$  = razão isotópica medida na amostra e  $R_{\text{padrão}}$  = a mesma razão de um padrão (PDB ou SMOW), que geralmente é um material de referência do laboratório que por sua vez é calibrado contra um padrão internacional.

Assim, a composição isotópica de oxigênio dos carbonatos é dada como a razão de  $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$  em uma amostra de carbonato comparada com a do padrão e é expressa como:

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{[(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Amostra}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Padrão}}]}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})} \times 1000 \quad (02)$$

A composição de carbono é dada pela razão de  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  em uma amostra de carbonato comparada com a do padrão e é expressa como:

$$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰} = \left[ \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C} (\text{Amostra}) - ^{13}\text{C}/^{12}\text{C} (\text{Padrão})}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C} (\text{Padrão})} \right] \times 1000 \quad (03)$$

O valor  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  de uma amostra podem produzir informações importantes sobre o meio ambiente de onde ela veio ou sobre as misturas de materiais utilizados para produzi-la, pois o valor isotópico da amostra reflete a composição isotópica do ambiente imediato (VEIZER, 1983).

### **2.2.7. Espectrometria de massa de razões isotópicas IRMS. (Isotope Ratio Mass Spectrometry)**

A espectrometria de massa de razões isotópicas realiza a medição das razões isotópicas onde a precisão é crucial para medir as pequenas variações de razões de isótopos. Esta precisão é alcançada graças à comparação permanente entre a razão isotópica do composto a medir e a razão isotópica de um composto de referência (VERAS et al., 2019)

Acoplado a um computador, através de um software o equipamento consegue separar os isótopos e quantificá-los com precisão.

Para a determinação de  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  em carbonatos são utilizados 300 microgramas de carbonato contido; Reação com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a uma temperatura de  $72^\circ\text{C}$  após limpeza do frasco por meio de fluxo de He. Segundo o Laboratório de Geoquímica de razões isotópicas da Universidade de Brasília, foi adicionado ácido HCl para a remoção de detritos silicáticos na rocha anteriormente, na reação e também para gerar a liberação de  $\text{CO}_2$ , que por sua vez ionizado e em seguida acelerado, formando feixes e passando por um campo eletromagnético que consegue separar os isótopos mediante suas diferenças de massas e depois a captação é feita por sensores que realizam a aferição. Este método é usado pelos espectrômetros de massa de razões isotópicas para medir o feixe maioritário devido às espécies isotópicas mais abundantes de uma molécula e os feixes minoritários resultantes das espécies menos abundantes (FERREIRA, 2008).

Uma diferença importante e indispensável entre instrumentos convencionais e os de razões isotópicas é que nestes últimos, o produto que se pretende analisar é conhecido e os campos elétrico e magnético são mantidos constantes para que as variações isotópicas de uma espécie química sejam medidas com elevada precisão (FERREIRA, 2008).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Além da pesquisa bibliográfica descritiva com aspectos já existentes sobre a área de estudo e as interpretações de alguns autores, também foram utilizados os dados de trabalhos petrográficos elaborados em Duarte (2015). Os trabalhos de campo foram realizados em uma pedreira com estrutura em bancada. As rochas apresentam-se em diferentes níveis com laminações distintas em estrutura reliquiar de origem sedimentar sub-horizontalizada. O trabalho consistiu em amostrar sucessíveis níveis dessa pedreira, sendo que cada nível representa um evento deposicional, e por isso a amostragem se baseou no sentido dos níveis.

Na petrografia e geoquímica dos metacarbonatos do CMB foi possível identificar um volume amostral mais homogêneo, sem a interferência de veios, pois estes se apresentam como impurezas para a análise isotópica. As amostras foram selecionadas seguindo os critérios de haver pouca quantidade de  $\text{SiO}_2$ , valores estes retirados das análises de geoquímica de rocha total apresentados na tabela 01. As amostras foram selecionadas de modo a obter um material mais inalterado possível com respeito ao intemperismo, hidrotermalismo etc. Essas amostras foram cortadas seguindo a orientação de forma a não obter interceptação de veios, uma vez que tais veios poderiam alterar significativamente os resultados da análise isotópica.

Os dados da composição química da rocha estudada mostrados na tabela 01 foram fundamentais para refinar a pesquisa e indicar as melhores amostras para encaminhamento ao laboratório de análises de razões isotópicas. Os dados de petrografia foram compilados do acervo do trabalho de Duarte (2015) no Laboratório de Laminação (LABLAM) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Realizada a petrografia em microscópio petrográfico Meiji. Para as amostras coletadas de metacarbonatos, foi elaborada análise química de rocha total de elementos maiores na Universidade Federal do Paraná (UFPR). As análises químicas foram feitas por fluorescência de raios X (modelo FRX Malvern PANalytical Axios-mAX), através do método de pastilha fundida. Entre nove amostragens realizadas na pedreira Vargem Grandes (DUARTE, 2015) foram selecionadas três amostras que estiveram em condições ideais para a análise isotópica, isto é, homogêneas e sem veios carbonáticos, o que possibilitou um melhor resultado na interpretação dos dados isotópicos.

A espectrometria de massa de razões isotópicas foi realizada no laboratório de análises isotópicas da UNB. Com o uso analisador GAS BENCH II com autosampler para determinação de razões isotópicas de  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  em carbonato e em  $\text{CO}_2$  atmosférico,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  em  $\text{CO}_2$  dissolvido em água e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e H/D em amostras líquidas. O sistema *Gas Bench II* baseado em cromatografia gasosa facilita a determinação de alta precisão de isótopos em linha e de razão molecular de amostras de *headspace*, incluindo equilíbrio de água, carbonatos e gases atmosféricos (por exemplo,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ). Um sistema de injeção de gás de referência de entrada dupla permite a precisão de um equipamento como o IRMS de fluxo contínuo (UNB, [s.d.]). O estudo do presente trabalho é quantitativo no que se refere à geoquímica de elementos maiores e às razões isotópicas  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , uma vez que a análise consiste em quantificar os isótopos e relacioná-los aos padrões já conhecidos para poder determinar, através da plotagem em diagramas estabelecido na geoquímica, possíveis ambientes aonde essas rochas se formaram.

## 4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

### 4.1. GEOLOGIA LOCAL

A formação Rio da Areia abrange as unidades metavulcanossedimentares que ocorrem no CMB. É composta por quatro unidades metamorizadas na fácies xisto-verde, a Unidade Metavulcânica, a Unidade Quartzítica, Unidade Metacarbonática e Metapelito-Carbonática que incluem a maioria das unidades metacarbonáticas do CDF em Santa Catarina (BARTORELLI; GRAY, 2020). Dentro da Formação Rio da Areia (metavulcano-carbonática) entre as unidades Metacarbonáticas e Metapelito-Carbonáticas (BASEI et al., 2011) a geologia possui uma diversidade acentuada como mostra a figura 06.

Cerca de 90% dos afloramentos na região de Botuverá são formados por rochas do CMB, ocorrem também rochas que são intrudidas por granitóides e por intrusões de rochas intermediárias a básica na forma de diques. As rochas metacarbonáticas estão dispostas em lentes alongadas na direção NE-SO, seguindo o padrão de mergulho concordante com a foliação de metapsamitos e metapelitos da região como mostra a figura 06 no mapa geológico local.

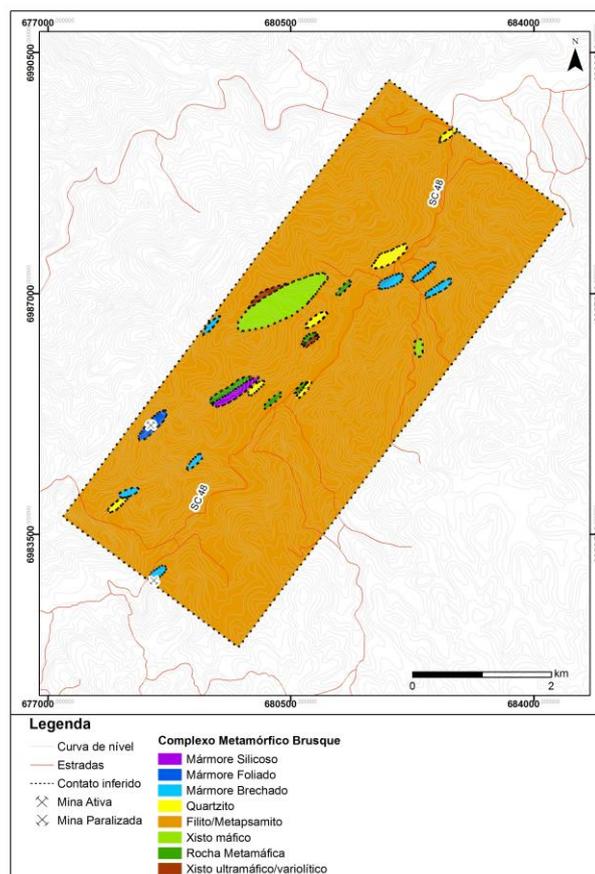


Figura 06: Mapa geológico da área de estudo em escala 1: 25000. Fonte: (DUARTE, 2015)

O CMB na área de estudo (figura 06), é constituído por rochas ortoderivadas, (vulcânicas), sedimentares clásticas como os metarritmitos, as clasto- químicas que são as calcissilicáticas e as químicas que são os metacarbonatos, estes se apresentam com níveis concordantes em meio a filitos, metapsamitos e metapelitos.

A área de estudo é marcada predominantemente pela presença de metapelitos que gradam para metapsamitos de espessuras variáveis, de milimétricas a decamétricas e pontualmente ocorrem metaconglomerados. Esta estrutura é uma foliação metamórfica de direção principal nordeste com mergulhos subverticais para noroeste e sudeste. De acordo com Duarte (2015, p. 25, apud SANDER, 1992) os metapelitos possuem níveis de filitos e xistos carbonosos, rochas metabásicas e são predominantes vulcânicas básicas em menores quantidades gabros metamorfisados. A sequência como um todo pertence à fácies xisto verde, abrangendo desde a zona da clorita até a zona da granada, não foi observado gradação entre ambas, e os registros de zona da biotita são poucos significativos.

Na frente de lavra os metacarbonatos ocorrem na forma de lentes decamétricas, intercaladas pelos metapelitos e metapsamitos concordantes com a foliação regional, são de baixo grau de metamorfismo classificado como mármore impuro (figura 06). A análise petroquímica realizada em diversos níveis do mármore foliado que ocorre na pedreira Vargem Grande indicou a existência de um bandamento composicional local, caracterizado pela alternância de níveis com mármore calcítico, mármore dolomítico e mármore dolomítico silicoso/aluminoso (DUARTE, 2015). Próximo ao parque das grutas de Botuverá verificou-se níveis decimétricos predominantemente constituído por carbonato dentro da foliação dos xistos pelíticos. São observados metacarbonatos dolomíticos de textura extremamente fina (criptocristalina), intensamente brechados e contendo inúmeros veios de carbonato, indicando intensa recristalização. Segundo Duarte (2015) vênulas de carbonato também são observadas, porém de maneira mais restrita. Em ambos locais também podem ser reconhecidos níveis ricos em oncólitos.

## 4.2. AMOSTRAGEM

No trabalho feito por Duarte (2015) foi realizada a amostragem e caracterização geológica de detalhe da frente da pedreira Vargem Grande visando os diferentes níveis de mineralizações da pedreira (figura 07).



Figura 07 - Foto panorâmica com visão geral da pedreira, em destaque a área onde foi realizada a amostragem utilizada para análise isotópica de elementos estáveis de Oxigênio e Carbono. (DUARTE, 2015)

A frente de lavra (figura 08) é constituída por dois níveis de bancada. Ocorre um mármore com foliação com caimento de quarenta graus para noroeste, definida por níveis milimétricos a centimétricos regulares, marcados pela alternância das cores cinza claro e cinza escura, correspondente às amostras coletadas. Foram observados mármores de cor escura e aspecto brechado marcado por vênulas e veios de cor branca e também mármores maciços de cor cinza.

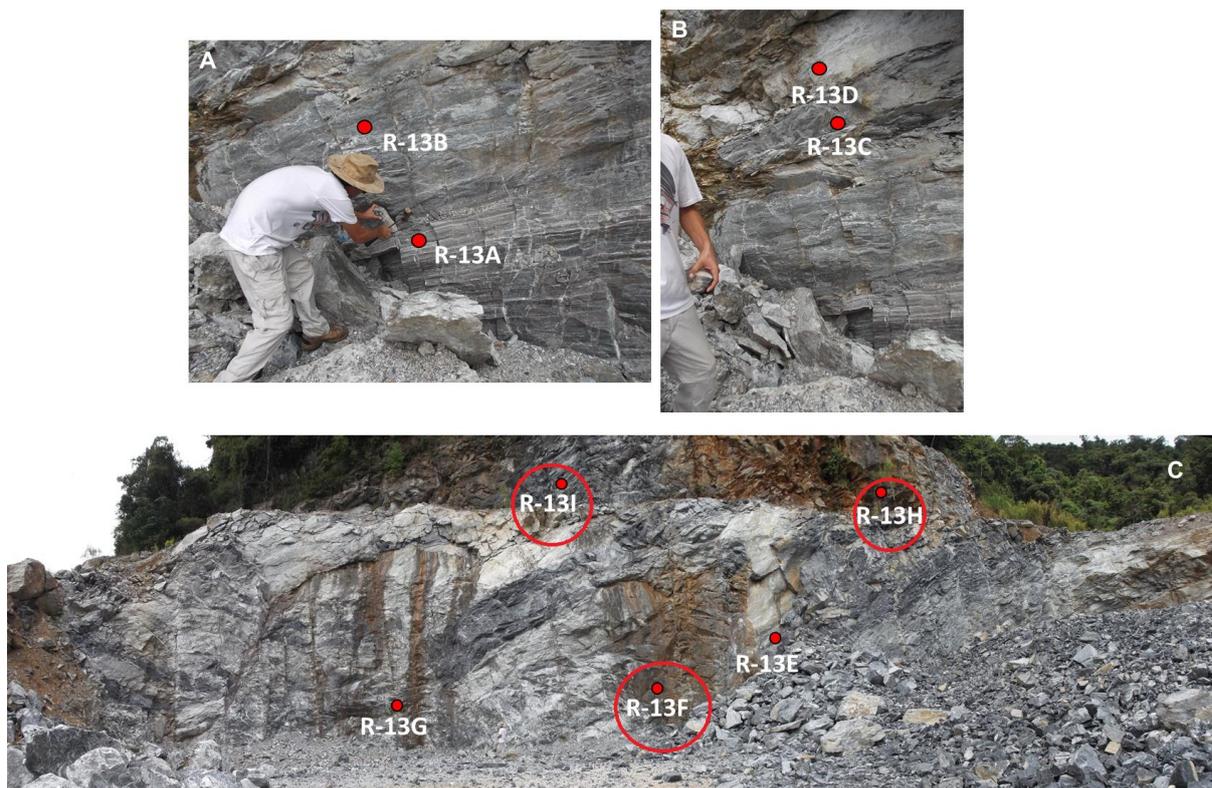


Figura 08. Imagem de detalhe dos pontos de amostragem realizada em diferentes níveis da pedreira Vargem Grande. Os pontos onde ocorreram as coletas de amostras de metacarbonato (foto A e B) ocorre um mármore com pronunciada foliação com caimento de cerca de quarenta graus para noroeste, definida por níveis milimétricos a centimétricos regulares, marcados pela alternância das cores cinza claro e cinza escuro, correspondente as amostras R-13A a R-13D. Os pontos onde foram observados mármore de cor escura e aspecto brechado marcado por vênulas e veios de cor branca (foto C) e também mármore maciços de cor cinza, correspondente as amostras R-13E a R-13I. Em círculos as amostras selecionadas para a análise isotópica. Fonte: (DUARTE, 2015).

Duarte (2015) descreveu na pedreira um bandamento composicional de espessura métrica, onde se alternam níveis de mármore calcíticos, mármore dolomíticos e mármore silicosos, que pode ter origem deposicional ou digenética. Foram coletadas nove amostras no local em diferentes níveis e constatou-se uma alternância na composição química e uma foliação com caimento de quarenta graus para noroeste. Para uso dos estudos do presente trabalho foram selecionadas as amostras mostradas em círculos vermelhos na figura 08.

### 4.3. PETROGRAFIA

Das nove amostras da pedreira Vargem Grande, a análise petrográfica definiu as rochas com menores quantidades de minerais silicáticos, gerando a escolha de três amostras para a análise geoquímica isotópica. Estas amostras são descritas abaixo:

Amostra R-13F: Clorita mármore

Essa amostra foi retirada de um nível de bandamento composicional de 3m de espessura (bancada inferior figura 08). Na análise em lâmina (figura 09), a rocha apresenta estrutura maciça e textura principal granoblástica equigranular interlobada fina, definida pelo carbonato com grãos de tamanho aproximadamente  $<0,2$  mm, associados à muscovitas anédrica  $<0,1$ mm. Também se observam porfiroblastos de clorita  $<0,5$ mm com textura decussada e forma lamelar. Os minerais máficos ocorrem na forma de agregados anédricos com tamanho de 0,05 mm a 0,1 mm.

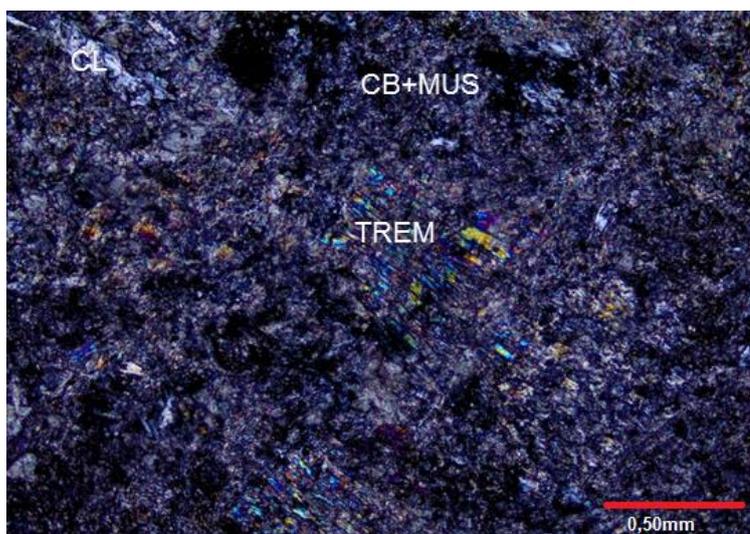


Figura 09- Imagem de lâmina delgada de rocha metacarbonática do CMB com os minerais de clorita anédrica, carbonatos associados à muscovita e porfiroclastos de clorita com extinção ondulante e cristal tremolita (nicóis cruzados) Amostra R-13-F.

#### Amostra R-13H: Mármore dolomítico

Rocha constituinte de um nível de espessura média de 4m (bancada superior figura 08). Em lâmina delgada (figura 10), a rocha apresenta estrutura maciça com textura granoblástica inequigranular interlobada fina, definida pelo carbonato com tamanho aproximado de 0,1mm. Também ocorrem agregados milimétricos de forma ovalada marcados pela presença de grafita junto com carbonato. Observam-se níveis irregulares com porfiroclastos semelhantes à oncólitos e pellets. Notam-se a presença de raros cristais dispersos e diminutos de mica sem orientação.

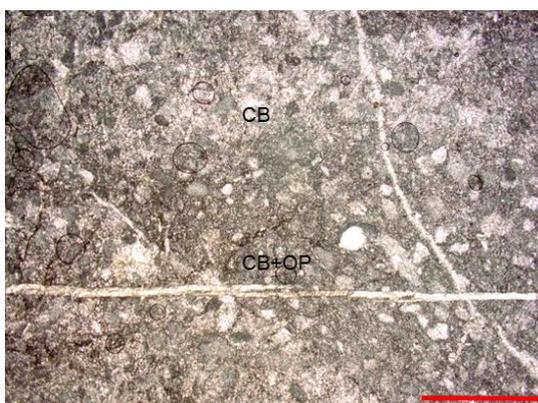


Figura 10 - Imagem de lâmina delgada de rocha metacarbonática do CMB com agregados ovalados de carbonato com grafita e porfiroclastos semelhantes à oncólitos e pellets (LN). Amostra R-13H.

#### Amostra R-13I: Grafita mármore

O nível de onde foi retirada essa amostra (figura 11) possui espessura de 4 metros, e é formado por mármore com estrutura brechada contendo vênulas envolvendo fragmentos de grafita mármore com raras ocorrências de diminutos cristais dispersos de clorita. A grafita apresenta-se na forma de cristas com tamanho 0,1 mm e hábito subédricos a euédricos.

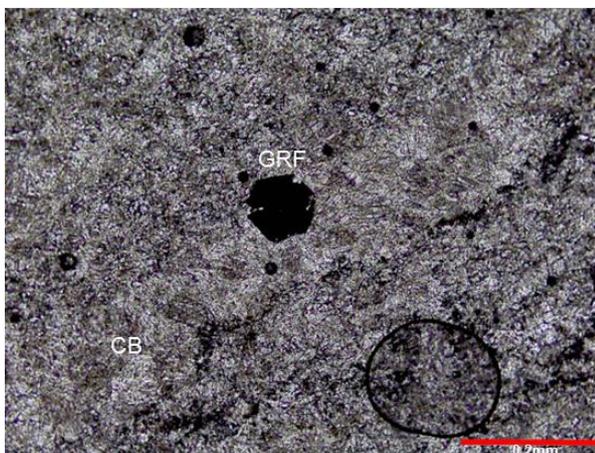


Figura 11 - Imagem de lâmina delgada de rocha metacarbonática do CMB, nota-se mineral grafita com tamanho de 0,1mm euédrica apresenta-se em meio a cristais de carbonatos (LN) Amostra R-13I.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS MAIORES E PETROGÊNESES

Os dados de geoquímica de elementos maiores para nove amostras de mármore da pedreira de Vargem Grande foram obtidos por meio de fluorescência de raios-X no LAMIR-UFPR, e são mostrados na tabela 01 (DUARTE, 2015).

Tabela 01. Dados geoquímicos de rocha total dos diferentes níveis composicional da Pedreira Vargem Grandes, em destaque as amostras selecionadas para o estudo.

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.	Soma	PN	MgO+CaO	Rocha
R-13A	35,71	4,25	22,09	4,44	0,54	0,57	1,61	0,16	0,08	0,04	30,16	99,73	74,46	39,96	Opaco-clorita-quartzo-mármore calcítico
R-13B	17,58	6,36	44,31	8,87	2,44	1,34	3,02	0,38	0,08	0,11	16,04	100,53	47,24	23,94	Muscovita-clorita-quartzo-mármore dolomítico
R-13C	18,53	15,11	34,88	7,28	2,41	0,42	2,83	0,32	0,05	0,1	18,56	100,48	70,64	33,64	Opaco-quartzo-muscovita-clorita mármore dolomítico
R-13E	14,86	9,16	62,98	0,27	0,02	0,06	0,43	0,02	0,03	0,02	12,52	100,36	49,32	24,02	Tremolita-quartzo mármore dolomítico
R-13F	29,76	18,97	4,88	2,19	0,54	0,01	1,51	0,17	0,19	0,03	41,37	99,68	100,32	48,73	Clorita mármore dolomítico
R-13G	27,63	19,61	14,52	0,72	0,2	0,02	0,72	0,04	0,05	0,03	36,24	99,81	98,09	47,24	Mármore dolomítico
R-13H	27,24	19,77	12,39	0,56	0,13	0,02	0,38	0,01	0,04	0,02	39,25	99,84	97,79	47,03	Mármore dolomítico
R-13I	48,73	0,65	10,28	0,34	0,16	0,05	0,15	0,01	0,01	0,02	39,11	99,59	88,84	49,38	Grafito Mármore

Fonte: (DUARTE, 2015)

Foram selecionadas três das nove amostras para a realização da análise geoquímica isotópica, mostradas na tabela 01 (círculos vermelho). Nota-se que os teores de Si<sub>2</sub>O são os menores entre todas elas, bem como as espessuras as maiores encontradas no perfil do afloramento.

As amostras selecionadas para este projeto, em círculo vermelho na tabela 01, foram submetidas a análise petrográfica, petrogenética e classificadas segundo sua mineralogia (figura 12).

As amostras selecionadas (R-13-F e R-13-H) (tabela 01), plotadas no diagrama de Bucher, Grapes (2011) apresentam-se como mármore dolomítico e a amostra R-13-I como mármore dolomítico calcítico (figura 12). As áreas sombreadas na figura 12 representam a gama de composição de rochas carbonáticas contendo sílica sedimentar dentro do triângulo Dol-Cal-Qtz (BUCHER, GRAPES 2011).

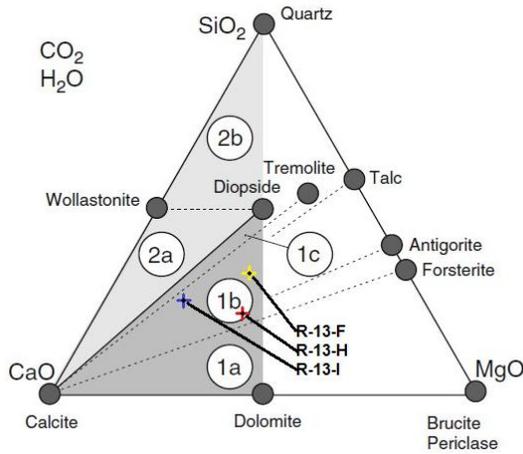


Figura 12- Quimografia do sistema de dolomita siliciosa projetada de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  sobre o  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Plano de SiO}_2$ . Mármores dolomíticos são representados pelos campos de composição 1a, 1b e 1c, mármores de calcossilicato pelos campos 2a e 2b. Ponto azul corresponde a amostra R-13-I, no ponto vermelho, R-13-H e ponto amarelo com a amostra R-13-F. Modificado de Bucher e Grapes (2011).

A paragênese tremolita mais carbonato (calcita e dolomita) indica um metamorfismo colisional sobre condições variando entre as fácies xistos verdes a anfibolito. Isso revela a compatibilidade com o grau metamórfico do metamorfismo regional orogênico observado nas paragêneses dos metapelitos e xistos verdes, indicando condições de baixo grau metamórfico entre as zonas da biotita e da granada de acordo com a interpretação da grade petrogenética (figura 14) para mármores dolomíticos silicosos apresentada por Bucher e Grapes (2011).

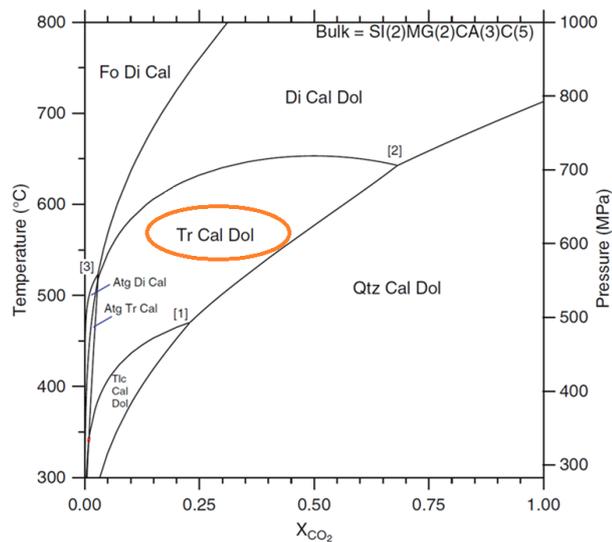


Figura 13- Grade petrogenética proposta por Bucher & Frey (1994) para mármores dolomíticos silicosos. Gradiente geotérmico correspondente ao metamorfismo colisional. (BUCHER; GRAPES, 2011).

## 5.2. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE ELEMENTOS ESTÁVEIS DE CARBONO E OXIGÊNIO

Neste trabalho a geoquímica isotópica teve como base, os estudos da análise das razões isotópicas de elementos estáveis de oxigênio e carbono, em rochas metacarbonáticas do CMB. Segundo Hoefs (2004) os carbonatos que têm sua origem em ambientes aquosos, estiveram sujeitos ao equilíbrio químico com as águas desse ambiente. Sendo assim a composição isotópica dos carbonatos refletem a mesma relação isotópica com as águas de onde se depositaram. Em outras palavras, quando se faz uma análise isotópica em carbonatos, observam-se as mesmas razões isotópicas das águas onde foram depositados, possibilitando a determinação do ambiente formador dessas rochas, como mostrado no diagrama da figura 15. Os dados da Tabela 02 foram plotados no diagrama (figura 15) e pode ilustrar a configuração do ambiente em questão.

Tabela 02 – Tabela com os resultados da análise por espectrometria de massa de razões Isotópicas. Resultados de três amostras de metacarbonatos do CMB. Laboratório de Espectrometria de massa de razões isotópicas da universidade de Brasília (UNB).

ANÁLISE ISOTÓPICA DE METACARBONATOS			
	V-PDB	V-PDB	V-SMOW
Amostra	$\delta^{13}\text{C}\%$	$\delta^{18}\text{O}\%$	$\delta^{18}\text{O}\%$
R-13-F	1,85	-2,12	28,68
R-13-H	-0,77	-13,65	16,79
R-13-I	1,60	-10,34	20,20

Os valores encontrados nos metacarbonatos do CMB das razões isotópicas  $\delta^{18}\text{O}$  apresentaram variação entre  $-2,12\%$  a  $-13,65\%$  VPDB e uma pequena variação de  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-0,77$  a  $1,85\%$  V-PDB) em escala local. A estes resultados foram agregados os da literatura para fins de interpretação e segundo Rollinson (1993) o fracionamento de isótopos de oxigênio está associado a processos que acontecem em ambientes marinhos. Para os dados isotópicos de carbono no afloramento da pedreira Vargem Grande, os valores indicam, segundo Hoefs (2009), que o afloramento formou-se em ambiente marinho raso e se constata que a litologia associada no afloramento também é típica desses ambientes.

No diagrama  $\delta^{13}\text{C}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  Rollinson (1993) (figura 15) as amostras analisadas neste estudo caem no campo dos calcários e mármore, com origem em ambiente marinho e correspondem às razões isotópicas de carbono e oxigênio onde se formaram as rochas metacarbonáticas analisadas nesse estudo.

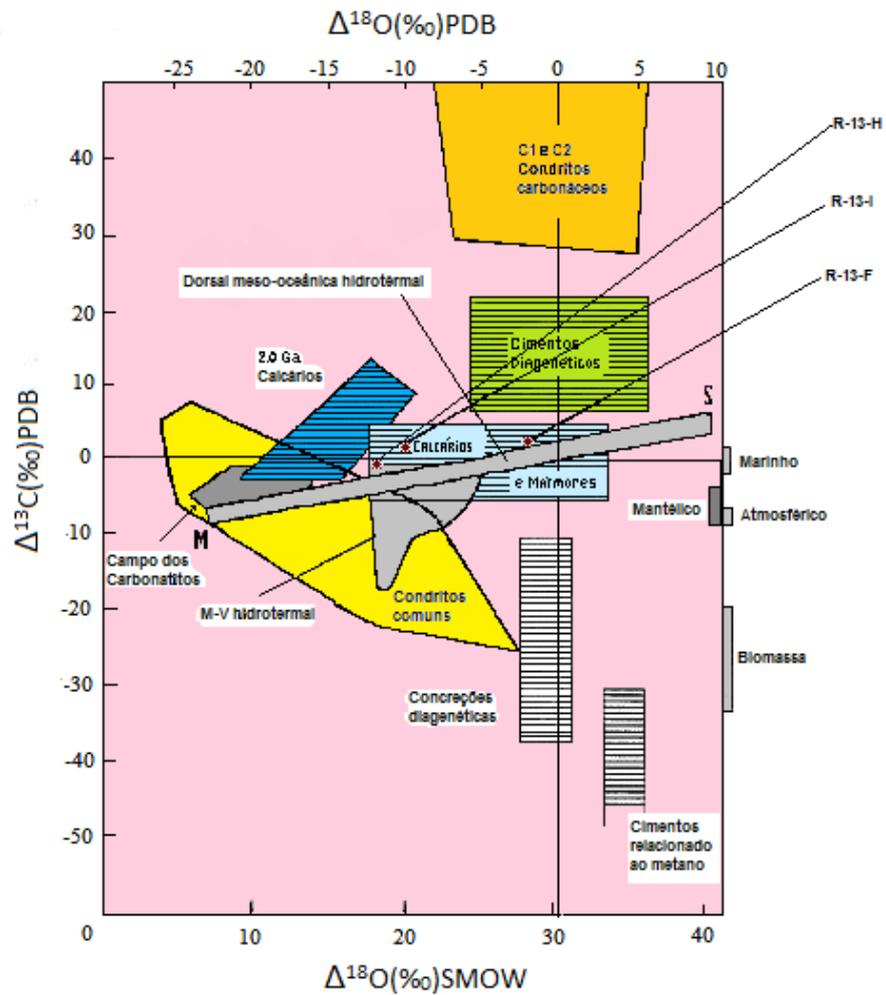


Figura- 14. Diagrama de ambientes formadores de rochas com base nas razões isotópicas de carbono e oxigênio, com os pontos plotados dos resultados da análise das razões isotópica elaborada pelo presente trabalho. Extraído e modificado de Rollinson H. R., 1993.

## 6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A petrografia foi uma importante ferramenta para selecionar as amostras com menores quantidades de minerais silicatados, tais minerais podem interferir nos resultados da análise isotópica. A interpretação petrográfica utilizada nesse trabalho foi o caminho inicial para a investigação das rochas metacarbonáticas do CMB. Com os dados obtidos pela geoquímica de elementos maiores foi possível observar as amostras com os menores teores de  $\text{SiO}_2$ , possibilitando um melhor trato com os dados da análise isotópica, as quantidades em excesso desse material poderia desfavorecer a interpretação das razões isotópicas.

A petrogênese baseou-se na mineralogia (BUCHER; GRAPES 2011) relacionada com a análise geoquímica de elementos maiores e confirmaram a seleção do tipo de material que deveria ser escolhido para a análise de isótopos estáveis de carbono e oxigênio. Ficaram estabelecidas as possíveis temperaturas de formação dos metacarbonatos entre 500 a 600°C para mármore dolomíticos silicosos (BUCHER; GRAPES 2011) (figura 14). A análise indicou um metamorfismo isoquímico sobre condições variando entre as fácies xistos verdes a anfíbolito. As condições geradas pelo metamorfismo isoquímico de baixo grau nas rochas metacarbonáticas do CMB não alteraram as razões isotópicas originais da rocha.

## 7. CONCLUSÃO

As rochas metacarbonáticas do CMB se formaram em ambiente sedimentar marinho com influência de deposição detrítica. A variação das razões isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  indica que as condições de formação desses carbonatos foram influenciadas por um ambiente marinho raso plataformar. Para corroborar com essa hipótese podemos observar que os metacarbonatos ocorrem entre associação de rochas metapsamíticas e metapelíticas. Tais rochas também têm sua formação em ambiente marinho raso plataformar e apresentam em suas estruturas lentes de sedimentos clásticos.

Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  com variação entre  $-2,12\text{‰}$  a  $-13,65\text{‰}$  VPDB e os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variaram entre  $-0,77\text{‰}$  a  $+1,85\text{‰}$  VPDB. Esses resultados indicam que os metacarbonatos foram formados a partir da água do mar, ou seja, seu ambiente deposicional foi o marinho raso com influência de aporte sedimentar extrabacinal, uma vez que as amostras do afloramento apresentam níveis lenticulares de sedimentos siliciclásticos em sua estrutura. Um possível ambiente marinho raso com influência da sedimentação continental (figura 15), pode ter contribuído para a formação da rocha e sua estrutura atual.

As razões isotópicas plotadas no diagrama da figura 14 revelam que os metacarbonatos foram formados a partir da deposição em águas marinhas. Os estudos complementares dos metacarbonatos revelam os ambientes sedimentares marinhos em plataforma continental, comparado com os possíveis paleoambientes determinados por Campos (2011) e Basei (2011), sobre o desenvolvimento do CMB. Os dados gerados no presente trabalho estão de acordo com um ambiente sedimentar formado em bacias intracratônicas com sedimentação de margem continental.

A figura 15 é um modelo que retrata o possível paleoambiente encontrado nos estudos de Campos (2011). As associações de rochas vulcânicas e carbonáticas encontradas em campo permitem supor que este magmatismo intraplaca submarino ocasionou a formação de montes submarinos (*sea mounts*), possibilitando condições de águas rasas para a formação de carbonatos biogênicos.

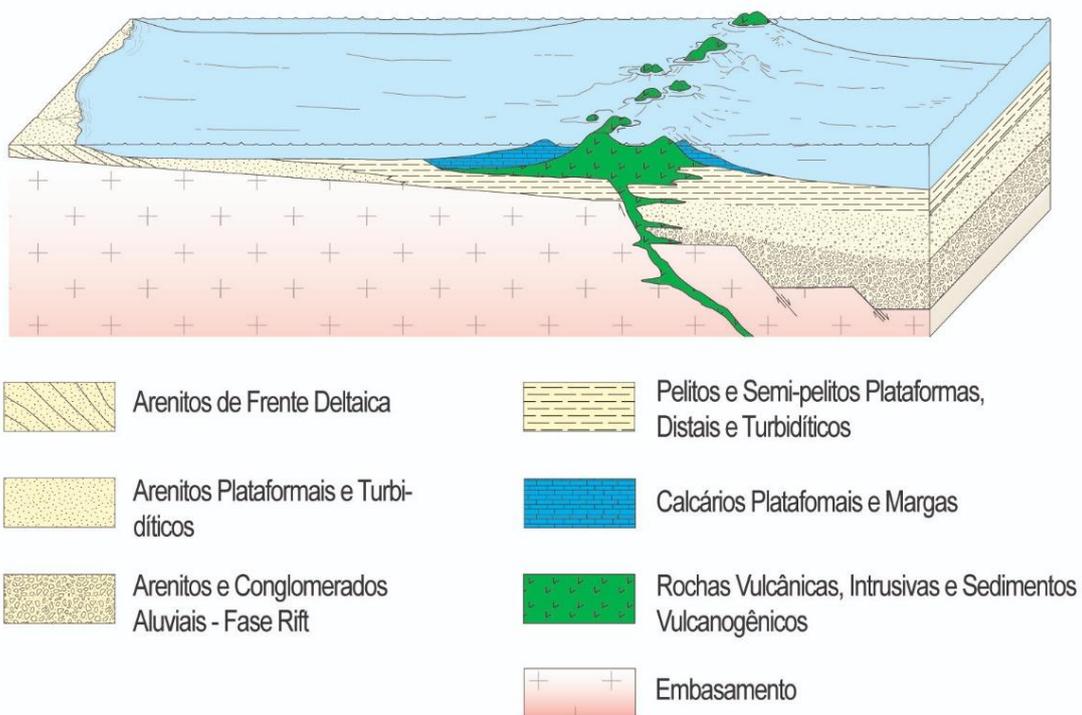


Figura-15. Modelo geológico paleoambiental para as rochas metacarbonáticas do CMB. Extraído de Caldasso, (1991) modificado por Campos, (2011).

## 8. REFERÊNCIAS

- BARTORELLI, A.; GRAY, W.; **Geocronologia e Evolução Tectônica do Continente Sul-Americano: a contribuição de Umberto Giuseppe Corrdani**. 1° ed. São Paulo: .
- BASEI, M. A. S. et al. Tectonic evolution of the Brusque Group, Dom Feliciano belt, Santa Catarina, Southern Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 32, n. 4, p. 324–350, 2011.
- CAMPOS R. S., Philipp. 2011a. Petrologia, Caracterização Geológica, Geoquímica e Geocronológica do Magmatismo Pré, Sin e Pós-colisional presente no Complexo Metamórfico Brusque nas regiões de Itapema e Botuverá, Santa Catarina, Brasil. Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em Geologia, Universidade Federal de Santa Catarina, 326 p.
- CAMPOS et al. Early post-collisional Brasiliano magmatism in Botuverá region, Santa Catarina, southern Brazil: Evidence from petrology, geochemistry, isotope geology and geochronology of the diabase and lamprophyre dikes. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 37, p. 266–278, 2012.
- CAXITO, F. A.; SILVA, A. V. Isótopos Estáveis: Fundamentos E Técnicas Aplicadas À Caracterização E Proveniência Geográfica De Produtos Alimentícios. **Geonomos**, v. 23, n. 1, p. 10–17, 2015.
- CHEMALE F., J.; HARTMANN, L. A.; DA SILVA, L. C. Stratigraphy and tectonism of the Brasiliano Cycle in southern Brazil. **Communications - Geological Survey of Namibia**, v. 10, p. 151–166, 1995.
- DUARTE, R. B. **MAPEAMENTO GEOLÓGICO E APLICAÇÃO INDUSTRIAL DOS MÁRMORES DA REGIÃO DE OURINHOS , MUNICÍPIO DE BOTUVERÁ-SANTA CATARINA DOS MÁRMORES DA REGIÃO DE OURINHOS , MUNICÍPIO DE BOTUVERÁ-SANTA CATARINA**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2015.
- FERREIRA, A. I. J. V. **Espectrometria de massa de razões isotópicas**. [s.l.] Universidade de Lisboa, 2008.
- FOLK, R. L. **Petrology Sedimenry Rocks**. 1° ed. [s.l.] Department of Geological Sciences The University of Texas at Austin, 1973.
- HOEFS, J. **Stable isotope geochemistry**: Sixth edition.
- JANIAKI, B. H. **CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA DA REGIÃO DO RIBEIRÃO DO OURO, BOTUVERÁ-SC, E APLICAÇÃO INDUSTRIAL DOS MÁRMORES DA MINA CALWER**. [s.l.] UFSC- Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.
- KURT BUCHER, R. G. **Petrogenesis of Metamorphic Rocks**. 8° ed. New York: Springer Heidelberg, 2011.
- RODRIGUES, G. B.; FAUTH, G. Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo: metodologias, aplicações e desafios. **Terrae Didática**, v. 9, n. 1, p. 34, 2015.
- ROLLINSON, H. R. **Using Geochemical Data: Evolution, Presentation, Interpretation**. 1° ed. London: [s.n.].
- SAM BOGGS, J. **Petrology Sedimentary Rocks**. 2° ed. New York: United States of America by Cambridge University, 2009.
- TORQUATO, J. R. F. Aplicações dos isótopos estáveis de carbono e oxigênio ao estudo do precambriano brasileiro. p. 277, 1980.

UNB. **Universidade de Brasília**. Disponível em: <<http://www.unb.br>>. Acesso em: 20 abr. 2021.

UNESP><https://museuho.com.br/banco-de-dados/>.

VEIZER, J. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. **Carbonates: Mineralogy and Chemistry**, n. February 1983, p. 265–299, 1983.

VERAS, J. D. D. et al. C and O isotope chemostratigraphy and bulk chemistry of reef limestones of the tambaba formation, paraíba basin, Northeastern Brazil. **Anuario do Instituto de Geociências**, v. 42, n. 4, p. 348–358, 2019.

WERNER, R. A.; BRAND, W. A. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 15, n. 7, p. 501–519, 2001.

WHITE, W. M. Chapter 9: Stable isotopes. **Quantum**, p. 60p, 2009.

YARDLEY, B. W. D. **Introdução à petrologia Metamórfica**. 2° ed. Bristol: Logmann Group UK Limited, 2004.