

## Correlação geoquímica de tonsteins e bentonitas do Permiano da Bacia do Paraná com eventos vulcânicos da Cordilheira Andina

Norberto DANI<sup>1</sup>, Milton L. L. FORMOSO<sup>2</sup>, Luiz Delfino ALBARNAZ<sup>3</sup>, Marcus V. D. REMUS<sup>4</sup>, Margarete Wagner SIMAS<sup>5</sup>, Nelson A. LISBOA<sup>6</sup>, Luiz Gustavo RASERA<sup>7</sup>, Gabriel Kolbe TEIXEIRA<sup>8</sup>, Ana Paula de Oliveira DANI<sup>9</sup>, Thamy Lara de SOUZA<sup>10</sup>

1- Instituto de Geociências (IGEO) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – [norberto.dani@ufrgs.br](mailto:norberto.dani@ufrgs.br); 2 - IGEO-UFRGS – [milton.formoso@ufrgs.br](mailto:milton.formoso@ufrgs.br); 3- UNIPAMPA - [delfino.albarnaz@gmail.com](mailto:delfino.albarnaz@gmail.com); 4 - IGEO-UFRGS – [marcus.remus@ufrgs.br](mailto:marcus.remus@ufrgs.br); 5- CPRM-SUREG-Belem – [margaws@terra.com.br](mailto:margaws@terra.com.br); 6- IGEO-UFRGS – [nelsonlisboa@hotmail.com](mailto:nelsonlisboa@hotmail.com); 7- IGEO-UFRGS – [lgrasera@gmail.com](mailto:lgrasera@gmail.com); 8- IGEO-UFRGS – [gabrielkolbe@gmail.com](mailto:gabrielkolbe@gmail.com); 9- IGEO-UFRGS – [ana.oliveiradani@gmail.com](mailto:ana.oliveiradani@gmail.com); 10 - GEO-UFRGS – [thamy.lara@yahoo.com.br](mailto:thamy.lara@yahoo.com.br)

### Resumo

Novas idades obtidas com zircões extraídos de camadas de bentonitas e de tonsteins no SW do Rio Grande do Sul e de amostras de rocha da provável área fonte (o cinturão vulcânico Choiyoi do Paleozóico Superior, W-NW da Argentina) abriu a possibilidade de uma investigação detalhada no campo da correlação geoquímica e da proveniência. As camadas de argilitos são o produto da deposição de tefras durante o Permiano, inseridas em sequências de rochas sedimentares da Bacia do Paraná, particularmente nas formações Rio do Rasto e Rio Bonito, que posteriormente foram transformadas em caolinita (tonsteins) ou Ca-montmorillonita (bentonita). Os tonsteins formam camadas pouco espessas dentro da sequência de carvões da Formação Rio Bonito e estão geneticamente relacionados com a alteração de cinzas vulcânicas em condições parálicas (baixo nível de oxidação e pH ácido) favorável para a mobilidade química dos elementos. Em contraste, as cinzas vulcânicas que evoluíram para bentonitas foram depositadas em ambiente árido (baixa taxa de intemperismo químico e pH básico a neutro) com condições favoráveis para preservar a composição original da cinza. Utilizando os elementos químicos com baixa mobilidade no ambiente de alteração superficial e em processos diagenéticos (ETR, Ti, Nb, Th e especialmente Zr) observa-se uma relação de similaridade entre os argilitos e as rochas vulcânicas de mesma idade do vulcanismo Choiyoi, reforçando as evidências da origem vulcânica da bentonita e dos tonsteins. A integração dos dados permite reforçar as afinidades entre rochas que hoje se encontram separadas por mais de mil quilômetros cogitando-se na existência de duas erupções vulcânicas do tipo “gigantes” no sudoeste do Gondwana durante o Permiano Superior. Entre estes eventos, tem-se o “Água de Los Burros” (~265Ma), cujo material ejetado durante a erupção se constituiu no possível material fonte da bentonita e o evento “Choiyoi Inferior” (~281Ma), provável fonte primária dos tonsteins.

**Palavras-chave:** bentonita, tonstein, proveniências, geoquímica, argilito, Bacia do Paraná

### Abstract

New zircon ages of claystone beds in bentonites and tonsteins from SW of Rio Grande do Sul and their probable counterpart (the Late Palaeozoic Choiyoi Volcanic Belt, W-NW of Argentine) allow to investigate the possibility of a detailed geochemical and provenance correlation. The claystone are considered the result of Permian tephrae totally transformed to kaolinite (tonsteins) or Ca-montmorillonite (bentonite) occurring inside sedimentary rocks of Parana Basin, particularly Rio do Rasto and Rio Bonito Formation. Tonsteins are found as thin layers inside coal-bearing Rio Bonito Formation and were formed by volcanic ash alteration in paralic environment (low oxidation level and acid pH) favorable to chemical mobility of elements. In contrast, the volcanic ash that evolved to bentonite was deposited in arid environment (low rates of chemical weathering and neutral to basic pH) with favorable condition to preserve the original ash composition. Using chemical elements of low mobility in surficial alteration and diagenesis processes (REE, Ti, Nb, Th and specially Zr) it was possible to observe similar trends and reinforce the evidences of bentonite and tonstein volcanic provenance. The integration of data makes possible not only to find a link among rocks that today are separated by more than one thousand kilometers but to propose the existence of two giant volcanic eruptions in the Late Permian of the SW of Gondwana associated to “Água de Los Burros” event (~265Ma) supposed to be the source of bentonite and to Lower Choiyoi event (~281Ma) the probable source of tonsteins.

**Keywords:** bentonite, tonstein, provenance, geochemistry, claystone, Parana Basin



## 1- Introdução:

No Permiano da Bacia do Paraná, na porção sudoeste do estado do Rio Grande do Sul, ocorrem delgadas camadas de argilitos dentro das sequências que compõem a Formação Rio do Rasto e dos folhelhos carbonosos da Formação Rio Bonito. O contraste existente em termos de propriedades como cor, composição, distribuição e textura com o pacote de rochas em que estão inseridos têm motivado estudos que tradicionalmente sugerem uma origem vulcânica sincrônica com a sedimentação das camadas, classificando-as como tonstein quando associado com os carvões da Formação Rio Bonito e bentonita quando associada a folhelhos da Formação Rio do Rasto (Formoso et al, 1999; Calarge et al 2006). Geneticamente, a hipótese mais aceita para estes estratos é uma origem a partir da queda de cinzas vulcânicas em eventos dentro do Permiano, em especial a partir da Cordilheira Frontal Argentina, particularmente o vulcanismo Choiyoi (Ramos et al. 1986, Coutinho et al. 2005). O reconhecimento dessa origem tem sido um tema controverso no cenário geológico do sul do Brasil, dificultado pela extensa transformação desses materiais em argilominerais do grupo da caolinita nos tonsteins ou em Ca-esmectitas nas bentonitas. As modificações impostas pelo ambiente de deposição e por transformações diagenéticas dificultam o uso de técnicas normais de estudo como a petrografia e a mineralogia, sendo que neste cenário adverso, a análise geoquímica de amostras representativas, centrado no estudo do comportamento dos elementos traços, especialmente os de baixa mobilidade em ambientes superficiais e de isótopos são importantes para determinar a possível proveniência das cinzas vulcânicas, complementando as evidências genéticas existentes. Em adição aos estudos de detalhamento mineralógico e de datação dos argilitos, o elemento motivador deste trabalho é discutir aspectos de correlação das rochas com o vulcanismo Choiyoi dentro de uma abordagem envolvendo a composição química.

## 2- Materiais e Métodos

Amostras de tonsteins da Mina de Candiota (RS) e de bentonitas na região de Aceguá (RS) foram analisadas com o objetivo de determinar o conteúdo dos elementos maiores, menores e terras raras por técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), espectrometria de emissão (ICP-AS) e espectrometria de massa (ICP-MS). Materiais de referência dos diversos eventos do vulcanismo Choiyoi foram retirados a partir de dados publicados por Kleiman & Japas (2009).

## 3- Resultados e conclusões

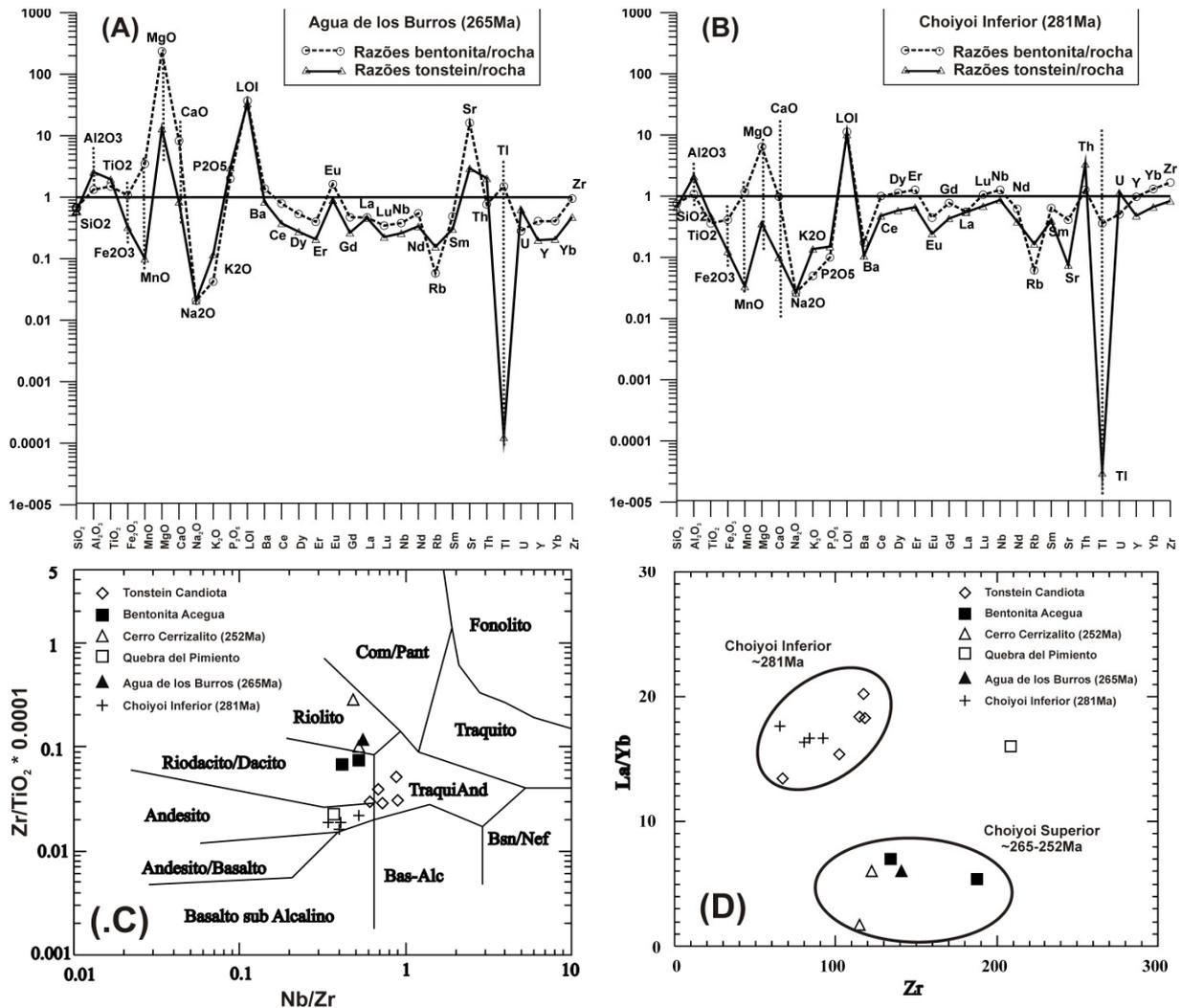
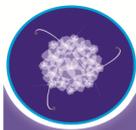
Datações absolutas do zircão nos produtos efusivos dos principais eventos do vulcanismo Choiyoi, quando comparados com idades similares de zircões euédricos separados do tonstein e das bentonitas, permite correlacionar os eventos do Choiyoi denominado de “Choiyoi Inferior”, com idade de 281 Ma como sendo o precursor dos tonsteins da Formação Rio Bonito (Mina Candiota) e o evento “Aguas de Los Burros”, com idade de 265 Ma como sendo o correspondente da bentonita encontrada na Formação Rio do Rasto. Os tonsteins representariam transformações de cinzas vulcânicas depositadas em ambiente parálico transicional entre o marinho e o continental (Holz et al., 2006) e fortemente redutor, com capacidade de preservar a matéria orgânica, que com o soterramento evoluíram para camadas de carvões. As bentonitas são o produto da transformação das cinzas vulcânicas num ambiente continental e com tendência à aridez. Estas duas condições ambientais, separadas no tempo, devem ser consideradas para o entendimento das diferenças no comportamento geoquímico dos elementos encontrados nestas duas sequências. Entre os elementos químicos que apresentam uma baixa mobilidade no ambiente supergênico e diagenético, destacam-se o Zr, Ti, Hf, Nb, Sc, Th, Ta e as terras raras (REE). Inicialmente, utilizou-se como elemento de referência o zircônio devido ao comportamento de baixa mobilidade deste em grande parte dos processos superficiais, principalmente quando se considera a estrutura estável do mineral zircão. É evidente o comportamento do Zr como um elemento residual de referência e a visualização desta propriedade é verificada quando as análises de bentonita e tonsteins são



normalizadas em relação à composição das rochas representativas geocronologicamente do vulcanismo Choiyoi. Na Fig. 1A, em que a normalização é feita em relação ao evento “Água de Los Burros” (265 Ma), observa-se a coincidência do teor de Zr da bentonita com a linha de igual teor, discordando nesse aspecto o tonstein. Na Fig. 1B, a justaposição do Zr ocorre somente com o tonstein, discordando na bentonita, mostrando a similaridade do tonstein com o evento “Choiyoi Inferior” (281 Ma). A análise dos dados (Fig. 1A) também permite destacar a relativa manutenção do  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e o significativo aumento do CaO e MgO, reflexo do ambiente árido, que favoreceu inclusive a neoformação de Ca-esmectita na bentonita. Outra consequência seria o caráter alóctono para o acréscimo de CaO e MgO na bentonita. No tonstein, o ambiente com matéria orgânica (ácido) e redutor propiciou a acentuada mobilidade do  $\text{Fe}^{2+}$ , com manutenção da  $\text{SiO}_2$  e do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , favorecendo a neoformação da caolinita. Geoquimicamente, a seção superior do vulcanismo Choiyoi (correlacionável com a bentonita) é empobrecida em Ba, P e Ti e enriquecida em Th, U, Nb e Y em relação à seção inferior do vulcanismo (Kleiman & Japas, 2009). O ambiente de formação da bentonita, preserva quase totalmente, as características geoquímicas constatadas no vulcanismo de origem, sendo notável para os elementos Sr, Ba, Th e Ti reforçando as evidências da sua proveniência a partir de cinzas vulcânicas do evento “Água de Los Burros” (265 Ma). Estas mesmas correlações com o vulcanismo de origem é dificultada nos tonsteins devido a complicações do ambiente redutor e ácido. A seção inferior do vulcanismo Choiyoi é predominante andesítica enquanto a seção superior é riolítica. Na Fig. 1C, observa-se novamente a manutenção desta propriedade em relação as bentonitas e tonsteins analisados, que se agrupam em campos distintos. Estudos envolvendo a distribuição das terras raras (REE) aplicam-se diretamente na estimativa da composição das cinzas vulcânicas. A menor mobilidade dos REE é observada nas figuras 1A e 1B. A razão La/Yb (Fig. 1D) se relaciona diretamente com a razão do somatório das REE leves ( $\Sigma\text{LREE}$ ) com as terras raras pesadas ( $\Sigma\text{HREE}$ ), sendo que razões mais elevadas nos tonsteins (intervalo entre 15 e 22) mostram a natureza mais andesítica do material originário do tonstein em relação ao da bentonita (razão La/Yb entre 3 e 8). Adicionalmente as razões encontradas nas amostras de bentonitas e de tonsteins se agrupam em campos com razões similares às encontradas no material vulcânico de origem. A análise sugerida permite estabelecer uma forte correlação geoquímica entre os produtos vulcânicos de idade similar identificados nas formações Rio Bonito e Rio do Rasto com seus prováveis materiais de origem (Vulcanismo Choiyoi).

## Referencias

- Calarge, L.M., Meunier, A., Lanson, B. and Formoso, M.L.L., 2006. Chemical signature of two Permian volcanic ash deposits within a bentonite bed from Melo, Uruguay. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 78(3).
- Coutinho, J.M.V. and Hachiro, J., 2005. Distribution, mineralogy, petrography, provenance and significance of Permian Ash-Carrying Deposits in the Paraná Basin. *Revista do Instituto de Geociências - USP*, 5(1): 29-39.
- Formoso, M.L.L. et al., 2000. Occurrences of bentonites in southern South America. *Proceedings of the 1st latin american clay conference*, 1: 369-384.
- Holz, M., Küchle, J., Philipp, R.P., Bischoff, A.P. and Arima, N., 2006. Hierarchy of tectonic control on stratigraphic signatures: base-level changes during the Early Permian in the Paraná Basin, southernmost Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 22: 185-204.
- Kleiman, L.E. and Japas, M.S., 2009. The Choiyoi volcanic province at 34°S–36°S (San Rafael, Mendoza, Argentina): Implications for the Late Palaeozoic evolution of the southwestern margin of Gondwana. *Tectonophysics*, 473: 283-299.
- Ramos, V.A.; Jordan, T.E.; Allmendinger, R.W.; Mpodozis, C.; Kay, J.M.; Cortes, J.M.; Palma, M. 1986. Paleozoic terranes of the central Argentine-Chilean Andes. *Tectonics*, 5(6):855-880.



**Fig. 1A** – Diagrama das mobilidades relativas dos elementos químicos analisados na bentonita e no tonstein normalizado em relação ao evento Agua de Los Burros (265Ma). Notar o ajustamento do teor de Zr com a curva da bentonita. **1B** - Diagrama das mobilidades relativas dos elementos químicos analisados na bentonita e no tonstein normalizado em relação ao evento Choiyoi Inferior (281Ma). Notar o ajustamento do teor de Zr com a curva do tonstein. **1C**- Diagrama de Winchester & Floyd que correlaciona os tonsteins e bentonitas com o tipo de vulcanismo da área fonte. **1D**- Diagrama da razão La/Yb e Zr mostrando o agrupamento entre a bentonita e o tonstein com a rocha fonte.