

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Geologia

**ANÁLISE DE FÁCIES SEDIMENTARES E QUIMIOESTRATIGRAFIA DA
FORMAÇÃO IRATI, GRUPO PASSA DOIS, NO ESTADO DE SÃO PAULO**

Velda Fraga Farah Barros do Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Lucas Veríssimo Warren

Rio Claro-SP

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro (SP)

VELDA FRAGA FARAH BARROS DO NASCIMENTO

**ANÁLISE DE FÁCIES SEDIMENTARES E QUIMIOESTRATIGRAFIA
DA FORMAÇÃO IRATI, GRUPO PASSA DOIS, NO ESTADO DE SÃO
PAULO**

Orientador: Prof. Dr. Lucas Veríssimo Warren

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Campus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Rio Claro-SP

2023

N244a

Nascimento, Velda Fraga Farah Barros do

Análise de fácies sedimentares e quimioestratigrafia da Formação Irati, Grupo Passa Dois, no Estado de São Paulo / Velda Fraga Farah Barros do Nascimento. -- Rio Claro, 2023

57 f. : il., tabs., fotos, mapas

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Geologia) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Prof. Dr. Lucas Veríssimo Warren

1. Sedimentologia. 2. Permiano. 3. Geoquímica isotópica. 4. Rampas carbonáticas mistas. I. Título.

VELDA FRAGA FARAH BARROS DO NASCIMENTO

ANÁLISE DE FÁCIES SEDIMENTARES E QUIMIOESTRATIGRAFIA
DA FORMAÇÃO IRATI, GRUPO PASSA DOIS, NO ESTADO DE SÃO
PAULO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Campus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Lucas Veríssimo Warren (orientador)

Prof. Dr. Sergio Caetano Filho

MSc. Gabriel Correa Antunes

Rio Claro, 04 de dezembro de 2023.

Velda F Fraga B do Nascimento

Assinatura do(a) aluno(a)



Assinatura do(a) orientador(a)

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar ao apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis – PRH-41/ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula P, D & I da Resolução ANP nº 50/2015; ao LAMIR, pela parceria nas análises geoquímicas, e à UNESPetro, pela estrutura e suporte concedido a este trabalho.

Ao meu professor e orientador, Lucas Warren, meu agradecimento por toda ajuda, conversas, conselhos e conhecimentos compartilhados ao longo da minha graduação. Foi em suas aulas, aprendendo desde algo pequeno como a história de um grão de areia em Sedimentologia, até algo grandioso, como a complexidade geológica do Brasil, que eu pude enxergar ainda mais a beleza da Geologia.

À minha família, todo meu carinho por sempre torcerem por minhas conquistas e acreditarem em mim. Em especial, às minhas maiores referências de amor e dedicação, minha mãe Ludmila e minha avó Célia Maria, pois nada disso seria possível sem vocês. Muito obrigada pelo apoio incondicional e por terem feito tudo por mim, desde sempre.

Além disso, o meu carinho também é dedicado aos meus melhores amigos dessa longa jornada, Rafaela e Thomás. Nunca imaginei viver tantos momentos incríveis nesses anos de graduação. São tantas histórias e risadas. Absolutamente nada disso teria sido o mesmo sem vocês. Também agradeço ao meu querido amigo Thales Henrique, por toda sabedoria e suporte oferecido a este trabalho. E mais do que isto, por ter sido meu companheiro de todas as horas no melhor e pior dos meus últimos meses em Rio Claro.

Aos meus professores, minha admiração e gratidão por terem transmitido através de seus conhecimentos, em aula e em campo, grande parte da base para traçar meu caminho como geóloga. Muitos deles, com um dom inerente à profissão, são exemplos do que quero ser como profissional. Por fim, meu agradecimento à UNESP por toda estrutura e qualidade de ensino. Me despeço desse lugar com orgulho e grande saudade.

RESUMO

A Formação Irati é uma unidade permiana do Grupo Passa Dois conhecida como a mais prolífica unidade geradora de hidrocarbonetos da Bacia do Paraná. Formada pela sucessão siliciclástica-carbonática dos membros Taquaral e Assistência, essa unidade apresenta escassez de estudos sedimentológicos e quimioestratigráficos focados na análise de fácies sedimentares e geoquímica isotópica. Desta forma, são inúmeras as dúvidas quanto ao ambiente deposicional em que a unidade se formou, bem como à paleoprodutividade, paleotemperatura, paleobatimetria e paleosalinidade vigentes durante a sua deposição. Diante desta problemática, o presente trabalho buscou caracterizar o paleoambiente deposicional da Formação Irati no Estado de São Paulo a partir da análise de fácies e microfácies de duas seções colunares obtidas em afloramentos da região de Rio Claro-SP. Ademais, foram realizadas análises de isótopos de C e O em 16 amostras de carbonatos. Os dados obtidos revelaram valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre -4,63 e -7,92‰ e de $\delta^{13}\text{C}$ entre -0,29 e +16,33‰ (PDB). Tais valores de $\delta^{13}\text{C}$ extremamente positivos são considerados bastante incomuns, de forma que a investigação dos possíveis fatores que levaram a valores tão positivos permitiu associá-los a carbonatos de zonas metanogênicas, resultantes da combinação de aspectos paleogeográficos e paleoambientais. Afetada pela colisão entre a Placa Patagônica e a margem sul de Gondwana durante o Guadalupiano, a Bacia do Paraná teria passado por um progressivo encerramento, o que restringiu sua conexão com o oceano Panthalassa e abrigou um mar cada vez mais restrito em seu interior. Neste grande corpo de água intracontinental, desenvolveu-se um ambiente raso e redutor, de águas depletadas em sulfato, em um clima possivelmente árido. As condições de intensa metanogênese teriam resultado em carbono inorgânico dissolvido (CID) enriquecido em ^{13}C . A tendência negativa observada na curva de $\delta^{18}\text{O}$ sugere precipitação de carbonatos em um ambiente com aumento progressivo de salinidade, reforçando o incremento da taxa de evaporação em condições mais áridas. Considera-se, portanto, que a Formação Irati tenha se depositado em uma rampa carbonática mista em condições de *foreshore* e *shoreface*, em ambiente de pronunciada anoxia e elevada salinidade sob influência de metanogênese.

Palavras-chave: Formação Irati; Permiano; Geoquímica isotópica; Rampa carbonática mista; Metanogênese.

ABSTRACT

The Irati Formation is a Permian unit of the Passa Dois Group known as the most prolific hydrocarbon-generating unit in the Paraná Basin. Formed by the siliciclastic-carbonate succession of the Taquaral and Assistência members, this unit lacks sedimentological and chemostratigraphic studies focused on analyzing sedimentary facies and isotopic geochemistry. Thus, there are countless doubts as to the depositional environment in which the unit was formed, as well as the paleoproductivity, paleotemperature, paleobathymetry and paleosalinity in force during its deposition. In view of this problem, this study sought to characterize the depositional paleoenvironment of the Irati Formation in the state of São Paulo by analyzing the facies and microfacies of two columnar sections obtained from outcrops in the Rio Claro-SP region. Furthermore, C and O isotope analyses was performed on 16 carbonate samples. The data obtained revealed $\delta^{18}\text{O}$ values between -4,63 and -7,92‰ and $\delta^{13}\text{C}$ values between -0,29 and +16,33‰ (PDB). Such extremely positive $\delta^{13}\text{C}$ values are considered quite unusual, so investigating the possible factors that led to such positive values allowed them to be associated with carbonates from methanogenic zones, resulting from a combination of paleogeographic and paleoenvironmental aspects. Affected by the collision between the Patagonian Plate and the southern margin of Gondwana during the Guadalupian, the Paraná Basin would have undergone a progressive closure, which restricted its connection with the Panthalassa Ocean and sheltered an increasingly restricted sea in its interior. In this large intracontinental body of water, a shallow, reducing environment of sulphate-depleted waters developed in a possibly arid climate. The conditions of intense methanogenesis would have resulted in dissolved inorganic carbon (DIC) enriched in ^{13}C . The negative trend observed in the $\delta^{18}\text{O}$ curve suggests carbonate precipitation in an environment with a progressive increase in salinity, reinforcing the increase in the evaporation rate in more arid conditions. The Irati Formation is therefore thought to have been deposited on a mixed carbonate ramp in foreshore and shoreface conditions, in an environment of pronounced anoxia and high salinity under the influence of methanogenesis.

Keywords: Irati Formation; Permian; Isotopic geochemistry; Mixed carbonate ramp; Methanogenesis.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	p. 11
2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA.....	p. 12
3. LOCALIZAÇÃO E ACESSO À ÁREA DE ESTUDO.....	p. 12
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	p. 14
4.1. Levantamento bibliográfico.....	p. 14
4.2. Trabalhos de campo.....	p. 14
4.3. Análise de fácies e descrição de microfácies sedimentares.....	p. 16
4.4. Análise de isótopos estáveis de C e O.....	p. 16
5. CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL.....	p. 17
5.1. Bacia do Paraná.....	p. 17
5.2. Bacia do Paraná no Estado de São Paulo.....	p. 19
5.3. Aspectos geológicos da Formação Irati.....	p. 19
5.4. Contexto deposicional e interpretações paleoambientais da Formação Irati.....	p. 21
6. QUIMIOESTRATIGRAFIA ISOTÓPICA E OS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E OXIGÊNIO.....	p. 23
6.1. Químioestratigrafia isotópica.....	p. 23
6.2. Isótopos estáveis de carbono.....	p. 23
6.3. Isótopos estáveis de oxigênio.....	p. 25
7. CURVAS ISOTÓPICAS GLOBAIS DE CARBONO E OXIGÊNIO DURANTE O PERMIANO.....	p. 27
8. DADOS GEOQUÍMICOS E ISOTÓPICOS DA FORMAÇÃO IRATI.....	p. 28
9. RESULTADOS.....	p. 30
9.1. Fácies sedimentares da Formação Irati na área de estudo.....	p. 30

9.2. Análise de microfácies sedimentares.....	p. 39
9.3. Análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtidas na seção do Parque Geológico de Assistência.....	p. 41
10. DISCUSSÃO.....	p. 43
10.1. Avaliação dos sinais isotópicos de C e O.....	p. 43
10.2. Significado paleoambiental de sinais isotópicos de C não convencionais.....	p. 44
10.3. Reconstrução paleoambiental da Formação Irati.....	p. 47
11. CONCLUSÕES.....	p. 50
12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	p. 52

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Mapa do município de Rio Claro (SP) com a localização dos afloramentos..... p. 13
- Figura 2:** A – Afloramento visitado na pedreira Partecal Partezani Calcário, em Rio Claro (SP); B e C – Afloramento do Parque Geológico de Assistência, em Assistência (SP)..... p. 15
- Figura 3:** Bacia do Paraná e as Supersequências de Milani (1997). Retirado de Milani (1997) e modificado de Holz *et al.* (2010)..... p. 18
- Figura 4:** Carta estratigráfica da Sequência Gondwana I, permo-carbonífero da Bacia do Paraná, com destaque em vermelho para a Fm. Irati. Retirado de Holz *et al.* (2010)..... p. 22
- Figura 5:** Valores médios, em PDB, de $\delta^{13}\text{C}$ na natureza. Retirada de Rodrigues & Fauth (2013)..... p. 25
- Figura 6:** Fracionamento do ^{18}O durante um período não glacial. Retirada de Rodrigues & Fauth (2013)..... p. 26
- Figura 7:** Curvas isotópicas esquemáticas dos isótopos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, representando as tendências geoquímicas durante o Permiano. A curva do carbono é composta por dois segmentos: o primeiro, descrito por Buggisch *et al.* (2011), retrata o comportamento durante o Carbonífero Superior ao Capitaniano, com base na sucessão de carbonatos basiniais do sul da China; e o segundo, de Shen *et al.* (2010), que descreve o comportamento do final do Capitaniano ao início do Triássico com base em seções do sul da China. A curva isotópica do oxigênio elaborada por Korte *et al.* (2008) demonstra que as amplas mudanças globais para valores altos de $\delta^{18}\text{O}$ em carbonatos são atribuídas a águas marinhas mais frias ou episódios glaciais. Modificado de Henderson *et al.* (2012)..... p. 28
- Figura 8:** Seções colunares (1:50) da Formação Irati adquiridas na pedreira Partecal Partezani Calcários e no Parque Geológico de Assistência, município de Rio Claro-SP..... p. 31
- Figura 9:** A – Camadas de *grainstone* maciço intercaladas com camadas de folhelho, em afloramento da seção 1; B – Amostra PA-1 de *grainstone* maciço recristalizado; C – *Grainstone* maciço com cavidades preenchidas por calcita espática (amostra PA-5); D – *Grainstone* com laminação plano paralela (amostra PA-4); E – Microbialito laminado com crenulação (amostra PA-2); F – Amostra GP-2 de microbialito com camadas crenuladas..... p. 33
- Figura 10:** Camadas de dolomito intercaladas com lâminas de *chert* (linhas azuis pontilhadas) no afloramento da seção 2..... p. 34

Figura 11 A – Restos de mesossaurídeo; B – Bloco de camada brechada contendo fragmentos semiarredondados de carbonato; C – Clastos achatados parcialmente encaixados (*platy clasts*); D – Tronco fossilizado em meio à camada com ossos de mesossaurídeos..... p. 35

Figura 12: A – *Peloid grainstone* micritizado (lâmina PA-1) ; B – Grãos peloidais maiores concentrados e intercalados com grãos menores (lâmina GP-1); C – Carbonato com piritas cúbicas e framboidais (lâmina PA-6); D e E – Concreções carbonáticas com núcleos de cimento silicoso e de carbonato oxidado (lâmina PA-6); F – Laminações crenuladas em *peloid grainstone* microbial (lâmina PA-2); G – Peloides concentrados na laminação horizontal (lâmina PA-3); H – Microestrutura do tipo *loop bedding* identificada na lâmina PA-3..... p. 40

Figura 13 Curvas de variação das razões isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ para a seção colunar do Parque Geológico de Assistência..... p. 43

Figura 14: Gráfico das razões isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ e o coeficiente de determinação (R^2)..... p. 44

Figura 15: (a) Reconstrução paleogeográfica representando a conectividade das bacias do Paraná, Karoo e Huab no sudoeste do Gondwana; (b) Detalhe das regiões rasas e profundas do mar Irati-Whitehil. Modificado de Martins *et al.* (2020)..... p. 49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados isotópicos preexistentes das rochas da Formação Irati.....	p. 30
Tabela 2: Fácies sedimentares definidas para a Formação Irati.....	p. 37
Tabela 3: Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtidos para as amostras da seção colunar do Parque Geológico de Assistência.....	p. 41

1. INTRODUÇÃO

A reconstrução de sistemas deposicionais é fundamental para a compreensão das dinâmicas locais e globais do meio físico que afetaram um determinado ambiente. Ademais, a reconstituição em detalhe de sistemas deposicionais possibilita contribuir na construção de modelos que podem ser usados na caracterização de rochas geradoras e reservatório de hidrocarbonetos (Rodrigues & Fauth, 2013).

A Formação Irati, considerada a mais prolífica unidade geradora de hidrocarbonetos da Bacia do Paraná, é uma das unidades permianas que integra o Grupo Passa Dois. Subdividida em Membro Taquaral (inferior) e Membro Assistência (superior), a Formação Irati apresenta uma sucessão de fácies carbonáticas intercaladas a fácies siliciclásticas. Depositada durante o registro sedimentar da Supersequência Gondwana I (Milani, 1997), essa unidade corresponderia ao ápice do evento transgressivo que afetou a sequência permo-carbonífera da Bacia do Paraná (Schneider *et al.*, 1974).

Seu conjunto de fácies reflete condições paleoambientais que expressam, de maneira geral, eventos de deposição em ambiente plataformaraso de águas calmas e redutoras (Amaral, 1971), no qual sedimentos finos em suspensão teriam se depositado lentamente, sendo pontualmente intercalados pela deposição de camadas de sedimentos carbonáticos (Hachiro, 1991). Entretanto, a Formação Irati ainda não possui um modelo paleoambiental deposicional definitivo, restando uma série de dúvidas quanto à sua real extensão em área, paleobatimetria deposicional e geoquímica das águas durante sua sedimentação.

Diante disto, um dos fatores complicadores são os escassos estudos focados na análise de fácies sedimentares utilizando geoquímica isotópica, aplicada principalmente às sucessões carbonáticas da Formação Irati, considerada a unidade detentora dos maiores valores de carbono orgânico preservados na Bacia do Paraná (Zálan *et al.*, 1990). A aplicação da geoquímica utilizando isótopos estáveis de carbono e oxigênio, e a interpretação das curvas geradas a partir dos valores de suas razões isotópicas, podem ser importantes ferramentas em reconstruções paleoambientais, fornecendo dados referentes às condições vigentes durante a deposição de uma dada unidade.

Deste modo, considerando a carência de estudos de descrição de fácies e microfácies sedimentares, bem como a escassez de dados isotópicos de carbono e oxigênio para a Formação Irati, propõe-se neste trabalho a aplicação desta metodologia a fim de refinar o modelo

deposicional da unidade no contexto paleogeográfico do confinamento do mar interior que recobria grande parte de SW Gondwana durante o Permiano.

2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

O presente Trabalho de Conclusão de Curso tem como objetivo principal obter e interpretar dados sedimentológicos e geoquímicos inéditos, buscando o entendimento e refinamento dos parâmetros paleoambientais atuantes durante a deposição da Formação Irati, Grupo Passa Dois, no Estado de São Paulo. Deste modo, propõe-se neste trabalho o estudo das fácies e microfácies sedimentares desta unidade, através da aquisição de seções colunares na escala 1:50 e do uso da petrografia microscópica de carbonatos e litotipos siliciclásticos, bem como a aferição em detalhe dos sinais de isótopos estáveis de carbono e oxigênio.

Após a aquisição dos dados, foi elaborada uma curva de variação das razões isotópicas desses elementos para a seção estudada. Desta forma, a partir da análise dos dados obtidos, pretende-se compor um quadro quimioestratigráfico adequado para a Formação Irati, reconstruindo o cenário paleoambiental e deposicional para essa unidade no contexto da sedimentação permiana da Bacia do Paraná. A inédita aquisição de um arcabouço estratigráfico sólido, aliada a curvas de variação isotópica e análise de fácies sedimentares, possibilitaram reconstruir o ambiente de sedimentação da Formação Irati com detalhamento ainda não alcançado por estudos preexistentes, o que permitirá preencher importantes lacunas referentes aos aspectos sedimentares, estratigráficos e isotópicos da Formação Irati.

Através de uma abordagem integradora, questionamentos concernentes às condições deposicionais vigentes, caráter local ou global das assinaturas isotópicas e paleobatimetria da unidade serão tentativamente respondidos. Com este estudo, espera-se ainda determinar precisamente as condições especiais e parâmetros ambientais que possibilitaram a preservação de teores de carbono orgânico de até 27% (Milani & De Wit, 2008), considerados anômalos até para unidades produtoras de hidrocarbonetos.

3. LOCALIZAÇÃO E ACESSO À ÁREA DE ESTUDO

Localizada na porção centro-leste do Estado de São Paulo, a área de estudo situa-se no município de Rio Claro, mais precisamente no distrito de Assistência. Nela, foram estudados dois afloramentos da Formação Irati. O primeiro, localizado na Pedreira Partecal Partezani Calcários, e o segundo, no Parque Geológico de Assistência, área pertencente ao projeto

Geoparque Corumbataí. O acesso para ambos os locais, partindo de Rio Claro, pode ser feito pela Rodovia Fausto Santo Mauro (SP-127). A Figura 1 abaixo mostra o mapa do município de Rio Claro com a localização dos afloramentos em questão.

MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

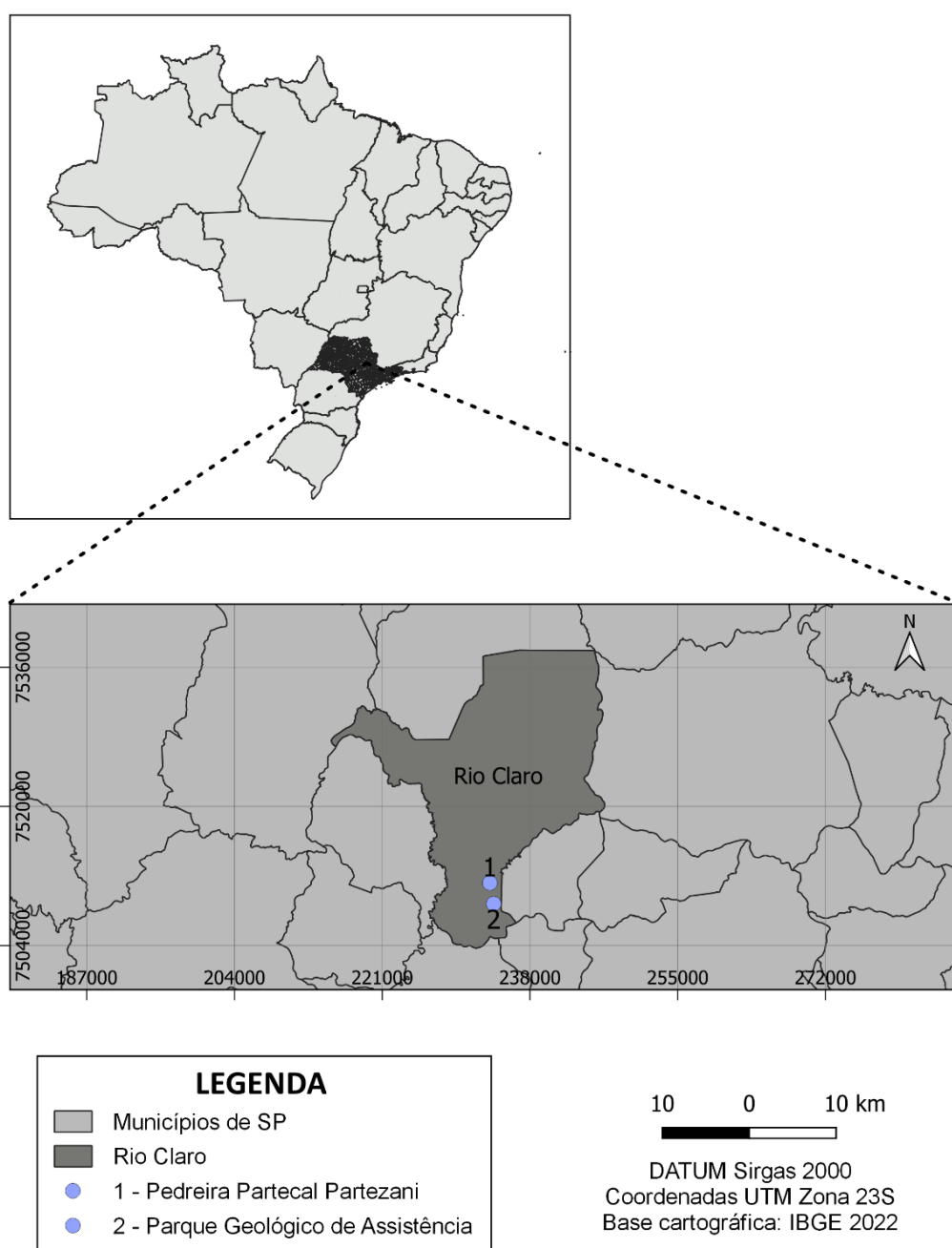


Figura 1: Mapa do município de Rio Claro-SP com a localização dos afloramentos.

4. MATERIAL DE PESQUISA E MÉTODOS

O emprego dos métodos utilizados neste TCC buscou tecer interpretações faciológicas e geoquímicas bastante precisas a respeito da caracterização do sistema deposicional da Formação Irati. Desse modo, os principais métodos e técnicas utilizadas neste trabalho são descritos a seguir.

4.1. Levantamento bibliográfico

O levantamento bibliográfico foi realizado durante todo o desenvolvimento do trabalho, tendo como foco estudos relacionados aos aspectos sedimentológicos da Formação Irati. Além disso, foram analisados trabalhos que abordam fundamentações teóricas sobre quimioestratigrafia e isótopos estáveis de carbono e oxigênio, sendo grande parte deles voltados à interpretação de dados geoquímicos isotópicos e sua aplicabilidade em análises paleoambientais com rochas carbonáticas.

4.2. Trabalhos de campo

Os trabalhos de campo tiveram como objetivo coletar dados, utilizando-se da amostragem de carbonatos, da caracterização morfológica dos mesmos, da descrição de macrofácies sedimentares e do levantamento de seções colunares. O primeiro trabalho de campo foi realizado no dia 12 de abril de 2022. O local visitado foi um afloramento da Formação Irati (Figura 2A) localizado na pedreira Partecal Partezani Calcários, em Rio Claro-SP. Nele foram envolvidas as etapas de caracterização faciológica e descrição macroscópica por meio do levantamento de uma seção colunar de 14,53 m em escala de semidetalhe (1:50). Durante o levantamento da seção, foram descritas fácies siliciclásticas e carbonáticas, além de estruturas sedimentares e a geometria das camadas. A descrição das fácies e escolha das amostras foi feita de forma sistemática, considerando feições e estruturas relevantes. No total, foram coletadas 6 amostras de carbonato (amostras PA-1, PA-2, PA-3, PA-4, PA-5 e PA-6) para a preparação das seções polidas e confecção das lâminas petrográficas.

Um segundo afloramento localizado no Parque Geológico de Assistência (Figura 2B, C), distrito de Assistência-SP, também foi visitado, realizando-se os mesmos procedimentos de descrição macroscópica e levantamento de uma seção colunar de 12,45 m. Nesse ponto foram coletadas ao todo 3 amostras de carbonato (amostras GP-1, GP-2 e GP-3), para o mesmo fim de confecção de lâminas petrográficas.

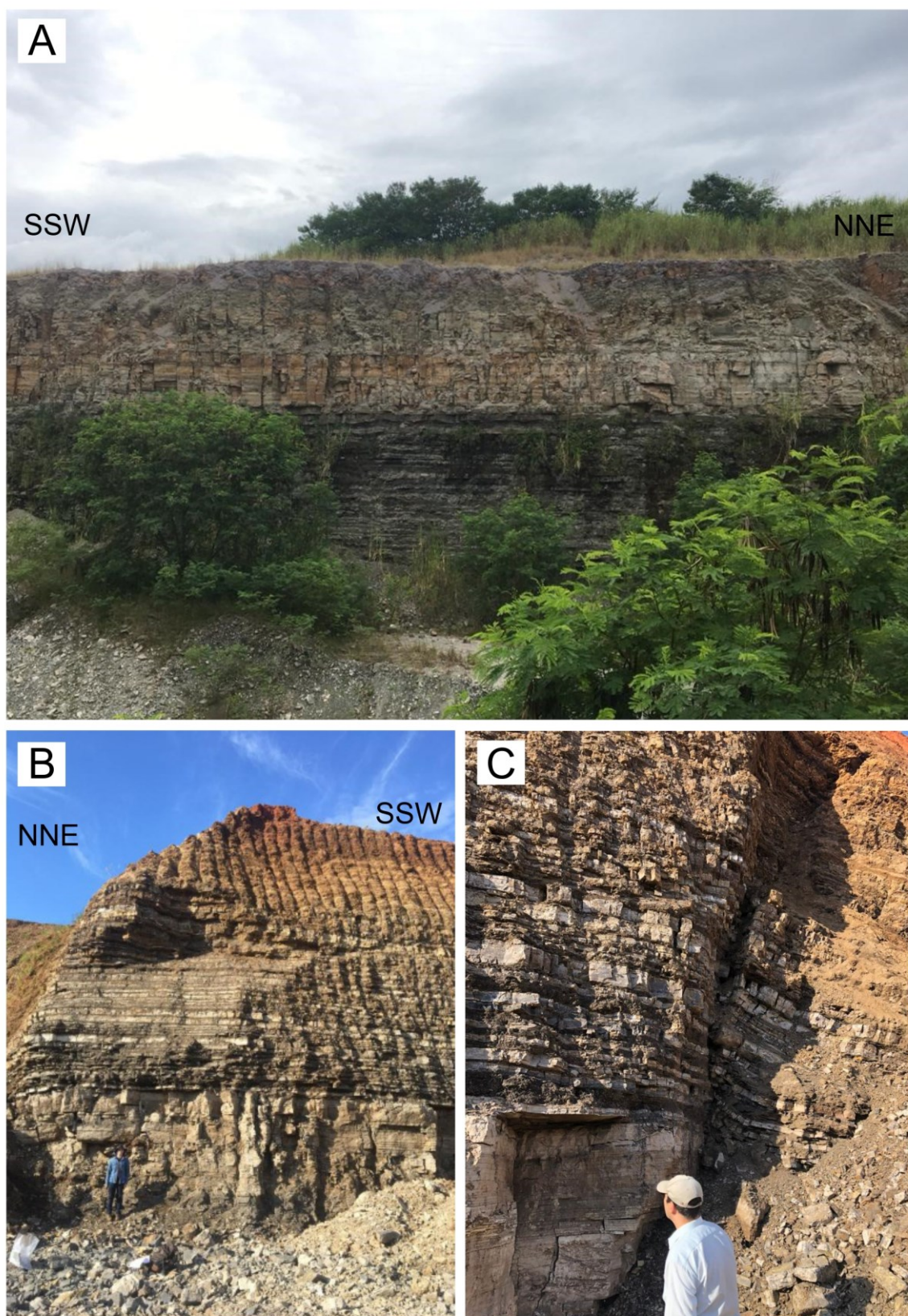


Figura 2: A – Afloramento visitado na pedreira Partecal Partezani Calcário, em Rio Claro-SP; B e C – Afloramento do Parque Geológico de Assistência, em Assistência-SP.

A segunda e última etapa de campo foi realizada no dia 8 de novembro de 2022, na qual foram coletadas 16 amostras no mesmo afloramento do Parque Geológico de Assistência. Desta vez, a amostragem teve como objetivo a obtenção de amostras para as análises geoquímicas pretendidas. Com o auxílio da seção colunar levantada no local, as amostras foram selecionadas criteriosamente, considerando principalmente seu baixo grau de alteração.

4.3. Análise de fácies e descrição de microfácies sedimentares

Durante os trabalhos de campo, a descrição das fácies sedimentares foi pautada segundo o conceito de Walker (1992; 2006), em que o termo fácies sedimentar constitui um conjunto de rochas geneticamente relacionadas e que corresponde ao registro geológico de um processo sedimentar particular, podendo ser distinguida por suas características litológicas, granulação, grau de seleção e arredondamento dos grãos, estruturas sedimentares, geometria dos estratos, fósseis e coloração.

A partir desta definição, as fácies foram identificadas principalmente pela geometria dos estratos, litologias, mineralogia e estruturas sedimentares. Além de descritas, as fácies também foram fotografadas, amostradas e identificadas nas seções colunares. Posteriormente, para refinar a descrição macroscópica, também foram descritas as microfácies sedimentares observadas nas lâminas petrográficas.

A partir das amostras coletadas no primeiro trabalho de campo, foram preparadas 9 lâminas petrográficas a fim de caracterizar as microfácies e microestruturas dos carbonatos amostrados. A descrição das lâminas delgadas foi feita no Laboratório de Microscopia do Departamento de Geologia e no Laboratório de Petrografia da UNESPetro, na UNESP Campus de Rio Claro, analisando-as em microscópio binocular petrográfico modelo Zeiss Axio Imager. Para a descrição dos litotipos carbonáticos, utilizou-se a classificação de Dunham (1962) e Embry & Klovan (1971).

4.4. Análise de isótopos estáveis de C e O

A preparação para as análises isotópicas iniciou-se com a serragem das 16 amostras, a fim de remover todas as partes visivelmente alteradas que pudessem interferir na qualidade dos resultados. Após serradas, uma pequena parte de cada uma das amostras foi pulverizada com broca milimétrica de tungstênio, sendo então acondicionadas em recipientes herméticos do tipo *eppendorf*. Depois de prontas, as amostras foram enviadas para as análises no Laboratório de

Análise de Minerais e Rochas – LAMIR, da Universidade Federal do Paraná, utilizando a espectrometria de massa.

A espectrometria de massa é uma técnica analítica que consiste em usar a proporção de massa em relação à carga (m/z) para identificar compostos em uma amostra. O método identifica um composto determinando seu peso molecular e analisando sua abundância isotópica. Um espectrômetro de massa ioniza a amostra em íons gasosos e, em seguida, identifica os íons por suas proporções de massa em relação à carga e abundâncias relativas.

Dado o princípio teórico da técnica, o procedimento usual para iniciar a análise isotópica de elementos leves no espectrômetro de massa é, primeiramente, realizar no preparador de gás “GasBench II” a extração de CO_2 das amostras pulverizadas a partir da digestão ácida com ácido ortofosfórico, à temperatura constante de 72°C durante 24 ou 72 horas, dependendo da razão entre material calcítico e dolomítico. Após a extração, o gás é purificado criogenicamente a partir de uso de armadilha química de nitrogênio líquido e álcool, com o objetivo de retirar a água gerada durante a reação entre o carbonato e o ácido. A amostra de gás segue então para análise no espectrômetro de massa modelo Delta V Advantage - Thermo Fisher Scientific, calibrado segundo padrões internacionais e segundo a referência interna do laboratório. Os resultados apresentados neste trabalho encontram-se na notação “ δ ” e unidade *per mil*, segundo o padrão VPDB (Vienna – “*Pee Dee Belemnite*”), e a normalização dos resultados foi feita com a técnica de dois pontos, usando padrões internacionais (NBS18 e NBS19).

5. CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

5.1. Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná é uma extensa sinéclise intracratônica de idade neo-ordoviciano a neocretácea localizada na América do Sul, que abrange uma área de cerca de $1.600.000 \text{ km}^2$ distribuída entre Brasil, Paraguai, Argentina e Uruguai. Compreendida no território brasileiro por uma área de aproximadamente $1.300.000 \text{ km}^2$ (Milani *et al.*, 2007), recobre porções dos estados do Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Gravenor & Rocha-Campos, 1983).

Apresenta formato ovalado de grandes extensões e pequenas espessuras, eixo alongado NE-SW (Holz *et al.*, 2010) e contornos definidos por limites erosivos gerados pela tectônica Meso-Cenozoica (Milani *et al.*, 2007). Acomoda em seu depocentro um pacote vulcano-

sedimentar de aproximadamente 7.000 m de espessura, que inclui rochas sedimentares paleozoicas, mesozoicas e cenozoicas, além de rochas vulcânicas basálticas do evento Serra Geral (Schneider *et al.*, 1974).

Estratigraficamente, a Bacia do Paraná apresenta um embasamento consolidado por rochas ígneas e metamórficas datadas entre 700 e 450 Ma (Cordani *et al.*, 1984), enquanto seu registro sedimentar é marcado por sucessões de rochas sedimentares e magmáticas extrusivas (Milani *et al.*, 2007). Segundo Milani (1997), o registro sedimentar-magmático da Bacia do Paraná pode ser representado por seis Supersequências deposicionais: Rio Ivaí (Ordoviciano - Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero - Eocretáceo), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico - Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo) (Figura 3).

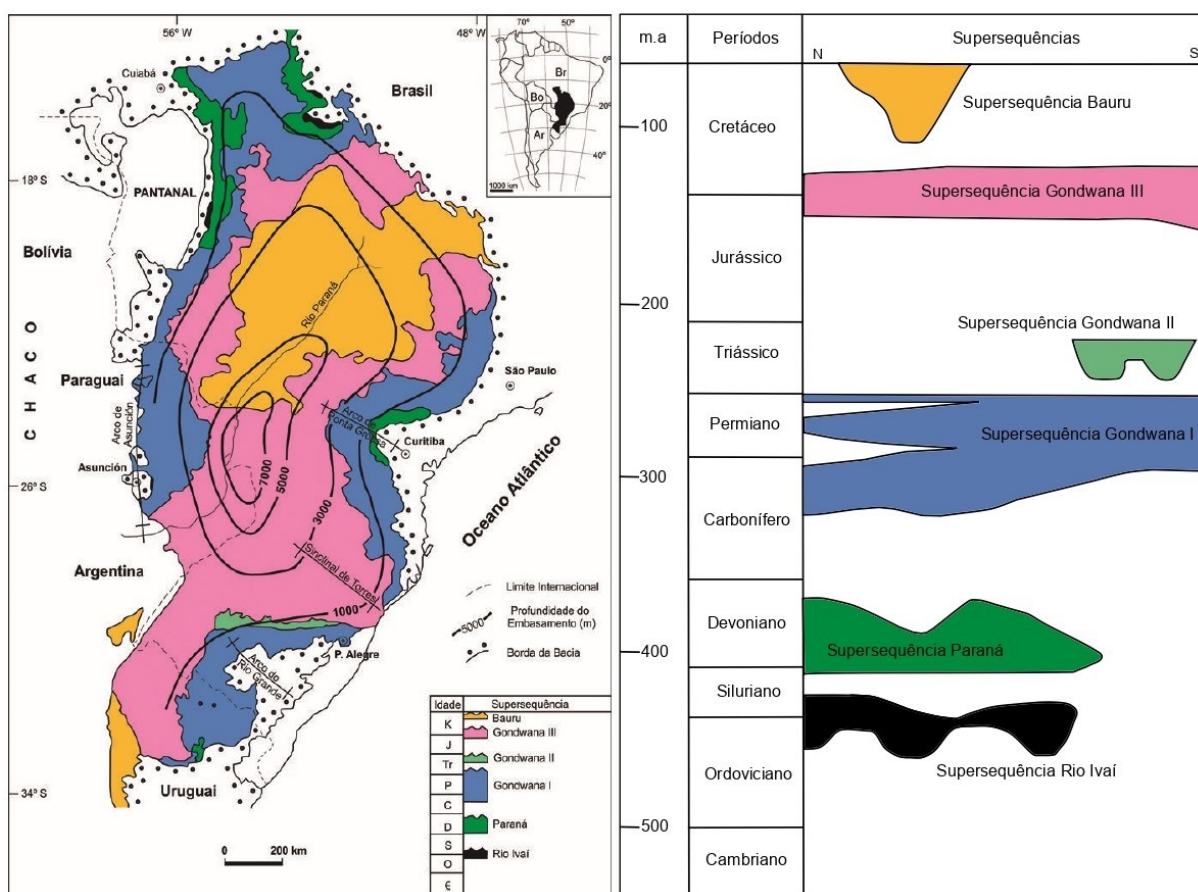


Figura 3: Bacia do Paraná e as Supersequências de Milani (1997). Retirado de Milani (1997) e modificado de Holz *et al.* (2010).

Estas Supersequências representam na estratigrafia intervalos temporais com algumas dezenas de milhões de anos, delimitados por superfícies de discordância de caráter regional. As Supersequências Rio Ivaí, Paraná e Gondwana I correspondem a ciclos transgressivo-regressivos paleozoicos, enquanto as demais tratam-se de pacotes sedimentares continentais

mesozoicos associados a rochas ígneas (Milani & Ramos, 1998), sendo que todas elas registraram uma progressiva continentalização que acompanhava a deformação da margem gondwânica. Durante o Neojurássico, desertos arenosos cobriram toda a bacia, e eventos de deposição sedimentar e subsidência acomodaram a Supersequência Bauru como o último evento do Neocretáceo (Milani, 1997).

Sua evolução tectono-estratigráfica ocorreu simultaneamente ao desenvolvimento de cinturões colisionais, que representam uma extensa faixa posicionada junto à margem SW do paleocontinente Gondwana (Milani *et al.*, 2007). Sua origem ainda é discutida por muitos autores. Fúlfaro *et al.* (1980) teorizam que um conjunto de calhas aulacogênicas orientadas segundo a direção NW-SE teriam sido “as precursoras da sedimentação cratônica”. Zalán *et al.* (1990) e Milani (1992) sugerem que essa bacia tenha se originado como um golfo aberto para o Panthalassa, desenvolvendo-se ao longo do tempo em uma depressão intracratônica aprisionada no interior de Gondwana.

5.2. Bacia do Paraná no Estado de São Paulo

De acordo com Milani (1997), o registro estratigráfico da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo é marcado pelas unidades litoestratigráficas pertencentes às Supersequências Paraná, com depósitos fluviais e costeiros registrados em uma pequena porção no extremo sul do estado; Gondwana I, que evidencia uma transgressão marinha na base e regressão marinha no topo; Gondwana III, com registros da desertificação mesozoica e o magmatismo fissural vinculado ao rompimento do supercontinente Gondwana; e Bauru, com depósitos de clima semiárido associados a sistemas fluviais intermitentes.

5.3. Aspectos geológicos da Formação Irati

A Formação Irati é uma unidade sedimentar eo/neopermiana da Bacia do Paraná, que se estende por uma área de mais de 4.000.000 km², possuindo unidades correlatas em países da América do Sul e do continente Africano (Hachiro, 1991). No Brasil, abrange os estados de São Paulo, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás, constituindo *datum* estratigráfico regional da Bacia do Paraná durante o Permiano (Hachiro, 1991).

Do ponto de vista estratigráfico, a Formação Irati constitui a porção inferior do Grupo Passa Dois, de forma que apresenta contatos abruptos com as unidades sotopostas definidos por discordâncias regionais e contato superior com a Formação Corumbataí e Formação Serra Alta,

sendo este último marcado pela presença de um diastema erosivo que evidencia mudança de fácies predominantemente carbonáticas para fácies arenosas basais (Warren *et al.*, 2015). No sul do Brasil, a Formação Irati apresenta-se concordantemente acima da Formação Palermo (Schneider *et al.*, 1974). Todavia, no Estado de São Paulo, essa formação encontra-se depositada acima da Formação Tatuí, sendo o contato marcado na margem E-NE do Estado pela superfície transgressiva da Camada Ibicatu (Hachiro, 1996).

Classicamente caracterizada por uma sucessão de siltitos e argilitos acinzentados, folhelhos pretos e rochas carbonáticas calcíticas e dolomíticas (Hachiro, 1991), a Formação Irati é subdividida, segundo a classificação de Barbosa & Gomes (1958), em Membro Taquaral (inferior) e Membro Assistência (superior).

O Membro Taquaral é composto por uma sucessão uniforme de siltitos e folhelhos acinzentados a pretos, podendo apresentar espessuras da ordem de 5 a 10 m nas porções marginais da bacia e 30 m nas porções centrais (Schneider *et al.*, 1974; Hachiro, 1991). Sua porção basal é essencialmente terrígena, com raras intercalações de rochas carbonáticas entre folhelhos siltosos. Nesta unidade, a única estrutura sedimentar observada é a laminação plano paralela em siltitos e planos de fissibilidade nos folhelhos (Schneider *et al.*, 1974; Hachiro, 1991).

Formado por intercalações rítmicas de folhelhos pirobetuminosos e lentes calcárias dolomíticas (Barbosa & Gomes, 1958), o Membro Assistência pode apresentar espessuras que variam de 15 a 40 m (Hachiro, 1991). As rochas carbonáticas podem apresentar-se bastante silicificadas, ocorrendo comumente associadas a nódulos de sílex (“bonecas” de sílex) e agregados de pirita. Nas camadas carbonáticas observam-se localmente marcas onduladas, laminações cruzadas, laminações plano paralelas, brechas intraformacionais e raros estromatólitos, enquanto nos folhelhos as estruturas sedimentares observadas são os planos de fissibilidade (Amaral, 1971; Hachiro, 1991).

Quanto ao conteúdo fossilífero, o Membro Taquaral apresenta restos de crustáceos do gênero *Clarkecaris*, escamas e dentes de peixes paleonisciformes e celacantiformes, além de restos vegetais (Mezzalana, 1971; Chahud & Petri, 2010). Já o Membro Assistência contém restos de répteis mesossaurídeos aquáticos, insetos, carapaças de crustáceos, peixes e restos vegetais (Hachiro, 1991; Ricardi-Branco *et al.*, 2008). A presença de mesossaurídeos como os da espécie *Mesosaurus tenuidens* foi usada como uma evidência bioestratigráfica para correlacionar a Formação Irati às formações Whitehill, da Bacia do Karoo, na África do Sul, e

Huab, da Bacia do Huab, na Namíbia (Faure & Cole, 1999). Tal correlação foi utilizada como um dos principais argumentos paleontológicos para fundamentar a Teoria da Deriva Continental.

Segundo Milani (1997), as unidades permianas do Grupo Passa Dois da Bacia do Paraná são representadas pela Supersequência Gondwana I (Figura 4), que corresponde ao evento transgressivo de uma progressiva continentalização. A Formação Irati corresponderia ao ápice do evento transgressivo que afetou a sequência permo-carbonífera (Schneider *et al.*, 1974).

5.4. Contexto deposicional e interpretações paleoambientais da Formação Irati

De maneira geral, interpreta-se que a deposição do Membro Taquaral ocorreu em um ambiente marinho raso com circulação de água e conexão muito restrita ao oceano aberto (Holz *et al.*, 2010), enquanto o Membro Assistência teria se depositado em um ambiente plataformar extenso e raso, com regiões marginais dominadas por água doce e outras com condições hipersalinas. Admite-se ainda que esse ambiente apresentava rampas internas e distais inclinadas para sudoeste, indicando uma possível conexão com o oceano Panthalassa apenas na região mais meridional da América do Sul (Amaral, 1967; Araújo, 2001). Na parte nordeste da bacia, a porção basal do Membro Assistência registra as partes mais proximais da rampa, caracterizada por condições evaporíticas e exposição de lamas carbonáticas, com gipsita e brechas carbonáticas autóctones (Araújo, 2001).

Deste modo, considera-se que essa unidade tenha se depositado em um ambiente plataformar raso caracterizado por águas calmas e redutoras (Amaral, 1971). Nestas condições, siltitos e folhelhos teriam se depositado em águas calmas, marcadas pela suspensão e decantação de sedimentos finos que pontualmente intercalavam-se pela deposição de camadas tabulares de sedimentos carbonáticos provindos da erosão das porções mais rasas do corpo aquoso (Hachiro, 1991).

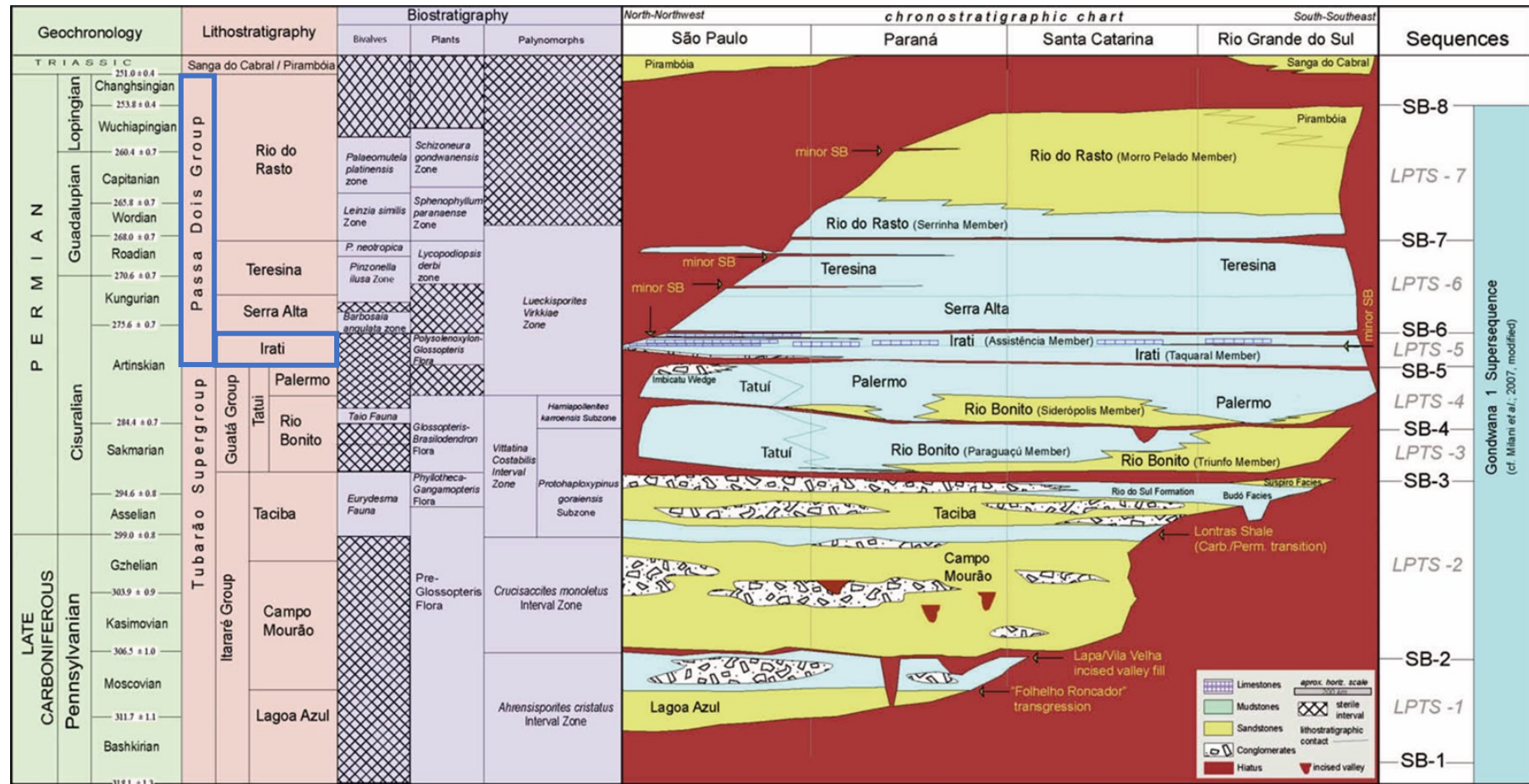


Figura 4: Carta estratigráfica da Sequência Gondwana I, permo-carbonífero da Bacia do Paraná, com destaque em azul para a Fm. Irati. Retirado de Holz *et al.* (2010).

6. QUIMIOESTRATIGRAFIA ISOTÓPICA E OS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E OXIGÊNIO

6.1. Químioestratigrafia isotópica

A químioestratigrafia isotópica é o estudo da variabilidade temporal e espacial da composição geoquímica isotópica das rochas sedimentares (Halverson *et al.*, 2010). Através do registro das variações isotópicas nessas rochas, torna-se possível interpretar as condições paleoambientais vigentes durante sua deposição. A químioestratigrafia isotópica aplicada ao estudo de rochas carbonáticas se baseia na obtenção e interpretação de valores de razões isotópicas, em que os isótopos mais utilizados são os isótopos estáveis de carbono (C), oxigênio (O) e estrôncio (Sr).

Isótopos estáveis são núclídeos de um mesmo elemento químico que se caracterizam por apresentarem configurações nucleares estáveis, ou seja, que não se alteram por decaimento radiativo. Isto porque os arranjos dos prótons permanecem estáveis e inalterados de forma que os isótopos se diferem entre si pelo número de massa.

As formas isotópicas estáveis encontradas na natureza são decorrentes do processo de fracionamento natural, que corresponde à separação dos isótopos em duas substâncias ou duas fases da mesma substância com diferentes razões isotópicas, ou seja, a abundância relativa de isótopos pesados em relação aos isótopos leves (Rodrigues & Fauth, 2013).

A exemplo dos isótopos estáveis de C, o valor de suas razões isotópicas é comparado a valores de padrões já conhecidos, como o padrão “Vienna - *PeeDee Belemnite*” (VPDB). Este é um dos parâmetros comparativos mais utilizados e, por isso, é definido como o ponto zero da escala de isótopos estáveis de carbono usada para descrever a abundância relativa de ^{13}C e ^{12}C . Com este parâmetro é possível realizar correlações e comparações entre os valores obtidos, considerando que valores de razões positivas indicam enriquecimento em isótopos pesados e valores negativos indicam empobrecimento.

6.2. Isótopos estáveis de carbono

O carbono é um dos elementos mais abundantes da Terra. Ele possui quatro átomos de isótopos instáveis e dois de isótopos estáveis, sendo estes o ^{12}C e o ^{13}C . O ciclo biogeoquímico é responsável por realizar a transferência de carbono entre a atmosfera, a biosfera terrestre, a hidrosfera e a litosfera. A interação de carbono entre a atmosfera e a biosfera ocorre através da

respiração e da fotossíntese, na qual o CO_2 da atmosfera é reduzido por organismos autótrofos e liberado como CO_2 nos processos de respiração e decomposição.

Nos oceanos, a interação de carbono entre a interface atmosfera-oceano ocorre por meio de fluxos de CO_2 . Enquanto na atmosfera predomina-se o gás CO_2 , nos oceanos há predomínio de CO_2 dissolvido e na forma de carbonatos e bicarbonatos, compondo reservatórios inorgânicos (Wallmann & Aloisi, 2012). Na superfície terrestre o carbono é encontrado principalmente em reservatórios inorgânicos (oxidados), como carbonatos sedimentares, ou em reservatórios orgânicos (reduzidos), como a matéria orgânica, combustível fóssil e carbono nativo (Armstrong & Brasier, 2005). A ocorrência de carbono na superfície terrestre dependerá da ocorrência de dois tipos de reações de fracionamento: i) reações de troca no equilíbrio isotópico dentro do sistema do carbono inorgânico (CO_2 atmosférico, bicarbonato dissolvido e carbonato sólido) levam a um enriquecimento do ^{13}C em carbonatos (formando reservatórios de carbonatos sedimentares); ii) efeitos cinéticos durante a fotossíntese, que concentram o isótopo leve ^{12}C no material orgânico sintetizado (formando reservatórios de matéria orgânica) (Hoefs, 2004).

Ademais, o fracionamento durante a transferência geoquímica do carbono na natureza produz variações no equilíbrio de isótopos de carbono. Alguns processos, como a fotossíntese, favorecem um isótopo em detrimento de outro. A atividade fotossintética enriquece a matéria orgânica com ^{12}C , o que consequentemente aumenta a concentração de ^{13}C nas águas dos oceanos na forma de carbono inorgânico dissolvido (CID) (Rodrigues & Fauth, 2013).

Um dos mecanismos de registro do balanço do equilíbrio de isótopos de carbono é o processo de soterramento de matéria orgânica. A taxa de soterramento controla as variações de $\delta^{13}\text{C}$ no registro geológico, pois a matéria orgânica com altas concentrações de ^{12}C está relacionada também às altas taxas de sedimentação e/ou alta produtividade primária por organismos planctônicos. Em outras palavras, excursões positivas de $\delta^{13}\text{C}$ indicam maior taxa de soterramento da matéria orgânica, enquanto as negativas indicam a diminuição dessa atividade e/ou eventos de oxidação dos fundos oceânicos (Hayes *et al.*, 1999; Wallmann & Aloisi, 2012).

Os isótopos de carbono exibirão variações em sua assinatura isotópica a depender do tipo de processo submetido. No caso do C em carbonatos, os principais processos que redistribuem seus componentes isotópicos em carbonatos marinhos e lacustres são: i) a

produtividade primária em águas superficiais, que remove o ^{12}C resultando em um valor de $\delta^{13}\text{C}$ mais positivo; ii) a oxidação biológica devido à respiração da matéria orgânica dentro d'água e sobre o assoalho oceânico, resultando no retorno do ^{12}C para a coluna d'água e um valor da razão $\delta^{13}\text{C}$ mais negativo; iii) processos pós-deposicionais, considerando que alguns fluidos ao capturarem o ^{12}C tornam o valor da razão de $\delta^{13}\text{C}$ mais negativa (Armstrong & Brasier, 2005).

Segundo Hoefs (2004) e Armstrong & Brasier (2005), carbonatos marinhos são isotopicamente pesados e apresentam um valor médio de razão $\delta^{13}\text{C}$ em torno de 0‰, variando entre 1 e 3‰, ao passo que a matéria orgânica é isotopicamente leve, com um valor médio de razão $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -25‰ (entre -19 e -38‰). A matéria orgânica viva tem razão de $\delta^{13}\text{C}$ fortemente negativa (entre -8 e -30‰), pois os seres autotróficos utilizam o ^{12}C na fotossíntese. Carbonatos não-marinhos possuem valores de razão $\delta^{13}\text{C}$ entre 1 e -18‰ (Armstrong & Brasier, 2005) (Figura 5).

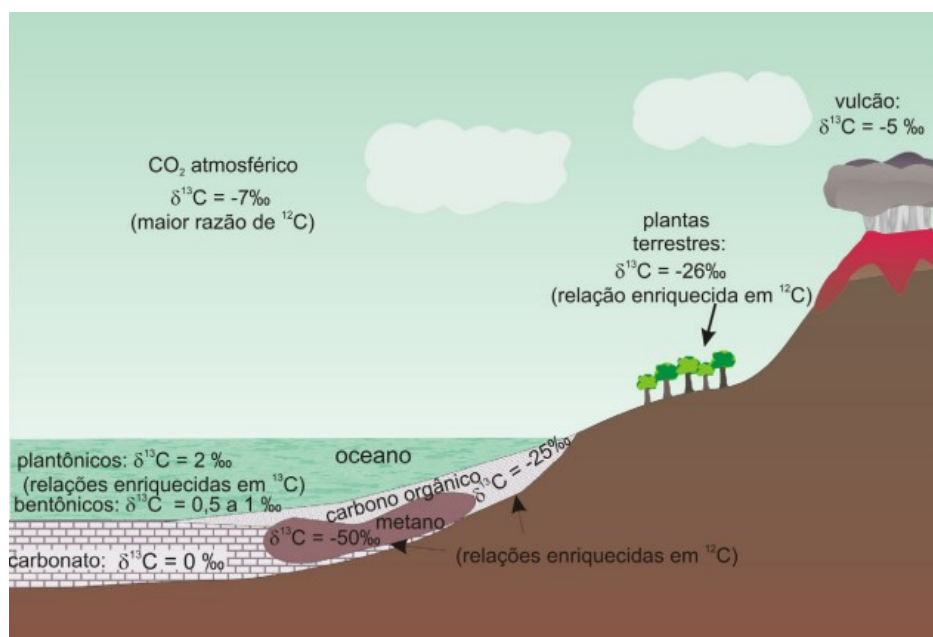


Figura 5: Valores médios, em PDB, de $\delta^{13}\text{C}$ na natureza. Retirada de Rodrigues & Fauth (2013).

6.3. Isótopos estáveis de oxigênio

O oxigênio possui três isótopos estáveis, sendo estes o ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O . O isótopo ^{16}O é o mais abundante, representando 99.7630% do total. As principais fontes desse elemento são gás oxigênio (O_2), dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) (Rodrigues & Fauth, 2013).

O fracionamento do ^{18}O ocorre em reações de troca de equilíbrio, processos cinéticos como fotossíntese e respiração; além das diferenças de pressão de vapor (Rodrigues & Fauth, 2013). Devido à abundância e à grande diferença de massas, a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ é a mais comumente determinada. As águas meteóricas apresentam uma ampla variação de razão, com valores entre -40 e +10‰; enquanto as águas oceânicas possuem valor de $\delta^{18}\text{O}$ em torno de 0‰, variando entre 0 e +2‰ (Hoefs, 2004) (Figura 6).

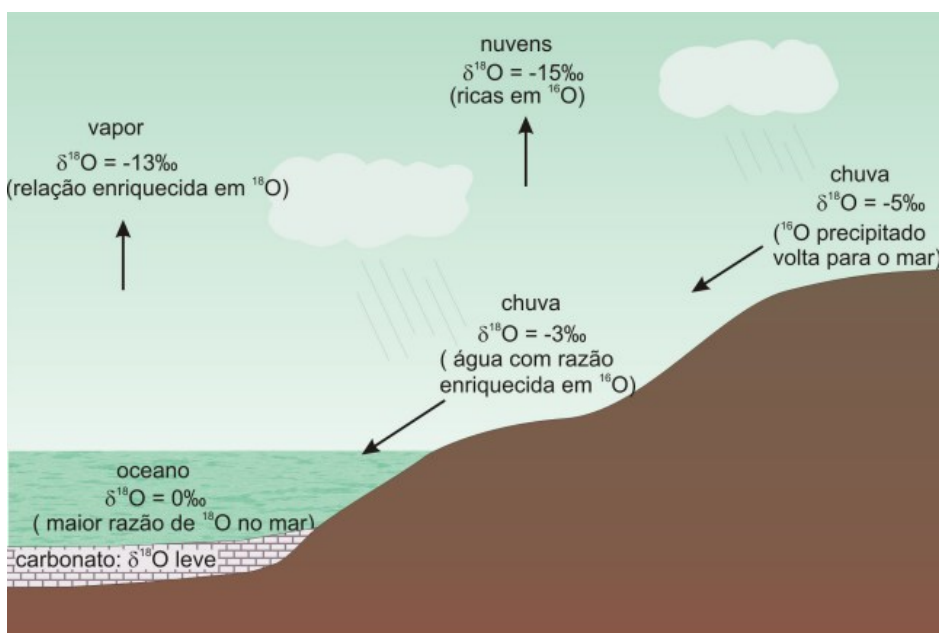


Figura 6: Fracionamento do ^{18}O durante um período não glacial. Retirada de Rodrigues & Fauth (2013).

A evaporação da água do mar provoca o processo de fracionamento natural, no qual moléculas de água com ^{16}O são facilmente evaporadas por serem mais leves, enriquecendo a água atmosférica, nuvens e chuvas com o ^{16}O . Em um ambiente não glacial ou de condições não hipersalinas, o balanço de ^{18}O para ^{16}O é mantido, de forma que o carbonato formado neste período será isotopicamente leve, ou seja, enriquecido em ^{16}O . Isto ocorre pois o ^{16}O evaporado volta para a água do mar pelas chuvas e pelos rios, mantendo o equilíbrio entre os dois isótopos (Rodrigues & Fauth, 2013).

Nos oceanos, os valores isotópicos de ^{18}O são afetados principalmente pela temperatura e pela composição da água, respondendo assim às variações da temperatura global. Em termos gerais, isótopos de oxigênio podem ser utilizados para interpretar períodos glaciais, sendo que carbonatos precipitados na água do mar durante períodos não glaciais tendem a apresentar valores mais negativos de isótopos de oxigênio, devido à liberação em massa de águas de degelo ricas em ^{16}O . Além da temperatura e da composição isotópica da água do mar, fatores como a

concentração de íons, a atividade fotossintética de algas e o pH da água também podem alterar a composição do valor da razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (Hoefs, 2004).

7. CURVAS ISOTÓPICAS GLOBAIS DE CARBONO E OXIGÊNIO DURANTE O PERMIANO

Em 1841, o geólogo Roderick Murchison nomeou como Permiano o período que sucedia o Carbonífero e compreendia uma “*vasta série de leitos de marga, xisto, calcário, arenito e conglomerado*” (Henderson *et al.*, 2012). O Permiano subdivide-se em três épocas: i) Cisuraliano ou Permiano Inferior (298.9 Ma – 272.3 Ma), subdividido pelas idades, da mais antiga para a mais nova, em Asseliano, Sakmariano, Artinskiano e Kunguriano; ii) Guadalupiano ou Permiano Médio (272.3 Ma – 259.8 Ma), subdividido em Roadiano, Wordiano, Capitaniano e iii) Lopingiano ou Permiano Superior (259.8 Ma – 252.17 Ma), subdividido em Wuchiapingiano e Changhsingiano.

As variações isotópicas de carbono e oxigênio durante o Permiano refletem principalmente grandes mudanças paleoclimáticas de escala global. Há muitas excursões no ciclo global de carbono que, geralmente, revelam uma tendência negativa, porém marcada por excursões positivas significativas. De maneira geral, a curva isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ para o Permiano é reflexo de valores positivos que se tornam progressivamente menores ao final do período (Figura 7).

As variações com tendências negativas mais expressivas ocorrem no Kunguriano, Wuchiapingiano inferior e no limite Permiano-Triássico, no qual os valores de isótopos de C chegam próximos a zero, possivelmente devido ao evento de extinção global que marca o final do período Permiano e início do Triássico (Henderson *et al.*, 2012). Ademais, no limite da passagem do Permiano para o Triássico com a grande extinção, ocorre a queda acentuada na produtividade primária (Henderson *et al.*, 2012). As excursões positivas mais expressivas ocorreram no Sakmariano, Roadiano e Changhsingiano.

A curva isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ durante o Kunguriano se destaca pela tendência de estagnação, com valores consistentes em torno de 2‰. No Asseliano, a curva de oxigênio revela um grande aumento dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ (menores que -1‰) e temperaturas mais baixas, associadas à eustasia glacial (Henderson *et al.*, 2012). Em contrapartida, durante o Sakmariano, as excursões de $\delta^{18}\text{O}$ tornam-se mais negativas (-2‰ a -3‰), indicando temperaturas mais quentes pós glaciação carbonífera. Do Artinskiano ao Kunguriano ocorre uma longa estagnação

da curva de $\delta^{18}\text{O}$ sob valores próximos a -3‰. Já ao final do Permiano, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ inferiores a -3‰ chegam a -5‰, indicando temperaturas mais quentes.

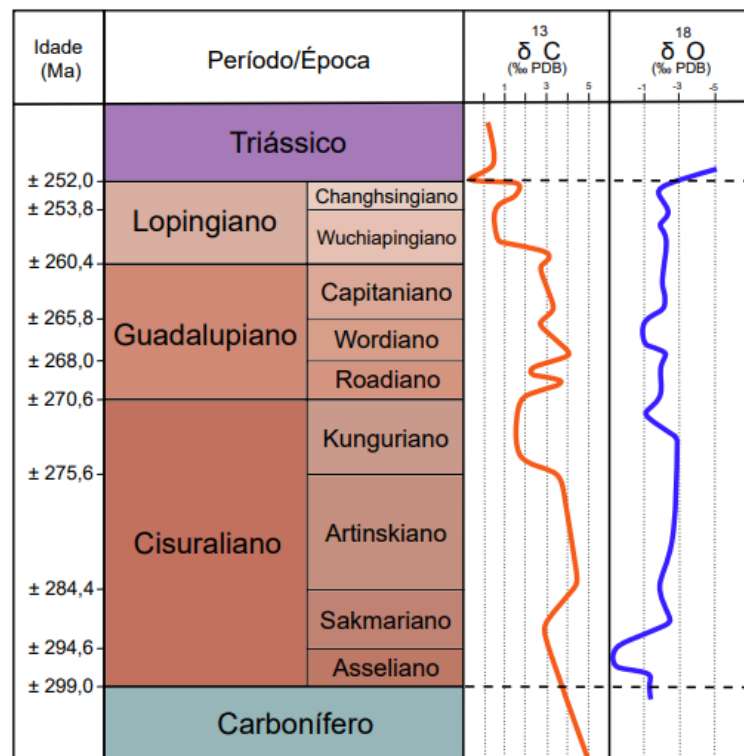


Figura 7: Curvas isotópicas esquemáticas dos isótopos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, representando as tendências geoquímicas durante o Permiano. A curva do carbono é composta por dois segmentos: o primeiro, descrito por Buggisch *et al.* (2011), retrata o comportamento durante o Carbonífero Superior ao Capitaniano, com base na sucessão de carbonatos basiniais do sul da China; e o segundo, de Shen *et al.* (2010), que descreve o comportamento do final do Capitaniano ao início do Triássico com base em seções do sul da China. A curva isotópica do oxigênio elaborada por Korte *et al.* (2008) demonstra que as amplas mudanças globais para valores altos de $\delta^{18}\text{O}$ em carbonatos são atribuídas a águas marinhas mais frias ou episódios glaciais. Modificado de Henderson *et al.* (2012).

8. DADOS GEOQUÍMICOS E ISOTÓPICOS DA FORMAÇÃO IRATI

O emprego da geoquímica de isótopos estáveis de C e O e a interpretação das variações dos valores destes isótopos têm sido recorrentemente utilizadas para compor e reconstruir quadros quimioestratigráficos e paleoambientais. Apesar da ampla aplicabilidade, são escassos os dados geoquímicos e isotópicos referentes à Formação Irati, sendo que os poucos estudos de aferições isotópicas desta unidade têm sido tentativamente utilizados no intuito de reconstruir e diferenciar paleoambientes e condições deposicionais particulares.

Os estudos geoquímicos pioneiros nessa unidade foram realizados principalmente com foco nas respostas de valores dos carbonatos da Formação Irati. De Giovani *et al.* (1974) analisaram 62 amostras de dolomitos para as razões de C e O coletadas ao longo dos estados de

São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Os valores obtidos apresentaram um intervalo de $\delta^{13}\text{C}$ bastante amplo, variando de -17,4 a +18,3‰, enquanto o de $\delta^{18}\text{O}$ variou de -12,5 a -2,6‰. Os resultados indicaram que os dolomitos mais ao norte da bacia têm valores ligeiramente mais altos de $\delta^{18}\text{O}$ (cerca de 5‰) do que aqueles na parte sul da bacia. Segundo os autores, as condições geoquímicas originais podem ser melhor determinadas a partir de amostras obtidas em afloramentos da parte sul da bacia, que apresentaram valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -7,6 e -2,6‰ e de $\delta^{18}\text{O}$ entre -11,1 e -6,7‰.

Faure & Cole (1999) realizaram um estudo de correlação geoquímica entre as formações Whitehill-Irati-Huab. As amostras da Formação Irati foram coletadas em São Mateus do Sul-PR e suas análises indicaram valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ variando de -21,8 a -20,5‰. A partir da comparação entre os dados de isótopos estáveis de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{34}\text{S}$ obtidos para essas unidades, os autores consideram que as mesmas foram depositadas em condições de água doce a salobra, localmente evaporítica e possivelmente lacustre, sendo que os valores fortemente negativos refletem condições de florescimento microbiano relativamente prolongados, começando progressivamente na base e culminando no topo das formações.

Santos *et al.* (2009) investigaram os efeitos geoquímicos induzidos pelo efeito térmico da intrusão de um *sill* básico nos folhelhos pretos e calcários da Formação Irati. Examinando as amostras de calcário encontradas tanto abaixo quanto acima do *sill*, foram obtidos valores de isótopos de $\delta^{13}\text{C}$ entre -0,62 a +12,75‰ e de $\delta^{18}\text{O}$ entre -11,81 e -3,91‰. A diminuição dos valores isotópicos de C e O em direção ao contato com a intrusão sugere que o metamorfismo térmico de contato foi acompanhado pela desvolatilização de CO_2 , indicando que o sistema não era fechado.

Goldberg & Humayun (2016) em um estudo de indicadores geoquímicos das condições de paleoredox da Formação Irati analisaram amostras de folhelhos que revelaram variação de -23,67 a -21,61‰ para valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. Warren *et al.* (2017) utilizaram amostras de carbonatos microbiais da Formação Irati para compor dados isotópicos acerca de um estudo de sistema de exudação de metano como um análogo paleoambiental para plataformas carbonáticas ediacaranas. Foram obtidas razões isotópicas negativas de -4,36 a -1,32‰ para o carbono e -7,91 a -6,21‰ para o oxigênio.

Amostras de folhelhos pretos da Formação Irati, provenientes de São Mateus do Sul-PR e da pedreira Amaral Machado, na cidade de Saltinho-SP, foram analisadas por Martins *et al.* (2020) em um estudo de sinais geoquímicos orgânicos da dinâmica da água doce controlando

a salinidade dos folhelhos da Fm. Irati, com base na razão isotópica de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, valores de COT (Carbono Orgânico Total), de ST (Enxofre Total) entre outros. Os valores de COT obtidos ficaram entre $< 0,04$ e $9,30\%$, enquanto os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ variaram de $-25,4$ a $-20,3\%$.

Recentemente, Bastos *et al.* (2021) descreveram em um estudo o comportamento dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ em amostras de folhelhos pretos, que variaram entre $-28,9$ e $-22,8\%$ na parte inferior do Membro Taquaral e entre $-26,5$ e $-18,3\%$ na parte superior do Membro Assistência. A Tabela 1 resume o levantamento dos dados isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da Fm. Irati discutidos anteriormente.

Tabela 1: Dados isotópicos preexistentes das rochas da Formação Irati.

Formação	Fácies sedimentares	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Referências
Irati	Calcário dolomítico	-12,5 a -2,6	-17,4 a 18,3	De Giovani <i>et al.</i> (1974)
	Folhelhos e calcários	-	-21,8 a -20,5	Faure & Cole (1999)
	Folhelhos e calcários	-11,81 e -3,91	-0,62 a 12,75	Santos <i>et al.</i> (2009)
	Folhelhos pretos	-	-23,67 a -21,61	Goldberg & Humayun (2016)
	Carbonatos microbiais	-7,91 a -6,21	-4,36 a -1,32	Warren <i>et al.</i> (2017)
	Folhelhos pretos	-	-25,4 a -20,3	Martins <i>et al.</i> (2020)
	Folhelhos pretos	- -	-28,9 e -22,8 -26,5 e -18,3	Bastos <i>et al.</i> (2021)

9. RESULTADOS

9.1. fácies sedimentares da Formação Irati na área de estudo

A partir das descrições de campo e das seções colunares elaboradas, foram identificadas 13 fácies sedimentares nos afloramentos estudados da Formação Irati. A descrição geral das fácies observadas consta na Tabela 2 e a Figura 8 apresenta as duas seções colunares adquiridas em campo. Neste capítulo, a seção da pedreira Partecal Partezani Calcários será nomeada como seção 1 e a seção do Parque Geológico de Assistência, como seção 2.

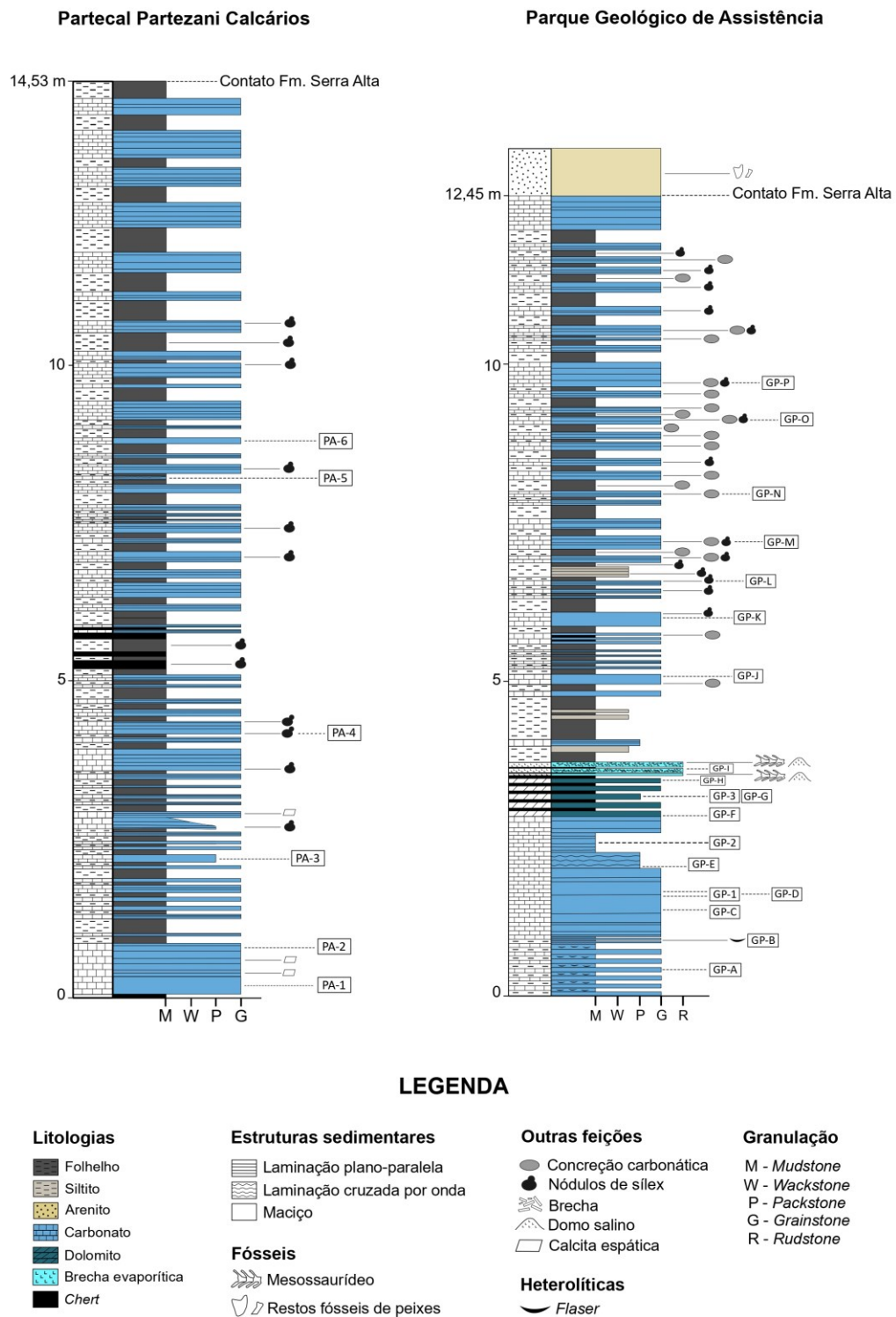


Figura 8: Seções colunares (1:50) da Formação Irati adquiridas na pedreira Partecal Partezani Calcários e no Parque Geológico de Assistência, município de Rio Claro-SP.

9.1.1. *Packstone* com laminação plano paralela (Plp)

Packstone com laminações plano paralela, dispostas em camadas tabulares e/ou irregulares centimétricas a decimétricas, lateralmente extensas. Há ocorrência de níveis com nódulos de sílex e concreções carbonáticas associados, ou não, a calcita espática preenchendo cavidades e níveis descontínuos de sílex com espessuras subcentimétricas. Esta fácies é interpretada como depositada pela migração de formas de leito plano sob regime de fluxo superior.

9.1.2. *Grainstone* maciço (Gm)

A fácies *grainstone* maciço foi identificada em camadas tabulares e/ou irregulares de cor bege (Figura 9A), centimétricas a decimétricas, podendo apresentar recristalização localizada (Figura 9B) e ocorrência de níveis com nódulos de sílex e cavidades preenchidas por calcita espática (Figura 9C). Sua deposição pode ser interpretada como resultado da decantação de lama calcária em condições de águas calmas.

9.1.3. *Grainstone* com laminação plano paralela (Glp)

Grainstones finos com laminação plano paralela, por vezes recristalizados, ocorrem em camadas tabulares centimétricas a decimétricas. Esta fácies é interpretada como depositada pela migração de formas de leito plano sob regime de fluxo superior (Figura 9D).

9.1.4. *Grainstone* laminado com granodecrescência ascendente (Gga)

A fácies *grainstone* com laminação plano paralela apresenta granodecrescência ascendente e grada para fácies de folhelho sobrepostos. Encontra-se disposta em camadas centimétricas a decimétricas, apresentando localmente nódulos de sílex. É interpretada como depositada por sedimentos carbonáticos associados à migração de formas de leito plano sob regime de fluxo superior, passando progressivamente por condições de redução do fluxo.

9.1.5. *Grainstone* com laminação cruzada por onda (Glc)

A fácies *grainstone* com laminação cruzada por onda ocorre em camadas tabulares centimétricas a decimétricas de arenito carbonático muito fino, podendo haver presença de nódulos de sílex e concreções carbonáticas. Esta fácies corresponde à deposição de sedimentos carbonáticos associados à migração unidirecional de formas de leito sob regime de fluxo inferior.

9.1.6. Microbialito laminado (Ml)

Camadas de topo e base irregulares, centimétricas a decimétricas, de microbialito não recristalizado com laminação horizontal submilimétrica apresentado crenulação (Figura 9E, F) foram identificadas nas duas seções. Sua formação ocorre pela precipitação carbonática *in situ*, devido à atividade microbial em águas rasas e quentes.

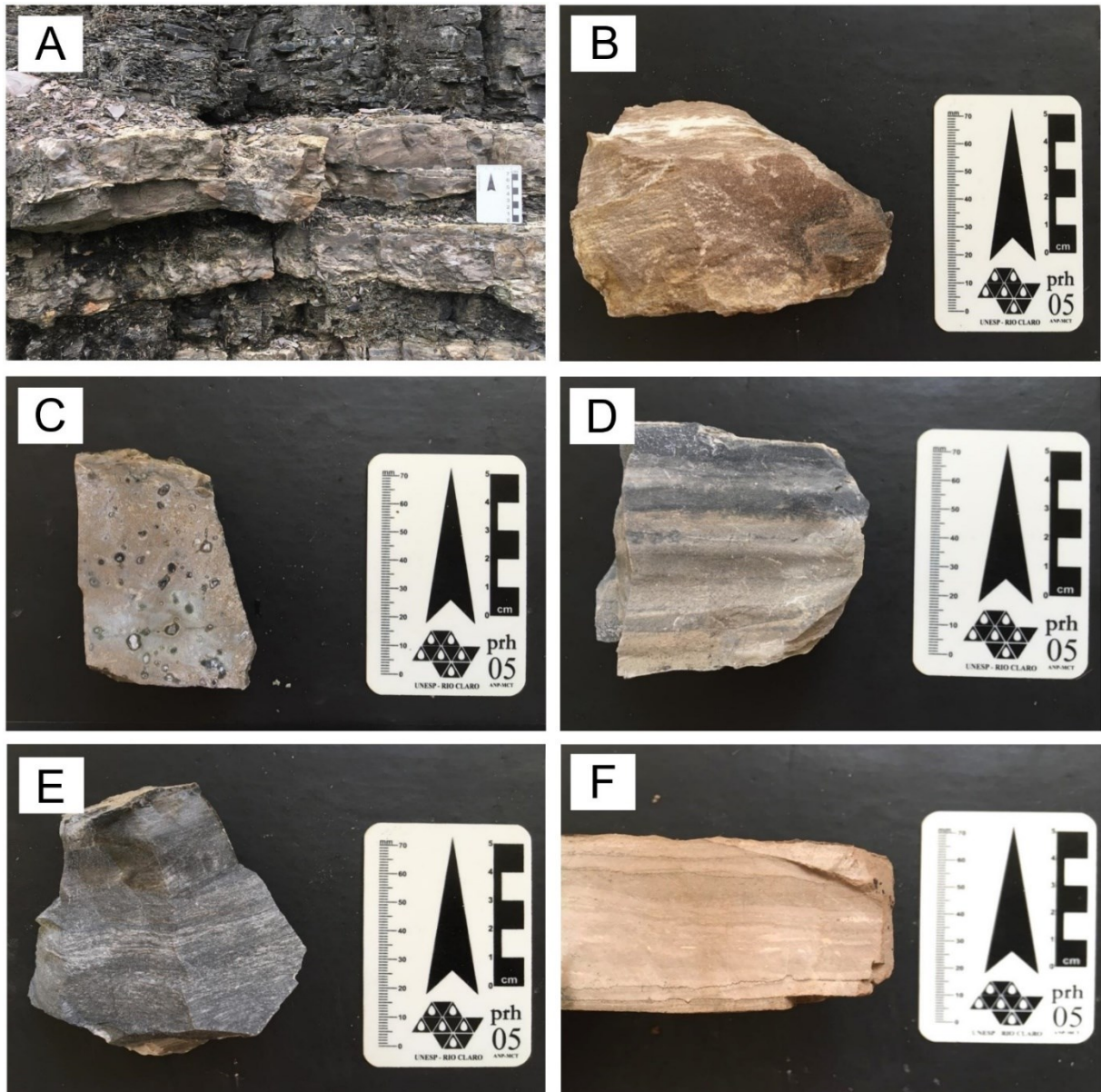


Figura 9: A – Camadas de *grainstone* maciço intercaladas com camadas de folhelho, em afloramento da seção 1; B – Amostra PA-1 de *grainstone* maciço recristalizado; C – *Grainstone* maciço com cavidades preenchidas por calcita espática (amostra PA-5); D – *Grainstone* com laminação plano paralela (amostra PA-4); E – Microbialito laminado com crenulação (amostra PA-2); F – Amostra GP-2 de microbialito com camadas crenuladas.

9.1.7. Grainstone com acamamento heterolítico (Gh)

Camadas heterolíticas tabulares, centimétricas a decimétricas, de arenito carbonático (*grainstone*) fino a médio com laminação cruzada por onda, intercaladas com lâminas de argila carbonática (*flaser*). Considera-se que a alternância entre a deposição de sedimentos carbonáticos por migração de formas de leito de regime de fluxo inferior e a decantação de finas lentes de argila sobre as calhas das marcas de onda tenham dado origem a esta fácies.

9.1.8. Dolomito com laminação plano paralela (Dlp)

Carbonatos dolomitizados com laminação plano paralela, dispostos em camadas centimétricas de coloração bege, intercaladas com lâminas de *chert* que aumentam centimetricamente de espessura em direção ao topo (Figura 10). A gênese desta fácies é resultado do processo de dolomitização do carbonato, que altera a composição primária da rocha possivelmente durante a diagênese.



Figura 10: Camadas de dolomito intercaladas com lâminas de *chert* (linhas azuis pontilhadas) no afloramento da seção 2.

9.1.9. Brecha evaporítica (Be)

Camadas irregulares de brechas evaporíticas intraformacionais compondo uma sucessão de cerca de 40 cm (seção 2, veja Figura 8). Por vezes, esta fácies ocorre intercalada com níveis de *chert* e muitas dessas camadas apresentam-se retorcidas e com relevo positivo, indicativo de domos salinos. A base e os últimos 10 centímetros da sucessão de camadas possuem nível fossilífero com fragmentos dispersos de ossos fosfatizados de mesossaurídeos (Figura 11A). Estes restos ocorrem localmente associados a uma camada brechada com muitos fragmentos de carbonatos e *platy clasts* (Figura 11B, C), ou seja, clastos achatados de carbonato microbial pré-litificado resultantes da expansão e ruptura do sedimento devido à exposição subaérea e expansão de sais evaporíticos em condições hipersalinas. Troncos aparentemente incarbonizados também ocorrem associados à esta camada (Figura 11D).

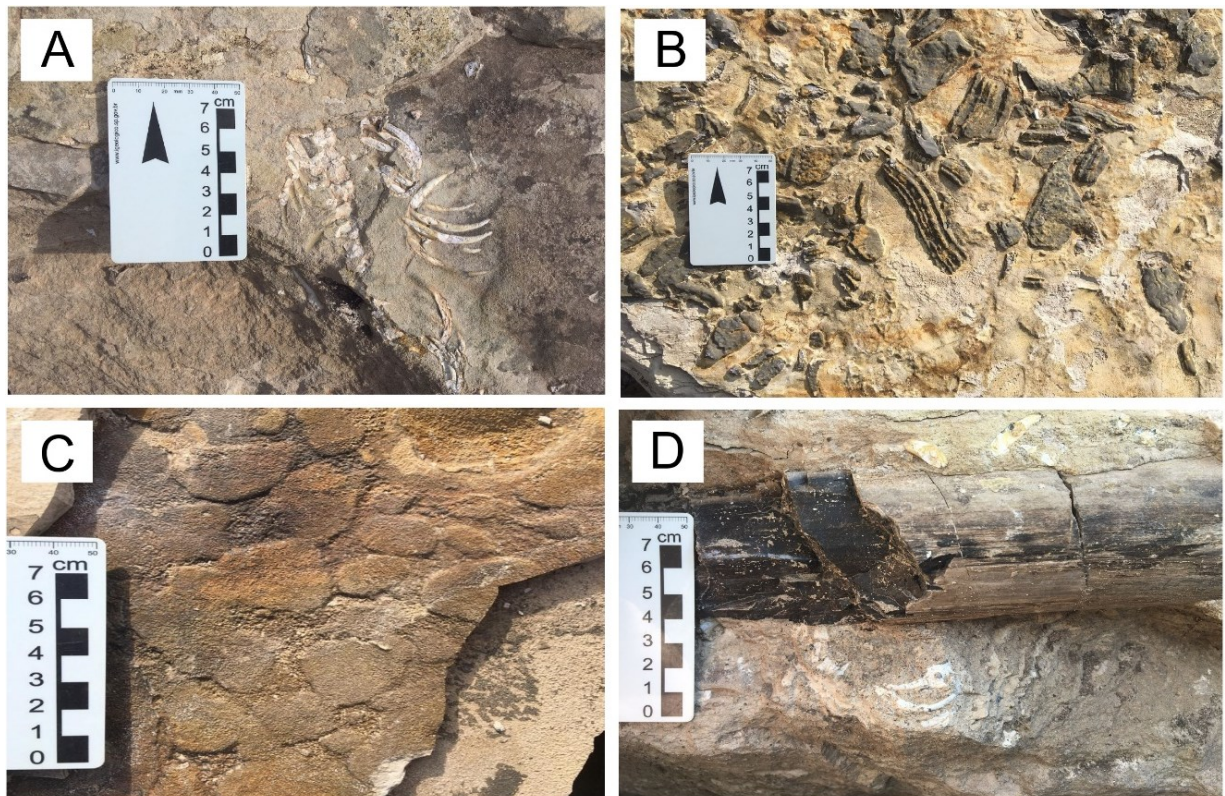


Figura 11: A – Restos de mesossaurídeo; B – Bloco de camada brechada contendo fragmentos semiarredondados de carbonato; C – Clastos achatados parcialmente encaixados (*platy clasts*); D – Tronco fossilizado em meio à camada com ossos de mesossaurídeos.

9.1.10. Folhelho (F)

Fácies de folhelho preto ocorre como camadas centimétricas apresentando aspecto papiráceo, intercaladas às camadas tabulares carbonáticas, podendo apresentar, ou não, nódulos

de sílex e/ou concreções carbonáticas associadas. A deposição desta fácies é resultado da decantação de sedimentos finos terrígenos em águas calmas, sob condições anóxicas.

9.1.11. Siltito maciço (Sm)

Siltito bege maciço disposto em camadas tabulares de espessuras centimétricas de grande extensão lateral. Sua deposição é decorrente da decantação de sedimentos siliciclásticos finos em águas calmas.

9.1.12. Siltito com laminação plano paralela (Sl)

Fácies de siltito disposta em camadas centimétricas tabulares com laminação plano paralela e nódulos de sílex na base. Sua origem indica deposição de sedimentos finos com algum contraste granulométrico em águas calmas.

9.1.13. *Chert* (C)

Camadas centimétricas de *chert* de coloração preta ocorrem frequentemente como nódulos de tamanhos variados e camadas intercaladas às camadas carbonáticas e folhelhos. Sua gênese é interpretada como resultado da precipitação química de sílica, controlada por variações bruscas de pH durante a eodiagênese.

Tabela 2: Fácies sedimentares definidas para a Formação Irati.

TABELA DE FÁCIES SEDIMENTARES DA FORMAÇÃO IRATI			
SIGLA	FÁCIES	DESCRIÇÃO	INTERPRETAÇÃO DEPOSICIONAL
FÁCIES CARBONÁTICAS			
Plp	<i>Packstone</i> com laminação plano paralela	<i>Packstone</i> com laminações plano paralelas, dispostas sobre camadas centimétricas a decimétricas tabulares e/ou camadas irregulares, por vezes lateralmente extensas. Pode haver ocorrência de níveis com nódulos de sílex e/ou concreções carbonáticas; calcita espática preenchendo cavidades e níveis descontínuos de sílex com espessuras subcentimétricas.	Deposição de sedimentos carbonáticos associada à migração de formas de leito plano sob regime de fluxo superior.
Gm	<i>Grainstone</i> maciço	<i>Grainstone</i> em camadas tabulares e/ou irregulares centimétricas a decimétricas maciças. Pode haver ocorrência de níveis com nódulos de sílex.	Deposição de sedimentos carbonáticos associados à migração unidirecional de formas de leito sob regime de fluxo inferior.
Glp	<i>Grainstone</i> com laminação plano paralela	Camadas tabulares centimétricas a decimétricas de <i>grainstone</i> fino com laminação plano paralela.	Deposição associada à migração de formas de leito plano sob regime de fluxo superior.
Gga	<i>Grainstone</i> laminado com granodecrescência ascendente	Camadas centimétricas a decimétricas de <i>grainstone</i> com laminação plano paralela, apresentando granodecrescência ascendente para folhelho. Presença de nódulos de sílex.	Deposição de sedimentos carbonáticos associada à migração de formas de leito plano sob regime de fluxo superior, passando progressivamente por condições de redução do fluxo.
Glc	<i>Grainstone</i> c/ laminação cruzada por onda	Camadas tabulares centimétricas a decimétricas de <i>grainstone</i> com laminação cruzada por onda. Pode haver presença de nódulos de sílex e concreções carbonáticas.	Deposição de sedimentos carbonáticos associados à migração unidirecional de formas de leito sob regime de fluxo inferior.
MI	Microbialito laminado	Camada centimétrica de microbialito com laminação horizontal submilimétrica apresentado crenulação característica.	Precipitação carbonática por atividade microbiana em águas rasas e quentes.
Gh	<i>Grainstone</i> c/ acamamento heterolítico	Camadas tabulares centimétricas a decimétricas heterolíticas de <i>grainstone</i> fino a médio com laminação cruzada por onda, intercaladas com lâminas de argila carbonática (<i>flaser</i>).	Alternância entre a deposição de sedimentos carbonáticos por migração de formas de leito de regime de fluxo inferior e decantação de lentes de argila sobre as calhas das marcas de onda.

Dlp	Dolomito com laminação plano paralela	Camadas dolomitizadas com laminação plano paralela, centimétricas a decimétricas, intercaladas com lâminas de <i>chert</i> que aumentam centimetricamente de espessura para o topo.	Resultado do processo de dolomitização durante a diagênese, que altera a composição primária da rocha.
Be	Brecha evaporítica	Camadas irregulares de brechas evaporíticas intraformacionais, por vezes intercaladas com níveis de <i>chert</i> . Muitas destas camadas apresentam domos salinos de relevo positivo. A base e os últimos 10 centímetros da camada possuem nível fossilífero com fragmentos de mesossaurídeos.	Material microbial pré-litificado fragmentado devido à expansão de sais evaporíticos.
FÁCIAS SILICICLÁSTICAS			
F	Folhelho	Camadas centimétricas de folhelho preto maciço. Pode haver ocorrência de nódulos de sílex e/ou concreções carbonáticas.	Decantação de sedimentos finos em águas rasas e calmas, sob condições anóxicas.
Sm	Siltito maciço	Camadas centimétricas tabulares de siltito bege maciço.	Decantação de sedimentos finos em águas calmas.
Sl	Siltito com laminação plano paralela	Camada centimétrica tabular de siltito bege com laminação plano paralela e nódulos de sílex na base.	Decantação de sedimentos finos em águas calmas, associada à migração de correntes de fundo em leito plano, sob regime de fluxo superior.
C	<i>Chert</i>	Camadas de coloração preta de espessura centimétrica. Pode ocorrer frequentemente como nódulos de tamanhos variados.	Precipitação química de sílica controlada por variações bruscas de pH ou precipitação química durante a diagênese.

9.2. Análise de microfácies sedimentares

A análise e descrição das 9 lâminas petrográficas seguiu a classificação de Dunham (1962) e possibilitou a caracterização das microfácies carbonáticas observadas nas seções estudadas. No geral, foi possível distinguir apenas 2 microfácies, sendo elas *Peloid packstone* e *Peloid grainstone*. A seguir são apresentadas as descrições e fotografias das microfácies, em escala de 500 µm.

9.2.1. *Peloid grainstone* (Pg)

A microfácies *peloid grainstone* foi descrita nas lâminas GP-1, GP-2, PA-1, PA-2, PA-4, PA-5 e PA-6. Por vezes micritizado (Figura 12A), o arcabouço desta fácies é sustentado por peloides sem estrutura interna, de cor amarronzada a acinzentada, uniformemente esféricos a subesféricos, micritizados e variando entre 0,03 e 0,5mm.

É notável em alguns exemplos a intercalação de grãos maiores com grãos menores (Figura 12B) delimitando lâminas claramente segregadas, o que pode ser indicativo de alternância de energia. Foram também observados minerais secundários como quartzo e pirita cúbica e framboidal (Figura 12C), além de concreções carbonáticas com núcleos de cimento silicoso envoltos por núcleos *chert* e/ou de carbonato oxidado, indicando diferentes fases de cimentação (Figura 12D, E). A lâmina PA-2 representa um *peloid grainstone* de origem microbial, caracterizado por laminações sub-horizontais crenuladas delimitadas por diminutos grãos peloidais (Figura 12F).

9.2.2. *Peloid packstone* (Pp)

As lâminas GP-3 e PA-3 correspondem à microfácies de *peloid packstone*, composta por matriz micrítica e grãos peloidais esféricos a subesféricos sem estrutura interna, de cor amarronzada a acinzentada. Peloides de aproximadamente 30 µm apresentam-se dispersos em meio à matriz ou concentrados na laminação da rocha (Figura 12G).

Na lâmina PA-3 observou-se uma microestrutura conhecida como *loop bedding* (Figura 12H), caracterizada por um conjunto de lâminas fortemente contraídas em intervalos que resultam em uma morfologia semiesférica semelhante à estrutura do tipo “*pinch and swell*”. Tais estruturas são formadas pela contração e estiramento de leitos, nos quais ocorre pronunciado contraste de competência entre sedimentos não-litificados (Calvo *et al.*, 1998).

Alternativamente, estas estruturas são interpretadas como produto de contração na porção interior de camadas depositadas pela cristalização de sais em ambientes evaporíticos (Varejão *et al.*, 2022).

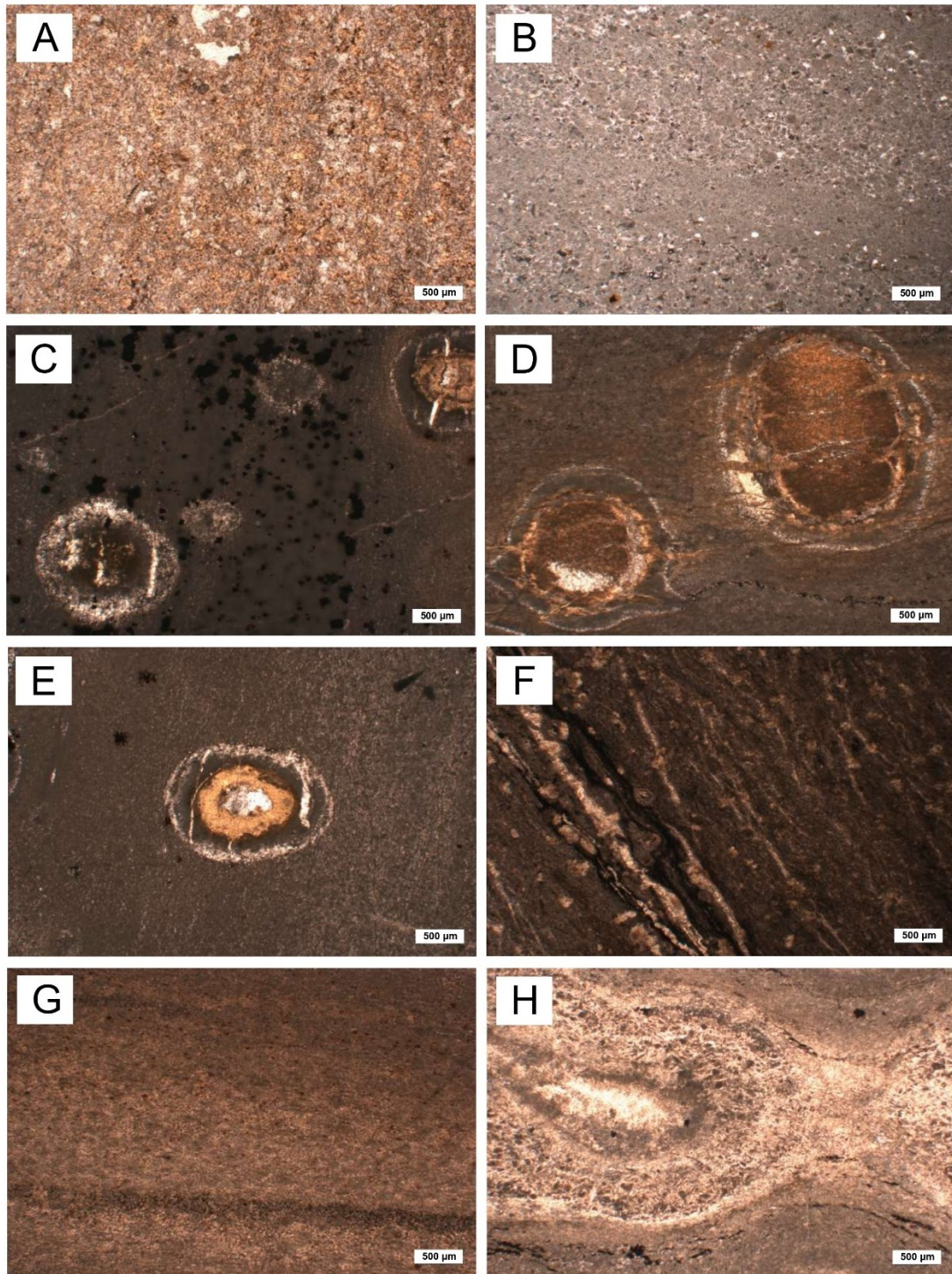


Figura 12: A – *Peloid grainstone* micritizado (lâmina PA-1) ; B – Grãos peloidais maiores concentrados e intercalados com grãos menores (lâmina GP-1); C – Carbonato com piritas cúbicas e framboidais (lâmina PA-6); D e E – Concreções carbonáticas com núcleos de cimento silicoso e de carbonato oxidado (lâmina PA-6); F – Laminações crenuladas em *peloid grainstone* microbial (lâmina PA-2); G – Peloides concentrados na laminação horizontal (lâmina PA-3); H – Microestrutura do tipo *loop bedding* identificada na lâmina PA-3.

9.3. Análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtidas na seção do Parque Geológico de Assistência

A análise dos sinais isotópicos das 16 amostras de carbonatos da seção colunar do Parque Geológico de Assistência resultou na obtenção de valores de razão isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, expressas em ‰VPDB (Tabela 3).

Tabela 3: Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtidos para as amostras da seção colunar do Parque Geológico de Assistência.

Amostra	$\delta^{13}\text{C}$ (‰VPDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰VPDB)
GP-A	-3,74	-4,63
GP-B	-4,66	-6,51
GP-C	-2,09	-6,85
GP-D	-0,29	-6,83
GP-E	+0,92	-7,10
GP-F	+5,24	-4,97
GP-G	+10,19	-6,46
GP-H	+14,94	-7,92
GP-I	+9,74	-6,86
GP-J	+8,70	-7,08
GP-K	+13,46	-4,86
GP-L	+13,88	-4,98
GP-M	+13,45	-6,10
GP-N	+16,33	-6,98
GP-O	+14,66	-7,48
GP-P	+7,36	-7,77

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variam entre -4,66 e +16,33‰, passando de valores negativos na base da seção amostrada, para valores fortemente positivos em direção ao topo. Nota-se que as amostras da porção inferior da seção apresentam valores negativos sem grande variação. Não obstante, a partir da amostra GP-E (1,89 m), os valores se tornam progressivamente mais positivos, alcançando valores de +16,33‰ próximo ao topo. Com relação aos valores de $\delta^{18}\text{O}$, os mesmos variam entre -4,63 e -7,92‰, de forma que não apresentam grande variação ao longo da seção estudada.

A Figura 13 exibe as curvas das razões isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtidas em relação ao posicionamento estratigráfico das amostras. No geral, ambas as curvas apresentam comportamento semelhante, revelando maiores oscilações nas razões aferidas até o nível

estratigráfico da amostra GP-I, passando para um crescimento relativamente constante a partir deste nível.

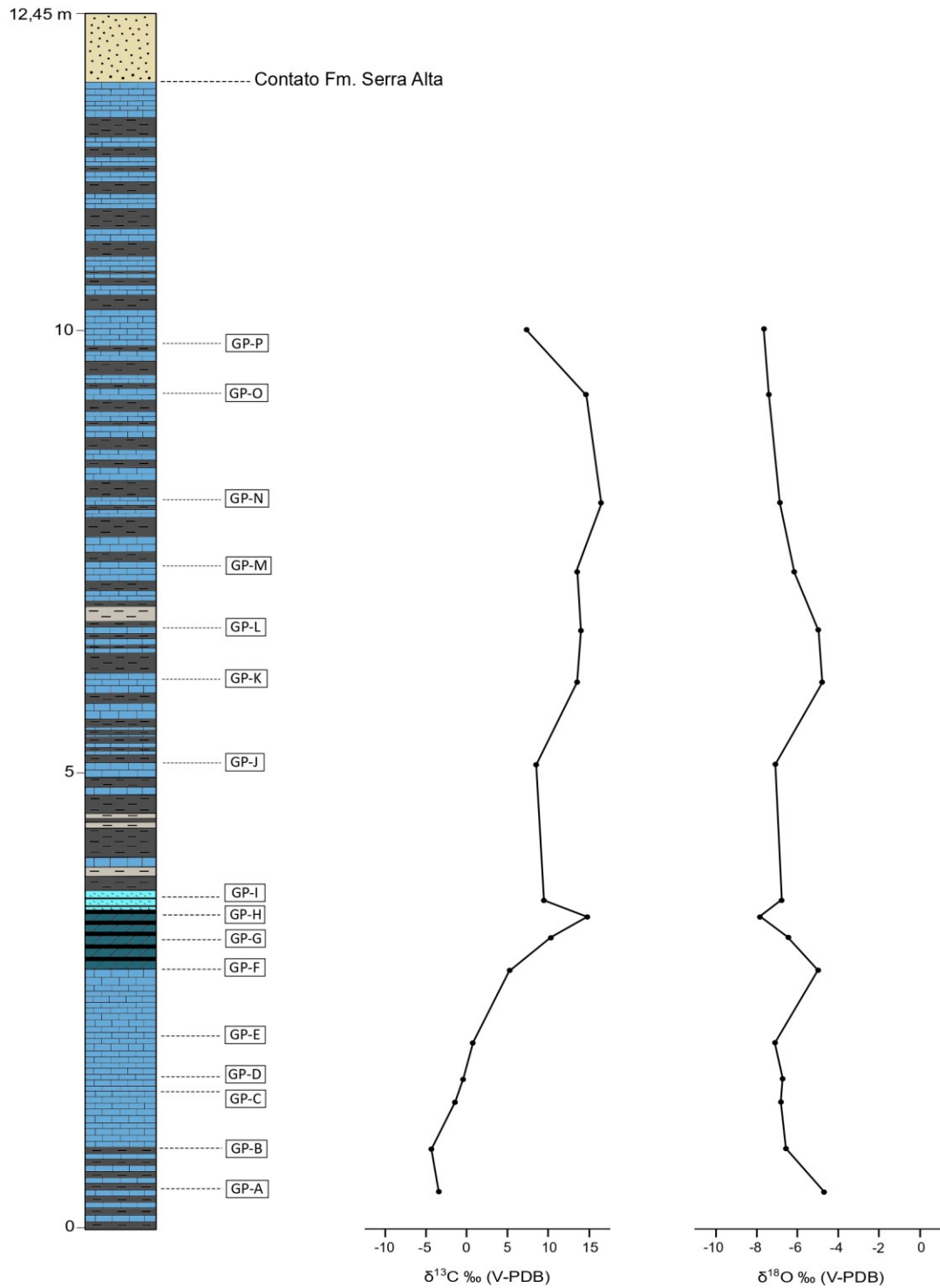


Figura 13: Curvas de variação das razões isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ para a seção colunar do Parque Geológico de Assistência.

Analisando a curva isotópica de $\delta^{13}\text{C}$, é possível observar uma tendência positiva progressivamente crescente para valores cada vez mais positivos até o nível estratigráfico da amostra GP-N, tornando-se menos positiva até a última amostra GP-P (9,85 m). Os valores tornam-se positivos em +0,92‰ e continuam crescentes até o nível da fácies dolomítica (amostra GP-H), atingindo +14,94‰. Na amostra GP-I o valor então decresce para +9,74‰, a partir da qual ocorrem até o final da seção ocorrem fácies carbonáticas intercaladas com fácies siliciclásticas, indicativas da entrada de material terrígeno no sistema. A curva se mantém crescente para valores mais positivos até o nível da amostra GP-O, diminuindo então para +7,36‰.

A curva de $\delta^{18}\text{O}$ revela tendência de crescimento negativa para o topo da seção, atingindo -7,92‰ no nível da amostra GP-H. As maiores oscilações de valores ocorrem até a amostra GP-I, a partir da qual a curva se mantém praticamente constante até -7,08‰ (amostra GP-J, em 5,08 m), passando para uma tendência um pouco menos negativa até a amostra GP-L. A partir dela, o crescimento da curva é praticamente linear até a amostra GP-P (9,84 m), atingindo o valor de -7,77‰.

10. DISCUSSÃO

10.1. Avaliação dos sinais isotópicos de C e O

Os registros sedimentares podem ser afetados por múltiplos fatores de origem sin- e pós-deposicional (Hayes, 1993, Cui *et al.*, 2020). Deste modo, a validação dos valores obtidos é imprescindível para assegurar a confiabilidade dos sinais isotópicos apresentados com relação à preservação do sinal isotópico primário. Segundo Kaufman & Knoll (1995), a composição isotópica do carbono de uma rocha carbonática pode ser alterada pelo reequilíbrio com fluidos de composição isotópica diferente, seja através do neomorfismo, recristalização ou por reações de descarbonatação na presença de rochas siliciclásticas. As composições isotópicas de oxigênio são indicadores sensíveis de diagênese, com uma diminuição nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ resultante de trocas isotópicas com fluidos meteóricos ou hidrotermais.

Ainda segundo os autores, valores de $\delta^{18}\text{O}$ variando entre 0 e -5‰ indicados em outros estudos como indicadores de amostras de calcário menos alteradas, foram consistentes com aqueles registrados em suas amostras. Portanto, calcários com valores de $\delta^{18}\text{O}$ inferiores a -5‰ representam algum grau de alteração isotópica, enquanto amostras com valores abaixo de -10‰

(mais negativos) são consideradas altamente alteradas. Deste modo, considerando que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ obtidos para as amostras aqui analisadas variam entre -4,68 e -7,92‰, todas elas encontram-se dentro do limite aceitável de grau de alteração.

Outro parâmetro analisado na aferição do sinal primário é a covariância entre as razões de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ e o valor do Coeficiente de Pearson (r), que mede o grau de correlação de duas variáveis lineares. Esse coeficiente varia entre -1 e 1, sendo que $r = 0$ indica que as variáveis não dependem linearmente uma da outra. O Coeficiente de Pearson ao quadrado indica o Coeficiente de Determinação (R^2), que representa a porcentagem da variação dos dados em um modelo de regressão linear, no qual se verifica como dois fatores se relacionam entre si.

O gráfico da Figura 14 apresenta as razões de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ e o grau de covariância entre os valores. O valor do Coeficiente de Pearson obtido foi 0,13565, sendo $R^2 = 0,0184$ ou 1,84%, de modo que o valor de “ r ” igual a zero aponta baixíssima covariância, ou seja, as curvas isotópicas das variáveis analisadas não se modificam uma em relação à outra. Sendo assim, é possível validar que os dados não se mostram alterados e que o sinal isotópico primário foi preservado, tornando viável sua utilização para interpretações paleoambientais.

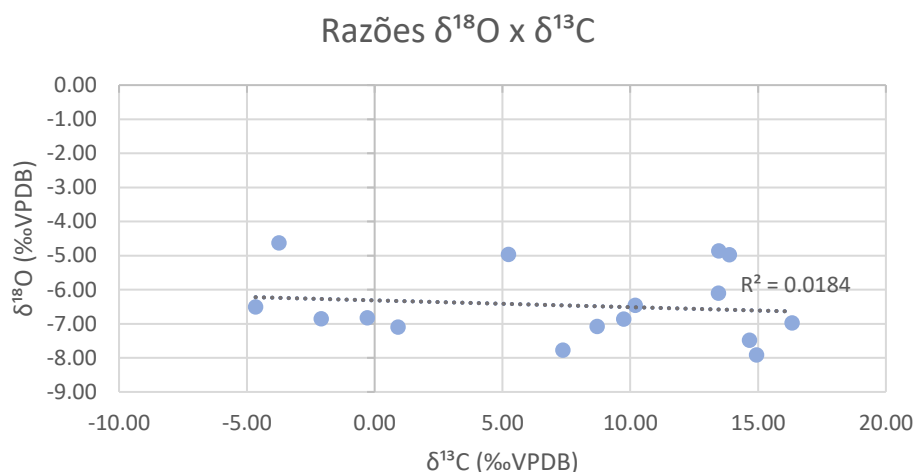


Figura 14: Gráfico das razões isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ e o coeficiente de determinação (R^2).

10.2. Significado paleoambiental de sinais isotópicos de C não convencionais

Rochas carbonáticas superenriquecidas em ^{13}C comumente refletem anomalias no ciclo do carbono (Gu *et al.*, 2004). Embora valores positivos de $\delta^{13}\text{C}$ possam ser indicativos de altas taxas de soterramento de matéria orgânica (como proposto por Hayes *et al.*, 1999), outros

fatores podem gerar valores extremamente positivos, acima de +12‰. Como apresentado no tópico anterior, tais valores são registrados nas seções analisadas da Formação Irati e nas proximidades da área de estudo, em sucessões com valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando de -17,4 a +18,3‰ (De Giovani *et al.*, 1974). Nestas ocorrências, localizadas ao longo da rodovia entre Rio Claro e Piracicaba (SP), são comuns valores de $\delta^{13}\text{C}$ semelhantes aos aferidos na seção do Parque Geológico de Assistência, ou seja, variando de valores negativos na base para valores mais positivos em direção ao topo, que atingem máximos de +14,9‰. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ obtidos por De Giovani *et al.* (1974) variam entre mínimos e máximos de -8,2 e -3,9‰, os quais são também bastante semelhantes àqueles obtidos neste estudo.

No entanto, ressalta-se que o trabalho de De Giovani *et al.* (1974) concluiu que esses mesmos valores não são de sinais primários, de forma que suas composições química e isotópica foram alteradas durante a diagênese. Deste modo, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos pelos autores nos dolomitos da Formação Irati foram então interpretados como produto do fracionamento isotópico cinético entre CO_2 e CH_4 , possivelmente com enriquecimento pontual devido à influência do CO_2 pesado gerado pela troca isotópica entre o dióxido de carbono e metano, ou alterados pelo CO_2 leve formado pela decomposição da matéria orgânica.

É importante ressaltar que nas proximidades da área de estudo, valores originais aferidos para C e O podem também ter sido alterados pelo efeito do metamorfismo térmico de contato, acompanhado pela perda de CO_2 devido às intrusões de soleiras de diabásio (Santos *et al.*, 2009). Nestes casos, são comuns valores de alteração de C e O progressivamente menores ($\delta^{13}\text{C}$ variando de -0,62 a +12,75‰).

O exemplo de carbonatos estudados por Gu *et al.* (2004) no Lago Apopka, na Flórida, revelou o enriquecimento extremo de ^{13}C em reservatórios de carbono inorgânico dissolvido (CID) na coluna d'água e na água dos poros de sedimentos desse lago raso e hipereutrófico. A água dos poros de sedimentos apresentou média elevada de $\delta^{13}\text{C}$ (+26,4‰) associada à alta concentração média de metano (1,23 mmol L⁻¹), enquanto a razão de $\delta^{13}\text{C}$ na coluna d'água variou de mínimos e máximos de +5‰ a +13‰, respectivamente. Neste estudo de caso, o superenriquecimento de ^{13}C no reservatório de CID de água dos poros de sedimentos foi atribuído à atividade metanogênica, que produz CO_2 enriquecido em ^{13}C e CH_4 depletado em ^{13}C . Por outro lado, o enriquecimento de ^{13}C na coluna de água possivelmente está atribuído à difusão e advecção do CID isotopicamente pesado dos sedimentos e ao fracionamento isotópico causado pela fotossíntese de fitoplâncton, atribuída indiretamente à remoção de CH_4 . O balanço da massa de carbono, combinado à profundidade rasa da coluna d'água, mistura de ventos,

sedimentos anóxicos com altas taxas de metanogênese e alta produtividade primária foram as causas consideradas por Gu *et al.* (2004) que levaram ao enriquecimento de ^{13}C nos carbonatos do Lago Apopka.

Estromatólitos holocênicos presentes na Lagoa Salgada, no Rio de Janeiro, também apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ incomumente positivos, atingindo máximos de +16‰ (Birgel *et al.*, 2015). Tais valores positivos não poderiam ser explicados apenas pela fixação fototrófica de CO_2 , sugerindo que a metanogênese foi um processo dominante durante o crescimento dos estromatólitos (Birgel *et al.*, 2015). A perda de metano isotopicamente leve através da coluna de água explicaria o reservatório residual enriquecido com ^{13}C inorgânico dissolvido no qual precipitaram os carbonatos que constituem os estromatólitos.

Excursões positivas anômalas nas curvas isotópicas de C também ocorrem em sucessões Neoproterozoicas, à exemplo dos valores aferidos em unidades carbonáticas do Grupo Bambuí, conhecida como MIBE (*Middle Bambuí Excursion*), preservada nas formações Serra de Santa Helena, Lagoa do Jacaré e Serra da Saudade (Uhlein *et al.*, 2019). Considerando que os sinais $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ registrados nas águas do mar durante a transição Ediacarano-Cambriano normalmente não excedem +6‰ (Prokoph *et al.*, 2008; Halverson *et al.*, 2010), o registro de valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ que atingem +16‰ presentes na anomalia MIBE mostram-se dissociados dos valores globais (Cui *et al.*, 2020). Com base nestes valores anormalmente altos, Cui *et al.* (2020) ponderaram que a excursão MIBE não poderia ser facilmente explicada pelo modelo convencional do ciclo do carbono e pela hipótese de metanogênese em água contida em poros de sedimento. Em contrapartida, controles locais ou restritos à Bacia Bambuí, como a atividade metanogênica na coluna d'água, condições de baixo teor de sulfato e o aumento da reciclagem de carbonatos poderiam ter provocado valores extremamente positivos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$.

Segundo Caetano-Filho *et al.* (2021), a MIBE estaria presente nas formações Sete Lagoas, Lagoa do Jacaré e Serra da Saudade, sendo o enriquecimento de ^{13}C das rochas carbonáticas também associado ao processo de metanogênese. Deste modo, essa excursão isotópica positiva estaria relacionada a uma desconexão entre os ciclos intrabasinal e global do carbono devido ao isolamento da Bacia Bambuí (Caxito *et al.*, 2021). Neste cenário, a atividade metanogênica teria sido fortemente favorecida pela restrição da circulação de água e anoxia da bacia, causando um desequilíbrio entre o CID da bacia e o CO_2 atmosférico. O escape de metano para a atmosfera teria então resultado em um CID enriquecido em ^{13}C devido à disponibilidade de CO_2 metanogênico, causando a precipitação de carbonatos com valores extremamente positivos de ^{13}C .

10.3. Reconstrução paleoambiental da Formação Irati

A partir das descrições das fácies e microfácies carbonáticas das seções estudadas e dos valores isotópicos obtidos, propõe-se que a Formação Irati tenha se depositado em um ambiente de rampa carbonática mista, extensa e relativamente rasa, em condições de *foreshore* e *shoreface* combinadas à condições anóxicas e localmente hipersalinas. Neste cenário, siltitos e folhelhos teriam se depositado em águas calmas e redutoras, havendo suspensão e decantação dos sedimentos finos, que pontualmente intercalavam-se com a deposição de camadas tabulares de sedimentos carbonáticos peloidais depositados em fluxos densos de fundo (hiperpícnais ou por correntes de retorno em eventos de tempestade).

A deposição dos siltitos e folhelhos indica deposição em ambiente raso, possivelmente sem conexão franca com o oceano Panthalassa (Holz *et al.*, 2010). Neste sistema costeiro e abaixo do nível de base das ondas de tempo bom, a baixa circulação e oxigenação das águas produziram um ambiente estagnado em que ocorreu a suspensão e decantação de sedimentos finos. As condições anóxicas neste ambiente restrito permitiram gerar um ambiente sapropélico de fundo, no qual folhelhos ricos em matéria orgânica se depositavam no Membro Assistência. A abundância de matéria orgânica propiciou a geração de folhelhos pirobetuminosos ricos em óleo, detentores de teores de carbono orgânico de até 27% (Milani & De Wit, 2008). Embora fósseis exclusivamente marinhos não tenham sido registrados na Formação Irati (Lavina, 1991), a presença de fósseis de crustáceos do gênero *Clarkecaris*, escamas e dentes de peixes paleonisciformes e celacantiformes (Mezzalana, 1971; Chahud & Petri, 2010; Chahud & Petri, 2016) corrobora com uma conexão marinha restrita.

As camadas mais basais das seções colunares analisadas são marcadas por fácies carbonáticas (Gm, Glp e Glc) de *grainstones* e *packstones* peloidais que passam a intercalar-se com folhelhos pretos. A alternância de sedimentos carbonáticos com sedimentos terrígenos finos aponta variação de fluxos de energia e entrada de material siliciclástico em um sistema de rampa mista rasa. A deposição de sedimentos carbonáticos peloidais no Membro Assistência reflete condições de fluxo energético mais alto, no qual os grãos de peloides são carregados de áreas mais rasas por fluxos hiperpícnais ou correntes de retorno em tempestades, depositando-se em seu local de sedimentação como grãos alóctones retrabalhados (Flügel, 2010). A presença pontual de fácies como Gh e Gga reforça a deposição por fluxos episódicos que apresentam progressiva redução de energia. Em contrapartida, sedimentos pelíticos refletem condições de deposição em águas calmas, havendo suspensão e decantação.

Em direção ao topo da sucessão estudada, o aparecimento de fácies microbiais associadas à fácies evaporíticas refletem um ambiente com alta salinidade e de elevado *stress* ecológico. A ocorrência de microbialitos laminados (fácies MI) sugere precipitação carbonática induzida por atividade microbial em águas rasas e quentes, em condições mais áridas. Estas condições também possibilitaram a precipitação de sais evaporíticos, que ao se expandirem, fragmentaram o material microbial pré-litificado que deu origem à fácies Be.

Como frisado no tópico anterior, em ambientes marinhos modernos, valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ de até +15‰ são normalmente atribuídos à carbonatos autigênicos de zonas metanogênicas, nas quais o carbono leve é removido do sistema de águas residuais pela produção de metano (Meister *et al.*, 2007; Pierre *et al.*, 2016; Cui *et al.*, 2020). Deste modo, sinais de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ anormalmente altos têm sido comumente interpretados como advindos de carbonatos formados em ambientes em que há metanogênese (Birgel *et al.*, 2015, Cui *et al.*, 2020).

Os resultados obtidos neste trabalho ($\delta^{13}\text{C}$ entre -0,29 e +16,33‰) mostram que a interpretação de soterramento de carbono orgânico não explica completamente a presença de valores de isótopos de C extremamente pesados. Deste modo, considerando as particularidades deposicionais e paleogeográficas da Formação Irati, é plausível que a causa desses valores sejam semelhantes àquelas da chamada *Middle Bambuí Excursion*, preservadas nas formações Sete Lagoas, Serra de Santa Helena e Lagoa do Jacaré, do Grupo Bambuí.

Deste modo, o registro de $\delta^{13}\text{C}$ preservado nas seções aqui estudadas podem estar associados à carbonatos autigênicos de zonas metanogênicas em um contexto de confinamento extremo da Bacia do Paraná. Neste cenário, a colisão da placa Patagônica contra a margem sul de Gondwana (Ramos, 1984; 2008), ocorrida durante o Guadalupiano, teria provocado o fechamento progressivo de um mar interior na Bacia do Paraná e o isolamento deste com o oceano Panthalassa (Runnegar & Newell, 1971; Warren *et al.*, 2008; Holz *et al.*, 2010) (Figura 15). A restrição deste mar intrabasinal possivelmente ocasionou a estratificação e estagnação deste imenso corpo de água, o que levou a condições anóxicas e impediu a recarga de sulfato (Caetano-Filho *et al.*, 2021).

Ambientes de baixa concentração de sulfato prejudicam a proliferação de bactérias redutoras de sulfato e dificultam a oxidação anaeróbica do metano, permitindo que comunidades de bactérias metanogênicas se estabeleçam em relação às bactérias redutoras de sulfato nesses ambientes. Assim, a baixa concentração de sulfato inibe a redução de sulfato

microbiano, a oxidação anaeróbica do metano e o fracionamento isotópico de S entre sulfato e sulfeto (Cui *et al.*, 2020).

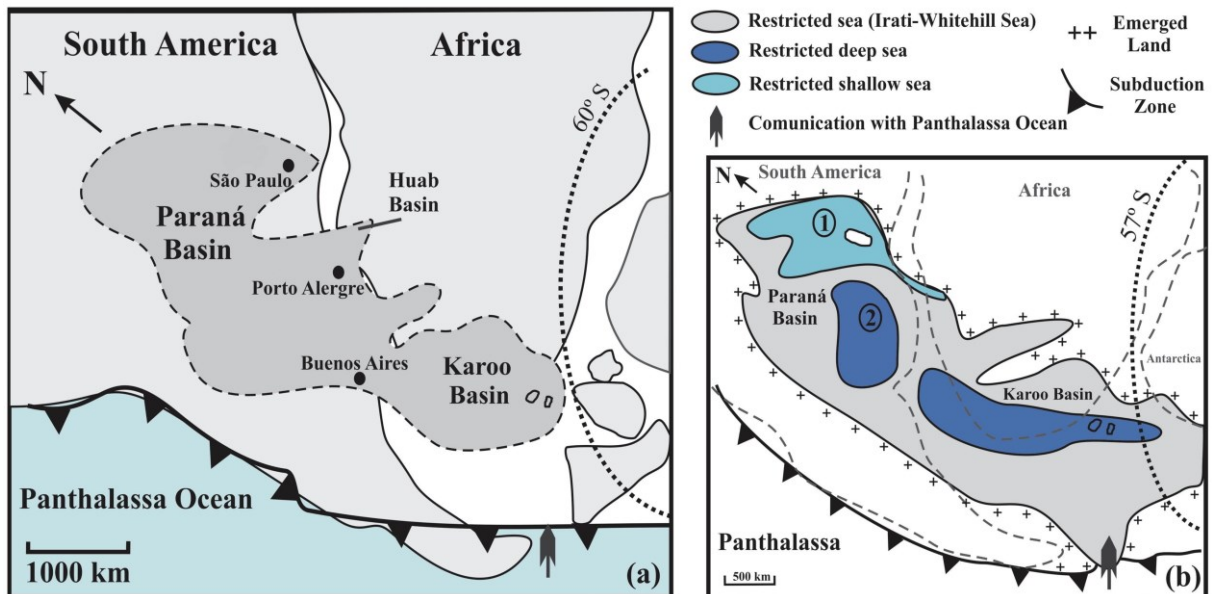


Figura 15: (a) Reconstrução paleogeográfica representando a conectividade das bacias do Paraná, Karoo e Huab no sudoeste do Gondwana; (b) Detalhe das regiões rasas e profundas do mar Irati-Whitehil. Modificado de Martins *et al.* (2020).

Em ambientes anóxicos e depletados em sulfato, a metanogênese produz dois compostos de carbono com composições isotópicas distintas, sendo eles CH_4 empobrecido em ^{13}C e CO_2 enriquecido em ^{13}C (Whiticar *et al.*, 1986). Em condições favoráveis, predominantemente anóxicas, limitadas em sulfato e eventualmente hipersalinas e rasas, a atividade metanogênica provocaria o aumento da concentração de metano e sua liberação para a atmosfera. Deste modo, o gradual aumento da metanogênese no mar restrito em que se depositou a Formação Irati produziria CO_2 em grande quantidade, o que levaria ao escape de CH_4 empobrecido em ^{13}C para a atmosfera.

Portanto, as mudanças paleoambientais relacionadas à progressiva desconectividade da Bacia do Paraná com o oceano Panthalassa teriam resultado em um mar anóxico, depletado em sulfato e dominado pela metanogênese. Tais condições possivelmente dificultaram a oxidação do metano, permitindo seu escape para a atmosfera. Isto teria resultado em CID enriquecido em ^{13}C derivado do CO_2 metanogênico, causando a precipitação de carbonatos com valores de $\delta^{13}\text{C}$ de até +16,33‰ em um ambiente metanogênico, com alta salinidade e progressivamente mais árido.

No que concerne às variações de $\delta^{18}\text{O}$, tem-se que carbonatos precipitados em águas hipersalinas geralmente apresentam valores isotópicos mais positivos (Hoefs, 2004). Deste modo, considera-se que os carbonatos teriam se depositado em ambiente com aumento progressivo de salinidade, possivelmente resultante do aumento da taxa de evaporação em condições climáticas progressivamente mais áridas. No caso da Formação Irati, a evidência de condições evaporíticas é reforçada pela presença de fácies evaporíticas na base da seção estudada, admitindo-se que a salinidade diminuiu em direção ao topo.

Finalmente, a hipótese de deposição da Formação Irati durante um cenário de progressivo confinamento de um mar interior é reforçada pela: i) presença de fácies e estruturas evaporíticas na unidade; ii) abundância de fácies de águas rasas sem evidência da atuação de macro e mesomárés, e iii) valores extremamente altos de $\delta^{13}\text{C}$ registrados nas fácies carbonáticas.

11. CONCLUSÕES

A criteriosa revisão bibliográfica, em conjunto com a interpretação das fácies e microfácies sedimentares e análise dos dados geoquímicos, indicam que a Formação Irati tenha se depositado em uma rampa carbonática relativamente rasa, anóxica e com elevada preservação de matéria orgânica.

A avaliação dos sinais de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ e a análise de covariância entre estas razões indicou que as amostras apresentam sinal primário preservado. Deste modo, a interpretação das curvas isotópicas permitiu: i) comparar a curva de $\delta^{18}\text{O}$ obtida com a curva global do Permiano, que ao final do período atingiu valores de até -5‰, e ii) inferir que a tendência negativa observada na curva de $\delta^{18}\text{O}$ sugere precipitação de carbonatos em ambiente com aumento progressivo de salinidade.

Os valores anormalmente positivos aferidos na curva de $\delta^{13}\text{C}$ foram associados a carbonatos precipitados em condição de metanogênese, em um corpo d'água confinado devido à colisão entre a Placa Patagônica e a margem sul de Gondwana. Neste contexto, a Bacia do Paraná passou por um progressivo encerramento que restringiu sua conexão com o oceano Panthalassa e abrigou um mar cada vez mais restrito em seu interior. O confinamento de águas depletadas em sulfato em um ambiente raso e redutor, combinado a um clima gradualmente mais árido, propiciou condições hipersalinas ideais à proliferação microbiana e ao processo de metanogênese. O ambiente dominado pela atividade metanogênica levou ao escape de metano

para a atmosfera, o que resultou em CID enriquecido com ^{13}C derivado de CO_2 metanogênico. Consequentemente, os carbonatos e a matéria orgânica produzida pela fotossíntese adquiriram composições isotópicas igualmente enriquecidas em ^{13}C .

Em suma, os valores extremamente positivos de $\delta^{13}\text{C}$ aferidos na Formação Irati representam o desequilíbrio entre o CO_2 atmosférico e o reservatório CID em uma grande bacia restrita, resultante do confinamento imposto pelas condições paleogeográficas do Permiano superior.

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARAL, Sérgio Estanislau do. Contribuição ao conhecimento geológico, petrográfico e sedimentológico da Formação Irati no Estado de São Paulo. 1967. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- ARMSTRONG, Howard A.; BRASIER, Martin D. Microfossils, Stable Isotopes and Ocean-Atmosphere History. *Microfossils*, p. 25-34, 2004.
- BARBOSA, Octavio; ALMEIDA, FFM de. A Série Tubarão na bacia do Rio Tietê, Estado de São Paulo. *Notas Preliminares e Estudos*, v. 48, p. 16, 1949.
- BARBOSA, Octavio; DE ANDRADE GOMES, Franklin. Pesquisa de petróleo na bacia do rio Corumbataí, Estado de São Paulo. Ministério da Agricultura, Departamento Nacional da Produção Mineral, Divisão de Geologia e Mineralogia, 1958.
- BASTOS, Lucas Pinto Heckert *et al.* The birth and demise of the vast epicontinental Permian Irati-Whitehill sea: evidence from organic geochemistry, geochronology, and paleogeography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 562, p. 110103, 2021.
- BIRGEL, Daniel *et al.* Methanogenesis produces strong ^{13}C enrichment in stromatolites of Lagoa Salgada, Brazil: a modern analogue for Palaeo-/Neoproterozoic stromatolites?. *Geobiology*, v. 13, n. 3, p. 245-266, 2015.
- BUGGISCH, Werner *et al.* Carboniferous–Permian carbon isotope stratigraphy of successions from China (Yangtze platform), USA (Kansas) and Russia (Moscow Basin and Urals). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 301, n. 1-4, p. 18-38, 2011.
- CAETANO-FILHO, Sergio *et al.* A large epeiric methanogenic Bambuí sea in the core of Gondwana supercontinent?. *Geoscience Frontiers*, v. 12, n. 1, p. 203-218, 2021.
- CALVO, Jose P. *et al.* Microdeformation of lacustrine laminite sequences from Late Miocene formations of SE Spain: an interpretation of loop bedding. *Sedimentology*, v. 45, n. 2, p. 279-292, 1998.
- CAXITO, Fabricio *et al.* Goldilocks at the dawn of complex life: mountains might have damaged Ediacaran–Cambrian ecosystems and prompted an early Cambrian greenhouse world. *Scientific Reports*, v. 11, n. 1, p. 20010, 2021.
- CHAHUD, Artur; PETRI, Setembrino. O tubarão *Taquaralodus albuquerquei* (Silva Santos, 1946) do Membro Taquaral (Permiano, Formação Irati) no Estado de São Paulo. *Acta Biologica Paranaense*, v. 39, 2010.
- CHAHUD, Artur; PETRI, Setembrino. Paleontologia da fácies arenosa do Membro Taquaral (Permiano) no Estado de São Paulo: estado da arte e contribuições adicionais. *Geologia USP. Série Científica*, v. 16, n. 3, p. 105-115, 2016.

- CORDANI, Umberto G. *et al.* Estudo preliminar de integração do Pré-Cambriano com os eventos tectônicos das bacias sedimentares brasileiras. *Ciência. Técnica. Petróleo*. Seção: Exploração de Petróleo, n. 14, p. 1-70, 1984.
- CUI, Huan *et al.* Was the Ediacaran Shuram Excursion a globally synchronized early diagenetic event? Insights from methane-derived authigenic carbonates in the uppermost Doushantuo Formation, South China. *Chemical Geology*, v. 450, p. 59-80, 2017.
- CUI, Huan *et al.* Global or regional? Constraining the origins of the middle Bambuí carbon cycle anomaly in Brazil. *Precambrian Research*, v. 348, p. 105861, 2020.
- DE GIOVANI, Wagner Ferraresi *et al.* Unusual isotopic composition of carbonates from the Irati Formation, Brazil. *Geological Society of America Bulletin*, v. 85, n. 1, p. 41-44, 1974.
- DUNHAM, Robert J. Classification of carbonate rocks according to depositional textures. In: Ham, W.E. (Ed.), *Classification of Carbonate Rocks - A Symposium*. American Association of Petroleum Geologists, 108-121 p, 1962.
- EMBRY, Ashton F.; KLOVAN, J. Edward. A Late Devonian reef tract on northeastern Banks Island, NWT. *Bulletin of Canadian petroleum geology*, v. 19, n. 4, p. 730-781, 1971.
- FAURE, Kevin; COLE, Doug. Geochemical evidence for lacustrine microbial blooms in the vast Permian Main Karoo, Paraná, Falkland Islands and Huab basins of southwestern Gondwana. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 152, n. 3-4, p. 189-213, 1999.
- FOLLING, P.G., FRIMMEL, H.E. Chemostratigraphic correlation of carbonate successions in the Gariep and Saldania Belts, Namibia and South Africa. *Basin Res.* 14, 69–88. 2002.
- FÚLFARO, Vicente José; SUGUIO, Kenitiro. Vertical movements in continental southern Brazil during the Cenozoic. *Earth Rheology, isostasy and eustasy*, p. 419-425, 1980.
- FLÜGEL, Erik; FLÜGEL, Erik. Basin Analysis: Recognizing Depositional Settings. *Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis, Interpretation and Application*, p. 725-802, 2010.
- GRAVENOR, C. P.; ROCHA-CAMPOS, A. C. Patterns of Late Paleozoic glacial sedimentation on the southeast side of the Paraná Basin, Brazil. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 43, n. 1-2, p. 1-39, 1983.
- GOLDBERG, Karin; HUMAYUN, Munir. Indicadores geoquímicos das condições paleoredox em folhelhos ricos em matéria orgânica da Formação Irati, Permiano da Bacia do Paraná, Sul do Brasil. *Brazilian Journal of Geology*, v. 46, p. 377-393, 2016.
- GU, Binhe; SCHELSKE, Claire L.; HODELL, David A. Extreme ^{13}C enrichments in a shallow hypereutrophic lake: Implications for carbon cycling. *Limnology and Oceanography*, v. 49, n. 4, p. 1152-1159, 2004.

- HACHIRO, Jorge; COIMBRA, Armando Márcio. Litotipos, associações faciológicas e sistemas deposicionais da Formação Irati no Estado de São Paulo. 1991.
- HACHIRO, Jorge. O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. 1996. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- HALVERSON, Galen P. *et al.* Neoproterozoic chemostratigraphy. *Precambrian Research*, v. 182, n. 4, p. 337-350, 2010.
- HAYES, J. M. Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. *Marine Geology*, v. 113, n. 1-2, p. 111-125, 1993.
- HAYES, John M.; STRAUSS, Harald; KAUFMAN, Alan J. The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. *Chemical Geology*, v. 161, n. 1-3, p. 103-125, 1999.
- HENDERSON, C.M., WARDLAW, B.R., DAVYDOV, V.I., SCHMITZ, M.D., SCHIAPPA, T.A., TIERNEY, K.E., e SHEN, S.Z. Proposal for base-Kungurian GSSP: Permophiles, no. 56, p. 8-21. 2012.
- HOEFS, Jochen. Stable Isotope in Geochemistry. Springer-Verlag. Germany. 5, 244 p, 2004.
- HOFFMAN, David W.; RASMUSSEN, Cornelia. Absolute carbon stable isotope ratio in the Vienna Pee Dee Belemnite isotope reference determined by ^1H NMR spectroscopy. *Analytical Chemistry*, v. 94, n. 13, p. 5240-5247, 2022.
- HOLZ, Michael et al. A stratigraphic chart of the Late Carboniferous/Permian succession of the eastern border of the Paraná Basin, Brazil, South America. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 29, n. 2, p. 381-399, 2010.
- KAUFMAN, Alan J.; KNOLL, Andrew 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.
- KAUFMAN, Alan J.; XIAO, Shuhai. High CO_2 levels in the Proterozoic atmosphere estimated from analyses of individual microfossils. *Nature*, v. 425, n. 6955, p. 279-282, 2003.
- KORTE, Christoph et al. Oxygen isotope values from high-latitudes: Clues for Permian sea-surface temperature gradients and Late Palaeozoic deglaciation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 269, n. 1-2, p. 1-16, 2008.
- KNAUTH, L. Paul; KENNEDY, Martin J. The late Precambrian greening of the Earth. *Nature*, v. 460, n. 7256, p. 728-732, 2009.
- KNOLL, A. H. et al. Secular variation in carbon isotope ratios from Upper Proterozoic successions of Svalbard and East Greenland. *Nature*, v. 321, n. 6073, p. 832-838, 1986.
- LAVINA, E. M. Geologia sedimentar e paleogeografia do Neopermiano e Eotriássico (intervalo Kazaniano-Scythiano) da Bacia do Paraná. Porto Alegre, 333 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1991.

- MARTINS, Cintia Mayra S. et al. Evaluation of thermal effects of intrusive rocks on the kerogen present in the black shales of Irati Formation (Permian), Paraná Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 100, p. 102559, 2020.
- MARTINS, Laercio Lopes et al. Organic geochemical signals of freshwater dynamics controlling salinity stratification in organic-rich shales in the Lower Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil). *Organic Geochemistry*, v. 140, p. 103958, 2020.
- MEISTER, Patrick et al. Dolomite formation in the dynamic deep biosphere: results from the Peru Margin. *Sedimentology*, v. 54, n. 5, p. 1007-1032, 2007.
- MEZZALIRA, S. Contribuição ao conhecimento da geologia de subsuperfície e da paleontologia da Formação Irati, no Estado de São Paulo. *Anais da Academia Brasileira de Ciências (Suplemento)*, v. 43, p. 273-336, 1971.
- MILANI, Edson J. Intraplate tectonics and the evolution of the Paraná basin, SE Brazil. In: *Conference on inversion tectonics of the Cape Fold Belt*, p. 101-108, 1992.
- MILANI, Edson J. Evolução Tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu Relacionamento com a Geodinâmica Fanerozóica do Gondwana Sul-ocidental. 1997. Dissertação de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS).
- MILANI, Edison J. et al. Orogenias paleozóicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 28, n. 4, p. 473-484, 1998.
- MILANI, Edson Jose. *et al.* Bacia do Paraná, *Boletim de Geociências da Petrobrás*, Rio de Janeiro, 15(2), 265-287 p, 2007.
- MILANI, Edison J.; DE WIT, Maarten. J. Correlations between the classic Paraná and Cape–Karoo sequences of South America and southern Africa and their basin infills flanking the Gondwanides: du Toit revisited. *Geological Society, London, Special Publications*, v. 294, n. 1, p. 319-342, 2008.
- PIERRE, Catherine *et al.* Mineralogical, geochemical and isotopic characterization of authigenic carbonates from the methane-bearing sediments of the Bering Sea continental margin (IODP Expedition 323, Sites U1343–U1345). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 125, p. 133-144, 2016.
- PROKOPH, A.; SHIELDS, G. A.; VEIZER, J. Compilation and time-series analysis of a marine carbonate $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{34}\text{S}$ database through Earth history. *Earth-Science Reviews*, v. 87, n. 3-4, p. 113-133, 2008.
- RAMOS, V. A. Patagonia: un continente paleozoico a la deriva?. In: *9° Congreso Geológico Argentino*, SC Bariloche, Buenos Aires, p. 311-325, 1984.
- RAMOS, Victor A. Patagonia: a Paleozoic continent adrift?. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 26, n. 3, p. 235-251, 2008.

- RICARDI-BRANCO, Fresia; DE CAIRES, Edgar Taveiros; SILVA, Adalene Moreira. Levantamento de ocorrências fósseis nas pedreiras de calcário do Subgrupo Irati no estado de São Paulo, Brasil. *Brazilian Journal of Geology*, v. 38, n. 1, p. 78-86, 2008.
- RODRIGUES, R. Aplicação da estratigrafia química na identificação de eventos paleoceanográficos: exemplos do Paleozóico ao Cenozóico. 1º Seminário Latino-Americano de Geoquímica Orgânica no Meio Ambiente. *Boletim de Resumos Expandidos*, p. 91-99, 1995.
- RODRIGUES, Gislaine Bertoglio; FAUTH, Gerson. Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo: metodologias, aplicações e desafios. *Terrae Didactica*, v. 9, n. 1, p. 34-49, 2013.
- RUNNEGAR, Bruce; NEWELL, Norman Dennis. Caspian-like relict molluscan fauna in the South American Permian. *Bulletin of the AMNH*; v. 146, article 1. 1971.
- SANTOS, Roberto Ventura *et al.* Shrimp U–Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana research*, v. 9, n. 4, p. 456-463, 2006.
- SANTOS, Roberto Ventura *et al.* Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 28, n. 1, p. 14-24, 2009.
- SCHNEIDER, R. L *et al.* Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: Congresso brasileiro de Geologia, v. 28, p. 41-65, 1974.
- SHEN, Shu-Zhong; MEI, Shi-Long. Lopingian (Late Permian) high-resolution conodont biostratigraphy in Iran with comparison to South China zonation. *Geological Journal*, v. 45, n. 2-3, p. 135-161, 2010.
- UHLEIN, Gabriel J. *et al.* Ediacaran paleoenvironmental changes recorded in the mixed carbonate-siliciclastic Bambuí Basin, Brazil. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology*, v. 517, p. 39-51, 2019.
- VAREJÃO, Filipe Giovanini *et al.* Evaluation of distinct soft-sediment deformation triggers in mixed carbonate-siliciclastic systems: Lessons from the Brazilian Pre-Salt analogue Crato Formation (Araripe Basin, NE Brazil). *Marine and Petroleum Geology*, v. 140, p. 105673, 2022.
- WALKER, Roger G. Facies model: response to sea level change. *Geol. Asso. Canada*, v. 409, 1992.
- WALKER, Roger. G. Facies models revisited. 2006.
- WALLMANN, Klaus; ALOISI, Giovanni. The global carbon cycle: geological processes. *Fundamentals of geobiology*, p. 20-35, 2012.

- WARREN, Lucas Veríssimo *et al.* Evolução sedimentar da Formação Rio do Rasto (Permo-Triássico da Bacia do Paraná) na porção centro sul do estado de Santa Catarina, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 38, n. 2 (suplemento), p. 213-227, 2008.
- WARREN, Lucas Veríssimo *et al.* The Serra Alta formation, permian, in the central-eastern portion of São Paulo State, Paraná basin, Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, v. 45, p. 109-126, 2015.
- WARREN, Lucas Veríssimo *et al.* A Permian methane seep system as a paleoenvironmental analogue for the pre-metazoan carbonate platforms. *Brazilian Journal of Geology*, v. 47, p. 722-733, 2017.
- WEFER, Gerold *et al.* Clues to ocean history: a brief overview of proxies. Use of proxies in paleoceanography: examples from the South Atlantic, p. 1-68, 1999.
- WHITE William M. Stable Isotopes Geochemistry. *Geochemistry*, 9, 358-414 p, 2005.
- WHITICAR, Michael J.; FABER, Eckard; SCHOELL, MJGECA. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation— isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 50, n. 5, p. 693-709, 1986.
- ZÁLAN Pedro Victor *et al.* The Paraná Basin. In: Leighton, M.W., Kolata, D.R., Oltz, D.F., Eidel, J. (Eds.), *Interior cratonic Basins*. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, 681-708 p, 1990.