

0893612

ESTUDO DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE C e O EM CARBONATOS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS DE JUQUIÁ E DA CAVERNA SANTANA, VALE DO RIBEIRA (SP)

Arnaldo Alcover Neto ¹, Teodoro I. Ribeiro de Almeida ²,
Ivo Karmann ² e M. Cristina M. de Toledo ³

¹ Pós-Graduação, IG-USP,

² IG-USP

³ IG \ NUPEGEL-USP

Introdução

As composições isotópicas de carbono e oxigênio em carbonatos calcínicos e dolomíticos naturais têm sido extensivamente investigadas (Veizer 1983, Solomons & Mook 1986, Schwarcz 1986 e Deines 1989).

O objetivo deste trabalho é verificar o fracionamento isotópico ocorrido entre carbonatos primários (em calcário e em carbonatito) e seus carbonatos supérgenos associados, formados em condições climáticas regionais semelhantes, mas ambientes geológicos distintos. Os materiais estudados foram: a) calcitas magnesianas supérgenas desenvolvidas na base do perfil de intemperismo sobre a rocha carbonatítica dolomítica (beforsito) do complexo alcalino de Juquiá e b) calcitas supérgenas formadas em ambiente cárstico vadoso (espeleotemas da caverna Santana, Iporanga) em metacalcários calcínicos e dolomíticos. Ambas as áreas situam-se no Vale do rio Ribeira de Iguape (SP) e as calcitas que lá ocorrem diferenciam-se por apresentar, a primeira, feições de sucessivas dissoluções e reprecipitações (Alcover Neto & Toledo 1993), enquanto que a segunda mostrou ter sido formada numa seqüência contínua de precipitação (Barbieri 1993).

Quanto aos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ constantes na literatura para os materiais envolvidos neste estudo, pode-se destacar o que segue. Os carbonatos de carbonatitos, quando não alterados, refletirão as características isotópicas mantélicas, com valores entre 6 e 8,5 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$ e entre -5 e -8 ‰ para $\delta^{13}\text{C}$ (Taylor *et al.* 1967). Quando alterados por processos tardimagmáticos e/ou hidrotermais, serão, de maneira geral, enriquecidos em ^{13}C e ^{18}O . Este enriquecimento é maior ainda, principalmente no caso do oxigênio, quando ocorre participação de águas meteóricas (a baixa temperatura) nestes processos, com valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre 5,5 e 24,5 ‰ e $\delta^{13}\text{C}$ de -2 a -8 ‰ (Pineau *et al.* 1973 e Deines 1989).

A composição isotópica em ^{13}C e ^{18}O para os metacalcários anquimetamórficos estudados neste trabalho devem diferir pouco daquela da rocha sedimentar original (Faure 1986), esperando-se $\delta^{18}\text{O}$ em torno de 20‰ (Keith & Weber 1964) e 0,56‰ para $\delta^{13}\text{C}$ (Keith & Weber 1986, *apud* Faure 1986).

As composições isotópicas em ^{13}C e ^{18}O dos carbonatos supérgenos são influenciadas, em princípio, pelas concentrações em ^{13}C e ^{18}O das águas de superfície e da atmosfera do solo. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ são influenciados pelo conteúdo e pela origem do carbono inorgânico dissolvido (DIC) nas águas superficiais, e ainda pelo pH, pela pressão de CO_2 ($p\text{CO}_2$) do solo e, em menor grau, pelo conteúdo em ^{13}C da rocha subjacente (Deines *et al.* 1974). Segundo Cerling (1984), os valores de $\delta^{18}\text{O}$ em carbonatos supérgenos são fortemente influenciados pelos valores de $\delta^{18}\text{O}$ das águas meteóricas locais.

Resultados e discussão

Foram determinados os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ para três amostras de dolomita ígnea do carbonatito de Juquiá, 29 de calcitas supérgenas de seu manto de intemperismo e sete amostras de calcitas de espeleotemas da caverna Santana. Para os metacalcários da Formação Bairro da Serra, encaixantes da caverna Santana, foram utilizados os valores $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtidos por Frascá (1993). Águas superficiais das áreas (de percolação e de nascentes) também foram analisadas para $\delta^{18}\text{O}$ (20 amostras da caverna Santana e nove amostras de Juquiá).

As análises foram efetuadas nos laboratórios do CENA-USP, utilizando-se correções propostas por Friedman & O'Neil 1977. Os resultados estão expressos contra os padrões PDB (carbono) e VSMOW (oxigênio). Dados de $\delta^{18}\text{O}$ já publicados expressos em PDB foram convertidos segundo a equação proposta por Friedman & O'Neil (1977) ($\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} \times 1,03086 + 30,86$).

As águas superficiais das áreas estudadas apresentaram, para $\delta^{18}\text{O}$, valores médios de $5,02 \pm 0,38\%$ (caverna Santana) e de $5,14 \pm 0,19\%$ (Juquiá). Estes valores estão dentro do intervalo 4,0 a 6,0 previsto para a região (Yurtsever 1975).

A figura 1 mostra uma síntese de dados da literatura sobre as razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, bem como os valores encontrados neste trabalho para os materiais estudados, mostrando as tendências dos valores destas razões isotópicas para os diferentes materiais, e será usada para as discussões.

Os valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ ($-0,55 \pm 0,23\%$) e $\delta^{18}\text{O}$ ($13,89 \pm 0,03\%$) para a dolomita de Juquiá (figura 1, campo 5) são compatíveis com aqueles da literatura referente a carbonatitos em geral e da área estudada. Representam cristalizações em ambiente sub-vulcânico com ocorrência de processos de alteração tardimagmática/hidrotermal (Deines & Gold 1973, Pineau *et al.* 1973 e Deines 1989). Estes valores concordam com os dados de Girard *et al.* (1993) que estudaram as relações isotópicas do carbono e do oxigênio no grupo aniônico carbonato de apatitas primárias e secundárias de Juquiá e com aqueles de Castorina *et al.* (*in press*) para carbonatos do mesmo carbonatito.

Segundo Deines (1989), na evolução geral dos magmas carbonatíticos, há um enriquecimento simultâneo nos isótopos pesados (^{13}C e ^{18}O); ou seja, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ são diretamente proporcionais. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtidos por Castorina *et al.* (*in press*), por Girard *et al.* (1993), para as apatitas primárias, e por este trabalho (figura 1) são inversamente proporcionais, numa tendência incomum para os materiais carbonatíticos.

Estudos experimentais de Pineau *et al.* (1973), simulando cristalização de carbonatitos a 700°C , mostram uma mudança de inclinação nas tendências das retas de correlação entre $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ conforme a razão $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CO}_2]$ nos fluidos envolvidos; esta inclinação diminui de valores de $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CO}_2] = 2$ para valores de $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CO}_2] = 0,5$. As estimativas feitas por Castorina *et al.* (*in press*) para as temperaturas de cristalização do carbonatito de Juquiá (300 a 500°C ou de 400 a 800°C) permite a comparação da tendência de Juquiá com os estudos experimentais de Pineau *et al.* (1973). Assim, seria possível supor que os valores de $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CO}_2]$ nos fluidos envolvidos na cristalização do carbonatito de Juquiá teriam sido menores que $0,5$.

Para as amostras de dolomitas e de apatitas no carbonatito de Juquiá que apresentaram os menores valores de $\delta^{18}\text{O}$, portanto amostras representativas de menor retrabalhamento na evolução do carbonatito, há uma variação de até $1,7\%$ nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (figura 1). Esta variação pode ser atribuída a fracionamentos cristaloquímicos diferenciados entre as apatitas e as dolomitas estudadas e/ou à baixa razão $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CO}_2]$ na fase fluida existente durante a cristalização destes minerais. Kolodny & Kaplan (1970) encontraram valores diferenciados em $2,8\%$ em média, para $\delta^{13}\text{C}$, nestes mesmos minerais (dolomitas e apatitas) coexistentes em fosforitas sedimentares.

Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ em carbonatos continentais secundários mostram uma variação menor em relação à variação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$. Em geral, são encontrados valores entre 22 e 34% para $\delta^{18}\text{O}$ e entre -18 e $+3\%$ para $\delta^{13}\text{C}$ (O'Neil & Barnes 1971 e Talma & Netterberg 1984). Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ para carbonatos de solo dependem diretamente dos seus valores nas águas de superfície (Cerling 1984). Cálculos teóricos de $\delta^{18}\text{O}$ para calcitas precipitadas em condições superficiais à temperatura de 20°C e a partir de águas com $\delta^{18}\text{O}$ de -6% resultam em valores de $24,6\%$ (Bellanca & Neri 1993).

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados para as calcitas supérgenas de Juquiá (média de $-14,00 \pm 0,21\%$) são os mais empobrecidos em ^{13}C dentre os observados até então para os minerais supérgenos da área. Seus valores mais negativos que os encontrados por Girard *et al.* (1993) para o grupo aniônico carbonato de apatitas supérgenas, associados à não variação significativa entre seus valores de $\delta^{18}\text{O}$, podem ser explicados pela evolução mais dinâmica das calcitas no ambiente supérgeno. Esta dinâmica é caracterizada pela recorrência de processos de dissolução e precipitação (evidenciada na micromorfologia das amostras estudadas) que fracionam cada vez mais o carbono, com enriquecimento de ^{12}C na calcita.

Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ de Frascá (1993) para os metacalcários encaixantes da caverna Santana (figura 1, campo 8) enquadram-se na faixa típica encontrada por Veizer & Hoefs (1976) para carbonatos proterozóicos. Os valores médios de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ destas rochas são, respectivamente, $23,26 \pm 1,31\%$ e $0,68 \pm 0,23\%$ para calcita e $23,83 \pm 1,47\%$ e $0,80 \pm 0,25\%$ para dolomita, evidenciando uma pequena variação entre as composições isotópicas médias destes minerais.

As composições isotópicas de ^{13}C e ^{18}O em calcitas supérgenas de cavernas são influenciadas principalmente pelas condições de evaporação, escape de CO_2 da solução percolante original e seu regime de escoamento (Hendy 1971), além daquelas já explicitadas no caso de carbonatos supérgenos em geral. Uma das características das composições isotópicas de calcitas de espeleotemas é a grande dispersão nos valores de $\delta^{13}\text{C}$, acompanhados de uma pequena variação nos valores de $\delta^{18}\text{O}$, caracterizando a linha da calcita meteórica ("meteoric calcite line" de Lohmann 1985). As calcitas da caverna Santana alinham-se em torno do valor de $26,10 \pm 0,48\%$ de $\delta^{18}\text{O}$ acompanhado por uma variação de cerca de 5% em $\delta^{13}\text{C}$ ($-4,03$ a $-9,01\%$) definindo uma típica linha de calcita meteórica.

Comparando os valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos dois tipos de calcitas supérgenas estudadas (figura 1, campos 7 e 9), verifica-se que ambos apresentam aproximadamente o mesmo fracionamento isotópico médio em relação aos carbonatos da rocha original, por volta de 7 a $8,5\%$.

Para as calcitas supérgenas de Juquiá, a variação nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ é bem menor que para as calcitas da caverna Santana. Esta diferença pode ser atribuída aos seus diferentes processos de formação. As calcitas de Juquiá, retrabalhadas por sucessivas dissoluções e precipitações, tendem a homogeneizar suas relações isotópicas de carbono, fortemente influenciadas pela composição isotópica do CO_2 da atmosfera do solo e pelo Carbono

Inorgânico Dissolvido (DIC) nas águas percolantes. Por outro lado, as calcitas da caverna Santana, formadas numa seqüência contínua de precipitação (sem retrabalhamento notável), refletem uma alta variação no $\delta^{13}\text{C}$. Esta variação é compatível com seu ambiente de formação, onde há contrastantes regimes de percolação (vazão) das soluções geradoras, com diferentes taxas de evaporação e de escapes de CO_2 .

Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ das águas da caverna Santana mostram uma ligeira tendência de enriquecimento em ^{18}O em comparação àquelas de Juquiá. Conforme a correlação definida por Cerling (1984), seriam esperados valores de $\delta^{18}\text{O}$ ligeiramente menores para as calcitas de Juquiá, fato constatado nesta pesquisa.

Bibliografia

- Alcover Neto, A. & Toledo, M.C.M. de (1993), Rev. IG, 14(1):31-43.
 Barbieri, A. (1993), Diss. Mestr., IGUSP, 110p.
 Bellanca, A. & Neri, R. (1993), Geoderma, 59:263-277.
 Castorina, F. *et al.* (in press).
 Cerling, T.E. (1984), Earth and Plan. Sc. Letter, 71:229-240.
 Deines, P. & Gold, D.P. (1973), Geoch. Cosmoch. Acta, 37:1709-1733.
 Deines, P. *et al.* (1974), Geoch. Cosmoch. Acta, 38:1147-1164.
 Deines, P. (1989), in K. Bell, Unwin Hyman Ltd., London, 618p.
 Faure, G. (1986), John Wiley & Sons, 589p.
 Frascá, M.H.B. de O. (1992), Diss. Mestr., IGUSP, 168p.
 Friedman, I. & O'Neil, J.R. (1977), U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 440-KK.
 Girard, J.P. *et al.* (1993), Appl. Geochem., 8:617-632.
 Goyshv *et al.* (1981) Geochem. Int., 18: 85 - 99
 Hendy, C.H. (1971), Geoch. Cosmoch. Acta, 35:801-824.
 Kolodny, Y. & Kaplan, I.R. (1970), J. of Sedim. Petrol., 40(3):954-959.
 Lohmann, K. (1985), in James & Choquette eds., Springer-Verlag, 416p.
 O'Neil, J.R. & Barnes, I. (1971), Geoch. Cosmoch. Acta, 35:687-697.
 Pineau, F. *et al.* (1973), Geochim. et Cosmochim. Acta, 37: 2363-2377.
 Schwarcz, H.P. (1986), in Fritz & Fontes eds., Elsevier, 557p.
 Solomons & Mook (1986), in Fritz & Fontes eds., Elsevier, 557p.
 Talma, A.S. & Netterberg, F. (1983), in Wilson ed., Geol. Soc. London.
 Taylor, H.P. *et al.* (1967), Geoch. Cosmoch. Acta, 31:407-430.
 Veizer, J. (1983), Rev. Mineral., 11:265-300.
 Veizer, J. & Hoefs, J. (1976), Geoch. Cosmoch. Acta, 40:1387-1395.
 Yurtsever, (1975), Rept. Sect. Isotope Hydrol., IAEA, 40p.

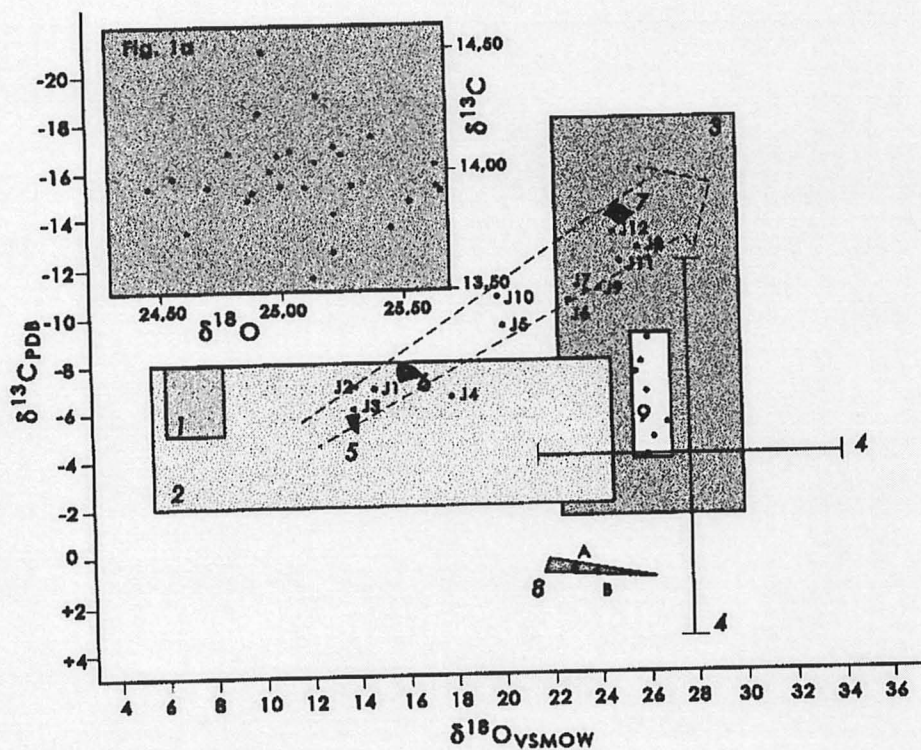


FIGURA 1- Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ para carbonatos de várias origens. **1-** Carbonatitos primários (Taylor *et al.* 1967); **2-** Carbonatitos em geral (Deines 1989); **3-** Carbonatos supérgenos (O'Neil & Barnes 1971); **4-** Carbonatos supérgenos (Talma & Netterberg 1983); **5-** Dolomitas primárias de Juquiá (este trabalho); **6-** Calcitas e dolomitas de Juquiá (Castorina *et al.* in press); **7-** Calcitas secundárias de Juquiá (este trabalho); **8-** Calcários da Formação Bairro da Serra, **A**= média para calcitas, **B**= média para dolomitas (Frasca 1992); **9-** Calcitas supérgenas da caverna Santana (este trabalho); **J1 a J12-** Apatitas de Juquiá (Girard *et al.* 1993). **Fig. 1a-** Detalhamento do campo 7.