

# Quimioestratigrafia da sucessão carbonática da Formação Urucum, Grupo Jacadigo (Neoproterozoico, MS)

João Gabriel Mesquita Silva <sup>a\*</sup>, Bernardo Tavares Freitas <sup>a\*\*</sup>

<sup>a</sup> Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, Limeira, SP, Brasil

\*E-mail (autor): j175934@dac.unicamp.br

\*\*E-mail (orientador): freitasb@g.unicamp.br

**Palavras-chave:** *Climate changes; Carbon isotope; Neoproterozoic; Jacadigo group.*

## 1. Introdução

A Era Neoproterozóica destaca-se na história dos sistemas terrestres (Knoll et al. 2004), pois avanços no estudo de isótopos de carbono e oxigênio presentes em rochas sedimentares dessa idade vem contribuindo para a compreensão das interações entre o planeta e a vida que deram origem ao mundo fanerozóico (Knoll et al. 2004).

Hoffmann et al (1998) utilizou anomalias verificadas em isótopos de carbono presente em rochas carbonáticas sobrepostas a depósitos glaciais neoproterozóicos na Namíbia, juntamente com evidências paleomagnéticas para sugerir a ocorrência de glaciações globais em pelo menos dois episódios glaciais neoproterozóicos. Em revisão recente, Hoffmann et al (2017) detalharam a existência de dois intervalos glaciais, “Sturtian” e “Marinoan”, ambos compostos por sucessões carbonáticas relacionados aos episódios glaciais do período Criogeniano da Era Neoproterozóica.

No Brasil, unidades glaciogênicas do Proterozóico Superior são reconhecidas principalmente no Cráton do São Francisco e no Cráton Amazônico. Nesse último contexto tectônico, depósitos glaciais são descritos na Faixa Paraguai ao redor da margem sudeste do Cráton da Amazônia (Alvarenga & Trompette, 1992).

Sucessões espessas de carbonatos sobrepostos a depósitos glaciais ocorrem na parte norte da Faixa Paraguai (Romero et al 2016; Alvarenga & Trompette, 1992). Na parte sul da Faixa Paraguai é muito menor a ocorrência de depósitos análogos descritos na literatura. Romero et al (2016) associou dois afloramentos (Morraria do Sul e Forte de Coimbra) pertencentes a Faixa Paraguai Sul como sendo carbonatos com idade restrita ao início do período Ediacarano ou pós-marinoana.

No contexto do Faixa Paraguai Sul, intercalações carbonáticas também foram descritas no Grupo Jacadigo (Barbosa & Oliveira, 1978; Freitas et al.,

2011; Angerer et al., 2016). Esses depósitos localizados a sul da cidade de Corumbá (MS), pouco estudados até o momento, serão alvo de estudo deste trabalho.

### 1.1 Área de estudo

Ao sul da cidade de Corumbá (MS), existem elevações topográficas de até 1100m de altura, onde os depósitos sedimentares neoproterozóicos do Grupo Jacadigo ocorrem (Freitas et al., 2011). O Grupo Jacadigo compreende três formações: Urucum, Córrego das Pedras e Banda Alta (Dorr, 1945; Angerer et al, 2016).

No Maciço do Urucum, acima do embasamento cristalino assenta-se a Formação Urucum, formada sobretudo por arenitos e arcóseos; seguidos pela Formação Córrego das Pedras, com aproximadamente 100m de espessura, formada por arenitos e arcóseos com cimento ferruginoso e/ou manganífero; e no topo, a Formação Banda Alta, formada por BIF's com intercalações de diamictitos (Urban et al., 1992; Freitas et al., 2011; Angerer et al, 2016).

A sucessão sedimentar do Grupo Jacadigo contém um dos maiores depósitos sedimentares de ferro e manganês associados do Neoproterozóico (Urban et al., 1992). Sobrepostos por esses depósitos, ocorrem sucessões siliciclásticas, atribuídos à Formação Urucum. Ocorrências de depósitos de carbonato foram reportadas em meio aos depósitos da Formação Urucum nos arredores do Maciço do Urucum (Barbosa e Oliveira, 1978; Freitas et al., 2011).

O presente projeto pretende estudar essas sucessões através da análise de isótopos de carbono e oxigênio de amostras colhidas na região noroeste do Maciço do Urucum, próximo à área urbana de Corumbá – MS.

## 2. Objetivos

O principal objetivo do presente projeto é a interpretação do significado ambiental dos valores de isótopos de carbono e oxigênio a serem medidos em amostras de carbonatos relacionados com depósitos glaciais do Grupo Jacadigo. Para tanto o desenvolvimento do trabalho tem por objetivos subordinados:

- A revisão crítica do uso de isótopos de carbono e oxigênio em reconstruções paleoambientais, comparando estudos de sistemas recentes com estudos de sistemas neoproterozóicos;

- A análise geoquímica, especificamente de elementos maiores, traços e isótopos de carbono e oxigênio, de amostras de depósitos carbonáticos neoproterozóicos pertencentes a Formação Urucum do Grupo Jacadigo;

- Interpretações dos principais processos ambientais que podem ter sido responsáveis pelo fracionamento isotópico registrado nas rochas a serem estudadas.

## 3. Metodologia

Nesse projeto de iniciação científica será estudado a composição isotópica de carbono e oxigênio registrada em rochas carbonáticas neoproterozóicas. Dessa forma, além da revisão crítica do tema, serão preparadas amostras da sucessão estudada e análises dos valores isotópicos obtidos, assim como a distribuição de elementos maiores e traço. Também será conciliado inferências ambientais decorrentes dos estudos geoquímicos que desenvolverá com o arcabouço sedimentológico e petrográfico previamente estabelecido.

### 3.1. Análise de isótopos de Carbono e Oxigênio

As amostras a serem estudadas foram previamente colhidas em campo, onde passaram por estimativa visual da composição do carbonato, classificado como calcita ou dolomita a partir da avaliação da reação com ácido clorídrico (HCL) a 10%. Todas as amostras estão posicionadas em seções colunares medidas em campo. Após a seleção das áreas de amostragem, evitando-se fraturas e veios, será realizada a extração de pequenas porções de amostras com broca milimétrica diamantada, que serão acondicionadas em recipientes herméticos do tipo eppendorff. As análises de isótopos de C e O serão realizadas no LIE - Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de São Paulo.

Segundo procedimento usual para a análise isotópica de elementos leves, inicialmente se conduzirá a extração do gás CO<sub>2</sub> de amostras pulverizadas a partir da reação com ácido fosfórico 100% à temperatura constante de 25°C durante 24 ou 72 horas, dependendo da razão entre material calcítico e dolomítico. Após a

extração do gás, este será purificado criogenicamente a partir de uso de armadilha química de nitrogênio líquido e álcool, a fim de se retirar a água gerada durante a reação do carbonato com o ácido. A amostra de gás será então analisada em espectrômetro de massa SIRA II de dupla admissão e coletor triplo calibrado segundo padrões internacionais e a partir da referência interna do laboratório (padrões internacionais NBS19, IAEA-CO-1, IAEA-CO-8, IAEA-CO-9, NBS18). Os resultados apresentados na notação “per mil”, serão referentes ao padrão VPDB (Viena – “Pee Dee Belemnite”).

### 3.2. Análise geoquímica elementar - rocha total (elementos maiores e traço)

Os teores de elementos maiores, traços e terras raras serão determinados no Instituto de Geociências da UNICAMP via ICP-MS. Após a seleção das partes das amostras a serem analisadas, procede-se a preparação mecânica por britagem em mandíbula de ferro, então ao quartejamento e moagem em panela de ágata até a obtenção de “pó” de rocha na fração que passa pela peneira de 200 mesh.

O procedimento analítico para geoquímica de rocha total (ICP-AES para elementos maiores e traços) envolve a abertura por fusão alcalina a 1000°C de aproximadamente 0,25 g de amostras pulverizadas com 0,75 g do fundente tetra e metaborato de lítio. Este material é então dissolvido com HNO<sub>3</sub>, filtrado e diluído a 250 ml em balão volumétrico. A amostra resultante será enviada para espectrômetro de plasma sequencial do IG UNICAMP. Além das características elementares e das implicações destas para a interpretação paleoambiental dos minerais carbonáticos, a análise geoquímica de elementos maiores (em especial Mg, Mn, Fe e Ca) e traços (Sr e Rb), visa determinar principalmente as razões entre Mn/Sr e Fe/Sr e o grau de alteração diagenética e intempérica dos carbonatos coletados. Este procedimento é fundamental, já que alterações de cunho pós-deposicional poderiam alterar os valores iniciais de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ .

A avaliação das razões entre Mn/Sr e Fe/Sr se baseia no comportamento dos elementos, já que durante condições de intemperismo o Sr e o Na em geral são lixiviados dos carbonatos enquanto o Fe e o Mn são incorporados (Brand & Veizer 1980). Segundo Narbonne et al. (1994), Kaufman & Knoll (1995) e Jacobsen & Kaufman (1999), valores das razões Mn/Sr e Fe/Sr inferiores a 2 (3 para Kaufman et al. 1993) e 20, respectivamente, seriam indicativos de amostras inalteradas.

## 4. Resultados e discussões

Estudos ambientais que utilizam razões isotópicas baseiam-se na identificação de diferenças na composição isotópica dos compostos alvos, neste caso os carbonatos, tal diferença é sensível o suficiente para ser detectada pelo espectrômetro de massa (MARTINELLI et al, 1998), equipamento necessário para a determinação da razão isotópica de amostras

(PETERSON; FRY, 1987). Estas diferenças são frutos de reações físico-químicas e/ou biológicas que ocorrem na natureza (MARTINELLI et al, 1998).

O elemento Carbono possui três isótopos,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}$ . Os números que antecedem a letra C são referentes a massa do átomo que diferem entre si pela presença de um nêutron a mais no carbono de massa 13 e dois nêutrons a mais no carbono de massa 14. Os isótopos estáveis do elemento carbono são os  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$  e sua abundância na natureza é de aproximadamente 98,9% e 1,1%, respectivamente (DAWSON; BROOKS, 2001).

Devido a tal porcentagem e pela maior massa, o  $^{13}\text{C}$  é considerado como isótopo raro e pesado e o  $^{12}\text{C}$  é o isótopo mais abundante e leve.

A análise isotópica consiste na medição da proporção dos valores de  $^{13}\text{C}$  e  $^{12}\text{C}$  que constituem determinado material, para isso é utilizado um espectrômetro de massa para obter tal proporção a fim de ser comparada com a referência internacional que dependerá do material de trabalho. Como neste caso são rochas carbonáticas, a referência é chamada de padrão VPDB (Viena – “Pee Dee Belemnite”), sendo os resultados apresentados pela notação delta ( $\delta$ ) em “per mil” (‰). A notação delta é dada em per mil pois a porcentagem dos isótopos estáveis na natureza embora existente é bem pequena, isto é, a razão entre os isótopos é sempre um valor muito pequeno. A tabela 1 a seguir mostra tais valores.

**Tabela 1** – Abundância natural dos isótopos estáveis e padrões (modificado de DAWSON; BROOKS, 2001)

Isótopo leve	Isótopo pesado	R*	P**
$^{12}\text{C}$ 98,89	$^{13}\text{C}$ 1,108	0,001123	V-PDB
$^1\text{H}$ 99,98	$^2\text{H}$ 0,015	0,000155	V-SMOW
$^{16}\text{O}$ 99,75	$^{17}\text{O}$ 0,037	-	V-SMOW
	$^{18}\text{O}$ 0,203	0,00200	
$^{14}\text{N}$ 99,63	$^{15}\text{N}$ 0,366	0,00367	$\text{N}_2$ atm
$^{32}\text{S}$ 95,02	$^{34}\text{S}$ 4,22	0,04500	V-CDT

\* Razão entre o isótopo pesado sobre o leve.

\*\* Padrão internacional.

A comparação do valor medido na análise isotópica da amostra com a referência é expressa pela notação delta ( $\delta$ ), sendo  $R_{amostra}$  o valor da razão medida da amostra no espectrômetro de massa e  $R_{referencia}$  o valor padrão VPDB. A notação possui a seguinte formula:

$$\delta = \frac{R_{amostra} - R_{referencia}}{R_{referencia}} \times 1000 \text{ (em per mil ‰)}$$

$$\text{Com, } R_{amostra} = \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{amostra} \text{ e } R_{referencia,VPDB} = \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{VPDB} = 1,1237 \times 10^{-2}$$

O valor delta pode ser:  $\delta > 0$ ,  $\delta < 0$  ou  $\delta = 0$ .

Caso  $\delta = 0$ :

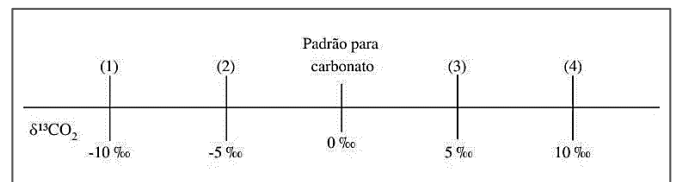
Neste caso não há diferença, pois se trata da comparação de uma amostra de referência com a própria referência.

Caso  $\delta > 0$ :

Para tanto, a quantidade de  $^{13}\text{C}$  é maior nesta amostra e, portanto, diz-se que está enriquecida (Figura 1).

Caso  $\delta < 0$ :

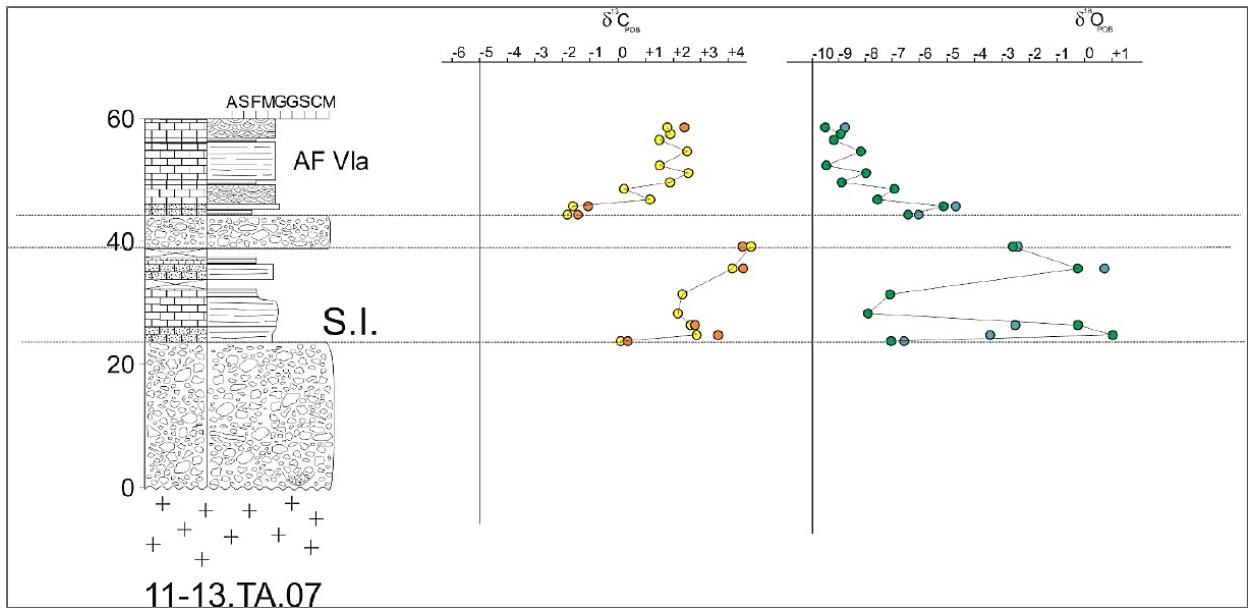
Para tanto, a quantidade de  $^{13}\text{C}$  é menor nesta amostra e, portanto, diz-se que está depletada ou empobrecida (Figura 1).



**Figura 1** – Exemplo de valores  $\delta^{13}\text{C}_{\text{O}_2}$  para quatro amostras comparadas a um padrão. As amostras (1) e (2) apresentam menor concentração de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{O}_2}$  enquanto as amostras (3) e (4) possuem maior concentração de  $^{13}\text{C}_{\text{O}_2}$  (Fonte: DUCATTI, 2005).

Recentemente Z. Zhang et al caracterizou a era Neoproterozóica (1000 - 546Ma) como sendo a era de mais excursões negativas de isótopos de carbono na história da terra. Neste mesmo estudo é apresentado que a amplitude média das excursões negativas de isótopos de carbono com valor de  $^{13}\text{C}$  em torno de -6 ‰, na Formação Majiatun na Bacia de Dalian, no Norte da China Craton, datado entre 950-920 Ma (Z. Zhang et al, 2021).

Os dados obtidos recentemente pelo professor-orientador. A Figura 2 a seguir mostra dos dados da seção TQ1 plotados, segundo pela Figura 3 que mostra a localização das seções de estudo.



**Figura 2** – Seção TQ1 com dados plotados.

(Fonte: Autoria do professor-orientador deste projeto).



**Figura 3** – Localização das seções de estudo.

(Fonte: Google Earth)

As atividades foram continuadas na forma de revisão bibliográfica e no aprofundamento do tema, ambos iniciados na época da configuração deste projeto, buscando uma melhor compreensão sobre a análise de isótopos de carbono e oxigênio em carbonatos. Ao mesmo tempo, foram realizadas as primeiras análises das amostras pelo professor-orientador deste projeto, não sendo possível a realização das atividades práticas pelo aluno devido ao contexto de pandêmico e de distanciamento social, configurando uma grande dificuldade e um desvio imprevisto no cronograma.

Os dados apresentados anteriormente foram adquiridos e encaminhados pelo professor-orientador deste projeto.

Os dados foram integrados entre os membros participantes do projeto principal na qual cada um foi responsável por uma seção carbonática a sul do Maço do Urucum.

### **Agradecimentos**

Laboratório de Geologia (L-GEO) - Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC). Serviço de Apoio ao Estudante (SAE). Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

### **Referencias**

DAWSON, T. E.; BROOKS, P. D. Fundamentals of stable isotope chemistry and measurement. In: Unkovich M. et al. (Ed.). Stable isotope techniques in the study of biological processes and functioning of ecosystems. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 2001. cap. I, p. 1-18.

DUCATTI, C. Isótopos estáveis ambientais. São Paulo: Instituto de Biociências: Centro de Isótopos Estáveis Ambientais, 2004.

MARTINELLI, L. A. et al. Utilização das variações naturais de  $\delta^{13}\text{C}$  no estudo de cadeias alimentares em ambientes aquáticos: princípios e perspectivas. Acta Limnologica Brasiliensia, Botucatu, v. 1, p. 859-882, 1988.

PETERSON B. J.; FRY, B. Stable isotopes in ecosystem studies. Annual Review of Ecology and Systematics, Palo Alto, v. 18, p. 293-320, 1987.

Z. Zhang, P. Peng, L. Feng, et al., Oldest-known Neoproterozoic carbon isotope excursion: Earlier onset of Neoproterozoic carbon cycle volatility, Gondwana Research (2021).