



CORRELAÇÃO QUIMIOESTRATIGRÁFICA DOS CARBONATOS CRIOGENIANOS DO MACIÇO DO URUCUM (MS)

Palavras-Chave: [Neoproterozoico], [Isótopos], [Discordâncias], [Glaciações], [Formações ferríferas]

Autores:
DANIEL SILVA VIOLIN | FT - UNICAMP
Prof. Dr. BERNARDO TAVARES FREITAS (orientador) | FT - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Formações ferríferas são um importante recurso mineral cuja origem pode estar relacionada a intensas mudanças ambientais ocorridas no Neoproterozoico. As formações ferríferas situadas no Grupo Jacadigo representam um dos maiores depósitos desse tipo no mundo. Contudo, não há, atualmente, estudos que forneçam idades deposicionais precisas para o contexto em questão. As últimas estimativas estabelecem idades deposicionais na faixa que varia entre 695 ± 17 Ma, obtido através da geocronologia U-Pb de zircão detrítico (FREI et al., 2017) e 587 ± 7 Ma, idade Ar-Ar em criptomelano (PIACENTINI; VASCONCELOS; FARLEY, 2013). A ocorrência de dois eventos glaciais no Neoproterozoico representa um importante potencial cronoestratigráfico, uma vez que se pode situar as formações ferríferas com influência glacial do Grupo Jacadigo em períodos que incluem o intervalo Sturtiano (entre 717 e 658 Ma) ou o Marinoano (entre 645 e 635 Ma).

Recentemente, novos levantamentos estratigráficos possibilitaram a subdivisão da sucessão sedimentar do Grupo Jacadigo em duas sequências com depósitos glaciais basais sucedidos por depósitos carbonáticos transgressivos (FREITAS et al., no prelo), potencialmente correlacionáveis com os dois intervalos glaciais do período Criogeniano. Dessa forma, foi realizada, no presente trabalho, a análise quimioestratigráfica de isótopos de carbono e oxigênio nas sucessões carbonáticas citadas, pertencentes ao Grupo Jacadigo, com o objetivo de testar a sua correlação com outros intervalos pós-glaciais do período Criogeniano.

O elemento carbono é um componente básico de moléculas orgânicas e açúcares necessários à vida, participando de processos como fotossíntese, construção de capas de proteção para seres como crustáceos, bivalves, entre outros.

São encontrados diferentes isótopos desse elemento. Dentre os isótopos estáveis, ou seja, que não têm a quantidade de prótons alterada com o tempo, está o carbono 12, mais leve e mais abundante (98,9% do carbono encontrado na natureza), sendo representado como ^{12}C , em que o número 12 representa a massa total do carbono, composta por 6 prótons e 6 nêutrons. Outro isótopo do carbono é o ^{13}C , que possui 6 prótons e 7 nêutrons. Isso significa que o ^{13}C possui maior massa molecular que o ^{12}C . O oxigênio também possui grande importância na dinâmica de processos bióticos e abióticos, tendo participação em dinâmicas de precipitação, produção de açúcares e evapotranspiração, podendo sofrer alterações em concentrações isotópicas de acordo com as condições ambientais existentes.

Processos biogeoquímicos comumente resultam em fracionamento isotópico (UREY, 1947). No caso do carbono, ocorre maior uso de ^{12}C em relação ao ^{13}C em processos biológicos como a fotossíntese (VOGEL, 1980). O fracionamento isotópico também ocorre em processos como a evaporação, com tendência de favorecimento de isótopos leves. Um exemplo pode ser encontrado na evaporação de água, no qual há tendência de menor prevalência de isótopos leves na água em estado líquido em razão da menor pressão de vapor das moléculas de água de maior peso. Dessa forma, uma quantidade de água líquida pode ficar depletada em isótopos leves de oxigênio após um período de evaporação (KIRSHENBAUM, 1951 apud. CRAIG; GORDON, 1965). Os primeiros estudos relacionados à quimioestratigrafia de isótopos de carbono no contexto de rochas sedimentares foram realizados por Manfred Schidlowski (SCHIDLOWSKI, EICHMANN; JUNGE, 1976).

Sabe-se que a proporção entre isótopos de carbono e oxigênio em rochas carbonáticas, mencionada anteriormente, pode variar dependendo das condições ambientais nas quais a rocha se formou. A partir disso, os isótopos de carbono e oxigênio podem ser utilizados como um indicador de mudanças climáticas, ambientais e

geológicas, permitindo correlacionar formações geológicas conhecidas a eventos relacionados a glaciações (KIRSCHVINK, 1992; HOFFMAN & SCHRAG, 2002; HOFFMAN et al., 2017; PIERREHUMBERT, 2011).

No presente trabalho foram produzidos dados isotópicos e estratigráficos das sucessões carbonáticas TQ1 e SC, nas imediações da cidade de Corumbá, Mato Grosso do Sul, com o objetivo de comparar a evolução quimioestratigráfica dos depósitos pós-glaciais do Grupo Jacadigo com a evolução quimioestratigráfica de sucessões pós-glaciais Neoproterozoicas descritas em outros lugares do mundo.

METODOLOGIA:

• Isótopos de carbono e de oxigênio

Para a quantificação dos isótopos estáveis de carbono e oxigênio, as amostras a serem estudadas foram previamente colhidas em campo. Após passar 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, foi realizada a extração de pequenas porções de amostras com broca milimétrica diamantada, posteriormente acondicionadas em recipientes herméticos do tipo Eppendorf. As análises de isótopos de C e O foram realizadas no LIE - Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de São Paulo.

Segundo procedimento usual para a análise isotópica de elementos leves, inicialmente se conduziu a extração do gás CO₂ 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 foi purificado criogenicamente a partir do 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 foi, 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”, foram referentes ao padrão VPDB (Viena – “Pee Dee Belemnite”), de acordo com a Equação (1).

$$\delta\text{‰} = ((R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}})/R_{\text{padrão}}) * 10 \quad (1)$$

• Análise geoquímica elementar: rocha total (elementos maiores e elementos-traço)

Para a análise desses elementos, que tem por objetivo avaliar o grau de alteração pós-deposicional das rochas analisadas, foi utilizado o método de fluorescência de raio X (XRF), com um medidor portátil *Olympus Delta XRF Analyzer* no Laboratório de Carbono Inorgânico Marinho do Instituto de Oceanografia da Universidade de São Paulo. Os blocos de carbonato das amostras foram polidos. Foram escolhidas para a medição as superfícies mais homogêneas para a análise por XRF. O branco analítico consistiu em dióxido de silício (SiO₂). As medições seguiram o material padrão NISST SEM 2711 A. As medições possuem incertezas de ± 0,4% para as medições de Ca e Fe. As incertezas são de ± 92 mg/kg para o Mn. Para o Sr, as incertezas são menores que ± 7 mg/kg.

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 δ¹³C e δ¹⁸O.

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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Foram produzidos dados referentes às camadas carbonáticas de duas seções: a TQ1, na morraria Taquaral, que se encontra a aproximadamente 4 km da cidade de Corumbá/MS; e a seção SC, que se encontra na fazenda São Carlos, a cerca de 9 km da mesma cidade (Figura 1). Além disso, dados geoquímicos complementares foram obtidos para possibilitar posterior análise de alteração diagenética (BRAND; VEIZER, 1980; KAUFMAN et al., 1993; NARBONNE et al., 1994; KAUFMAN; KNOLL, 1995; JACOBSEN; KAUFMAN, 1999).

• Contexto geológico

O Grupo Jacadigo é composto pelas formações Urucum e Santa Cruz (DORR, 1945; ALMEIDA, 1946). O embasamento é composto por rochas do bloco Rio-Apa, com granitos e gnaisses cujas idades que variam entre 1900 e 1700 Ma. A seção TQ 1 apresenta depósitos carbonáticos aparentemente proximais, com espessuras da ordem de 20 m cada um. A seção SC possui a maior espessura carbonática, superior a 500 m, o que sugere uma posição mais distal considerando o contexto da bacia sedimentar (Figuras 2 e 3).



Figura 1: localização das seções estudadas. Elaborado pelo autor.

• Seção TQ1

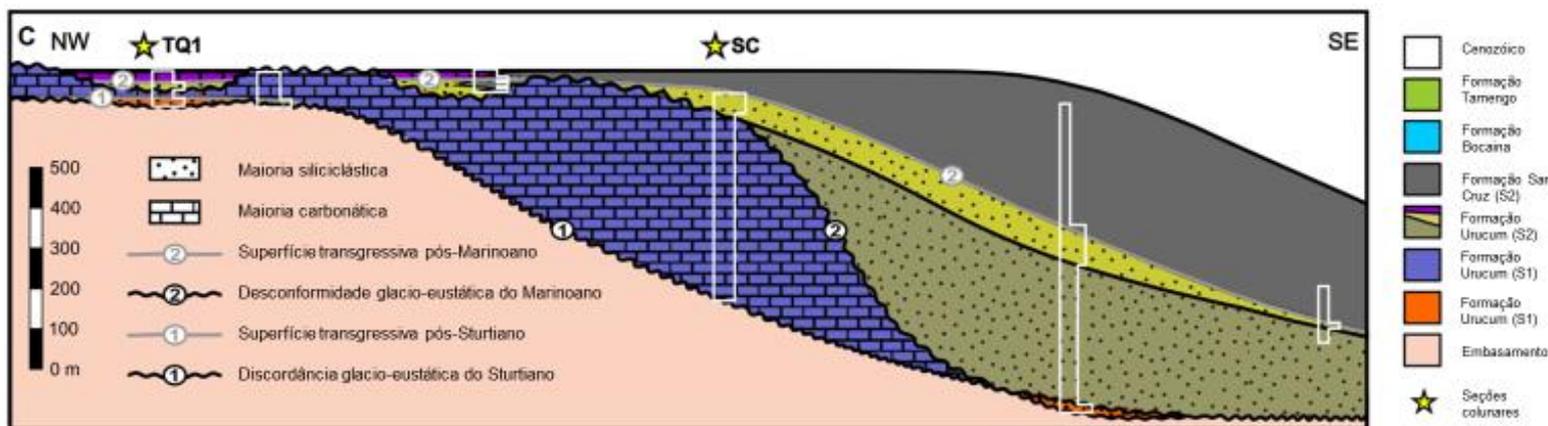


Figura 2: perfil geológico interpretado para a área de estudo, que contempla as seções TQ1 e SC. Modificado de FREITAS et al. (no prelo).

Para a seção TQ1, foi observada uma discordância entre o embasamento granítico e a posterior deposição de rochas siliciclásticas (S1). A presença de brechas monomíticas com clastos do tamanho de grânulo a matacão, além de arcóseos e conglomerados, diamictitos, clastos em formato de bala (bullet-shaped clasts), clastos com ranhuras, entre outros, sugerem processos de transporte e deposição por gelo. Acima, ocorrem depósitos carbonáticos em conformidade com a sucessão clástica anterior. Essa sucessão é interpretada como depósitos transgressivos pós-glaciais. Acima, um limite erosivo é evidenciado pela presença de clastos de carbonato no diamictito sobrejacente, localmente ricos em Fe e Mn. Uma sucessão carbonática concordante se sobrepõe a esses diamictitos (Figura 3). Assim, a sucessão sedimentar em TQ1 é dividida em duas sequências sedimentares, S1 e S2 (Figuras 2 e 3), ambas caracterizadas por depósitos glaciais basais sucedidos por carbonatos transgressivos.

Em S1, há um aumento de $\delta^{13}\text{C}$, indo de -0,2 a aproximadamente +4 ‰. Em S2 também há uma excursão positiva, com $\delta^{13}\text{C}$ variando de -2 a +3 ‰, em uma excursão positiva. Para os isótopos de $\delta^{18}\text{O}$, há uma variação ao longo da seção S1, com valores se alternando entre -8 e aproximadamente +2 ‰. Há, também, uma excursão negativa ao longo de S2, de -4 a -10 ‰, aproximadamente.

• Seção SC

Para a seção SC, também foi observada uma discordância entre o embasamento cristalino e a sucessão carbonática. Essa sucessão é truncada por um limite de sequência associado a feições paleocársticas. Acima,

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F. F. M. **Origem dos minérios de ferro e manganês de Urucum: Corumbá, Estado de Mato Grosso**. Brasil. Departamento Nacional da Produção Mineral. Divisão de Geologia e Mineralogia, IBGE, 1946.
- BRAND, U.; VEIZER, J. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-1: trace elements. **Journal of Sedimentary Research**, v. 50, n. 4, p. 1219-1236, 1980.
- CRAIG, H.; GORDON, L. I. Isotopic Oceanography: Deuterium and Oxygen-18 variations in the Ocean and the Marine Atmosphere. **Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures**. Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, 1965, 130 p.
- DORR, J. V. N. **Manganese and iron deposits of Morro do Urucum**, Mato Grosso, Brazil. United States Department of the Interior, 1945.
- FREITAS, B. T. *et al.* Tectono-sedimentary evolution of the Neoproterozoic BIF-bearing Jacadigo Group, SW-Brazil. **Sedimentary Geology**, v. 238, n. 1–2, p. 48–70, 2011.
- FREI, R. *et al.* Extensive oxidative weathering in the aftermath of a late Neoproterozoic glaciation - Evidence from trace element and chromium isotope records in the Urucum district (Jacadigo Group) and Puga iron formations (Mato Grosso do Sul, Brazil). **Gondwana Research**, v. 49, p. 1–20, 2017.
- FREITAS, B. T. *et al.* Cryogenian glaciostatic and eustatic fluctuations and massive Marinoan-related deposition of Fe and Mn in the Urucum District, Brazil. **Geology**, v. 49, no prelo.
- HALVERSON, G. P.; SHIELDS-ZHOU, G. Chapter 4 Chemostratigraphy and the Neoproterozoic glaciations. **Geological Society**, v. 36, n. 1, p. 51-66, 2011.
- HOFFMAN, P. F.; KAUFMAN, A. J.; HALVERSON, G. P.; SCHRAG, D. P. A Neoproterozoic Snowball Earth. **Science**, v. 281, n. 5381, p. 1342-1346, 1998.
- HOFFMAN, P. F.; SCHRAG, D. P. The snowball Earth hypothesis: Testing the limits of global change. **Terra Nova**, v. 14, n. 3, p. 129–155, 2002.
- HOFFMAN, P. F. *et al.* Snowball Earth climate dynamics and Cryogenian geology-geobiology. **Science Advances**, v. 3, n. 11, 2017.
- JACOBSEN, S. B.; KAUFMAN, A. J. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. **Chemical Geology**, v. 161, n. 1, p. 37-57, 1999.
- KAUFMAN, A. J.; JACOBSEN, S. B.; KNOLL, A. H. The Vendian record of Sr and C isotopic variations in seawater: Implications for tectonics and paleoclimate. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 120, n. 3–4, p. 409–430, 1993.
- KAUFMAN, A. J.; KNOLL, A. H. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. **Precambrian Research**, v. 73, n. 1-4, p. 27-49, 1995.
- KIRSCHVINK, J. L. Late Proterozoic Low-Latitude Global Glaciation: the Snowball Earth. In: The Proterozoic biosphere: a multidisciplinary study. **Cambridge University Press**, New York, pp. 51-52, 1992.
- NARBONNE, G. M. *et al.* Integrated chemostratigraphy and biostratigraphy of the Windermere Supergroup, northwestern Canada: Implications for Neoproterozoic correlations and the early evolution of animals. **Geological Society of America Bulletin**, v. 106, p. 1281-1292, 1994.
- PIACENTINI, T.; VASCONCELOS, P. M.; FARLEY, K. A. ⁴⁰Ar/³⁹Ar constraints on the age and thermal history of the Urucum Neoproterozoic banded iron-formation, Brazil. **Precambrian Research**, v. 228, p. 48–62, 2013.
- PIERREHUMBERT, R. T. *et al.* Climate of the neoproterozoic. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 39, p. 417-460, 2011.
- SCHIDLOWSKI, M.; EICHMANN, R.; JUNGE, C. E. Carbon isotope geochemistry of the Precambrian Lomagundi carbonate province, Rhodesia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 40, n. 4, p. 449–455, 1976.
- UREY, H. C. The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances. **Institute Of Nuclear Studies**, University of Chicago. p. 562-581, 1947.
- VOGEL, J. C. Fractionation of the Carbon Isotopes During Photosynthesis. 3a ed. **Academia de Ciências de Heidelberg**, Baden-Württemberg, Alemanha, 1980.