

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Geologia

ANÁLISE DAS RAZÕES ISOTÓPICAS DE $87\text{SR}/86\text{SR}$ EM
MESOSSAURÍDEOS DO MEMBRO ASSISTÊNCIA DA FORMAÇÃO IRATI –
SP

Bruna Numeriano da Silva Lima

Orientador: Prof. Dr. Lucas Veríssimo Warren

Coorientador: Gabriel Corrêa Antunes

Rio Claro - SP

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências

Exatas Câmpus de Rio Claro

BRUNA NUMERIANO DA SILVA LIMA

ANÁLISE DAS RAZÕES ISOTÓPICAS DE $^{87}\text{SR}/^{86}\text{SR}$ EM MESOSSAURÍDEOS
DO MEMBRO ASSISTÊNCIA DA FORMAÇÃO IRATI – SP

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

Rio Claro – SP

2023

L732a

Lima, Bruna Numeriano da Silva

Análise das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em mesossaurídeos do Membro
Assistência da Formação Irati – SP / Bruna Numeriano da Silva Lima. -- Rio Claro,
2023

48 p. : il., tabs., fotos, mapas

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

Orientador: Lucas Veríssimo Warren

Coorientador: Gabriel Corrêa Antunes

1. Geologia estratigráfica Permiano. 2. Gondwana (Geologia). 3. Geoquímica. 4.
Isótopos estáveis. 5. Estrôncio. I. Título.

BRUNA NUMERIANO DA SILVA LIMA

ANÁLISE DAS RAZÕES ISOTÓPICAS DE $^{87}\text{SR}/^{86}\text{SR}$ EM MESOSSAURÍDEOS DO
MEMBRO ASSISTÊNCIA DA FORMAÇÃO IRATI – SP

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

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Lucas Veríssimo Warren (Orientador)

Msc. Gabriel Corrêa Antunes (Coorientador)

Dra. Juliana Okubo

Prof. Dr. Sérgio Caetano Filho

Rio Claro, 05 de Dezembro de 2023.

Assinatura do(a) aluno(a)

Assinatura do(a) orientador(a)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha família por sempre estar ao meu lado, especialmente ao meu pai, Luis Carlos, à minha mãe, Beatriz, e aos meus irmãos, Francielle e Luis Henrique, que me socorreram e me levantaram sempre que caí ou precisei. Agradeço por terem enxugado cada lágrima minha, por terem me apoiado para que eu pudesse continuar e chegar até aqui.

Aos meus orientadores, Lucas Warren e Gabriel Antunes, agradeço por cada conversa, por cada palavra corrigida e por terem me aceitado como orientanda no momento mais crítico. Vocês me ajudaram não só academicamente, mas também emocionalmente. Todas as vezes que o desespero batia, vocês me deram estrutura para continuar. Jamais me esquecerei disso.

Aos meus amigos, mesmo os mais distantes, mesmo aqueles que já não fazem mais parte do meu dia a dia, mas de alguma forma contribuíram para o meu crescimento. Em especial ao Dr. Walter Garcez, um dos meus maiores apoiadores e que, infelizmente, já nos deixou. À minha psicóloga Tamires, que me acompanhou em todo o processo, orientando-me e tranquilizando-me para que eu alcançasse meu potencial.

Aos meus professores, desde o ensino médio até o cursinho e na faculdade, cada um de vocês teve uma contribuição.

RESUMO

A Formação Irati é a unidade basal do Grupo Passa Dois, Permiano da Bacia do Paraná. Esta Formação é caracterizada por sua grande continuidade lateral, e exhibe em seu registro geológico dois membros: Taquaral (inferior) e Assistência (superior). Neste trabalho, a porção alvo foi o Membro Assistência, característico por seu conteúdo fossilífero e camadas de folhelhos intercaladas com rochas dolomíticas. A unidade apresenta um contexto paleogeográfico restrito, definido como mar epicontinental. Apesar de a Formação já ter sido alvo de diversos estudos, o caráter anômalo de seu contexto paleoambiental e paleogeográfico ainda apresenta lacunas. No intuito de discutir sobre esses aspectos e obter novas informações acerca do contexto paleogeográfico e do paleoambiente, foram feitas análises geoquímicas isotópicas de estrôncio (isótopos $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) em fósseis de mesossaurídeos e em dolomitos do Membro Assistência. Foram analisadas 8 amostras no total, 6 de fósseis e 2 de rochas. As amostras foram analisadas no espectrômetro de massa multicoletor por termo-ionização. A partir destas análises, foi notada uma heterogeneidade isotópica entre as amostras, tanto em cada fóssil como em cada amostra de rocha. Além dessa heterogeneidade, as razões isotópicas obtidas se apresentam muito mais elevadas do que o esperado para o Permiano global, variando de 0,709682 a 0,711087. A partir desta análise foram discutidas quais as hipóteses para estes valores se mostrarem tão altos. A principal hipótese sugere que o contexto paleogeográfico e ambiente restrito da Formação Irati são os principais responsáveis pelos valores excedentes para o Permiano, devido ao fato de que ambientes restritos ou de conexão parcialmente limitada com o oceano podem apresentar uma pré-disposição para concentração de Sr radiogênico no ambiente deposicional, a depender da composição química das rochas que alimentaram o sistema deposicional. Por outro lado, discute-se a hipótese de que as amostras analisadas apresentam valores alterados por processos diagenéticos e pós-deposicionais. Desta forma, o presente trabalho buscou abordar, da maneira mais ampla possível, o significado dos valores elevados de $^{87}/^{86}\text{Sr}$ da Formação Irati e contribuir para o conhecimento acerca dessa unidade.

Palavras-chave: paleogeografia, geoquímica, isótopos de estrôncio, Permiano.

ABSTRACT

The Irati Formation is the basal unit of the Passa Dois Group, Permian of the Paraná Basin. This formation is characterized by its significant lateral continuity and displays two members in its geological record: Taquaral (basal) and Assistência (upper). In this study, the target portion was the Assistência Member, distinguished by its fossil content and layers of shales interbedded with dolomitic rocks. The unit exhibits an restricted paleogeographic context, defined as an epicontinental sea. Despite the Formation having been the subject of various studies, the anomalous nature of its paleoenvironmental and paleogeographic context still presents gaps. In an effort to discuss these aspects and obtain new information about the paleogeographic and paleoenvironmental context, geochemical analyses of strontium isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) were conducted on fossils of mesosaurs and dolomites from the Assistência Member. A total of 8 samples were analyzed, 6 of fossils and 2 of rocks. The samples were examined using a multi-collector thermal ionization mass spectrometer. From these analyses, isotopic heterogeneity was observed among the samples, both within each fossil and each rock sample. In addition to this heterogeneity, the obtained isotopic ratios are much higher than expected for the global Permian, ranging from 0.709682 to 0.711087. This analysis led to a discussion of hypotheses to explain why these values are so high. The primary hypothesis suggest that the paleogeographic context and restricted environment of the Irati Formation are the main contributors to the excess values for the Permian, due to the fact that restricted (or with partially limited connection to the ocean) environments may predispose to the concentration of radiogenic Sr in the depositional environment, depending on the chemical composition of the rocks that fed the depositional system. On the other hand, it is also discussed a hypothesis in which the analyzed samples have altered values due to diagenetic and post-depositional processes. In this way, the present work sought to address, as broadly as possible, the significance of the elevated values of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the Irati Formation and contribute to the understanding of this unit.

Keywords: paleogeography, geochemistry, strontium isotopes, Permian.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. OBJETIVO E JUSTIFICATIVA.....	8
3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....	9
3.1 A Bacia do Paraná.....	9
3.2 Formação Irati	10
3.2.1 Ambientes deposicionais e paleogeografia.....	12
3.2.2 Geoquímica.....	13
3.2.3 Conteúdo fossilífero	13
3.3 Caracterização dos fósseis.....	14
3.4 Processos de fossilização	16
3.5 Isótopos de estrôncio	18
3.5.1 Isótopos de estrôncio na geologia.....	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
5. RESULTADOS.....	25
6. DISCUSSÃO.....	26
6.1 Avaliação da qualidade da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	26
6.2 Significado paleoambiental das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	28
6.2.1 Hipótese 1 - Os dados obtidos encontram-se alterados.....	30
6.2.2 Hipótese 2 - Os dados obtidos não se encontram alterados	32
7. CONCLUSÕES.....	37
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39

1. INTRODUÇÃO

A Formação Irati é uma unidade mista siliciclástica-carbonática pertencente à Bacia do Paraná, de idade permiana. É constituída por dois membros, o Membro Taquaral, inferior, que apresenta siltitos argilosos e folhelhos, e o Membro Assistência, superior, constituído de folhelhos betuminosos intercalados com carbonatos geralmente dolomíticos (AMARAL, 1967). Esta Formação é caracterizada por sua grande continuidade lateral, estendendo-se pelos estados de Mato Grosso, Goiás, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, além de estar presente no Uruguai e Argentina (HACHIRO, 1996). A unidade também apresenta correlação com a Formação Whitehill da Bacia Karoo, na África do Sul, com a Formação Huab, Bacia do Huab na Namíbia e com a porção superior do Membro Black Rock da Formação Port Sussex nas Ilhas Falklands (FAURE & COLE, 1999; ARAÚJO et al., 2001; COLE & MCLACHLAN, 1991; STOLLHOFEN et al., 2000). Seu registro fóssilífero, principalmente os mesossaurídeos, foi usado como argumento paleontológico a favor da Teoria da Deriva continental (DU TOIT, 1937). Os mesossauros são um grupo de amniotas primitivos extintos, sendo encontrados nas cidades de Rio Claro, Santa Rosa do Viterbo, em outros estados brasileiros, como Goiás, e também em unidades correlatas no continente africano (VIEIRA et al., 1991, HACHIRO, 1996; FAURE & COLE, 1999). Até os dias de hoje a Formação Irati é alvo de estudos geológicos, dentre os quais se destacam as discussões acerca da evolução da Bacia do Paraná e seu contexto paleogeográfico (MILANI & RAMOS, 1998; BASTOS et al., 2021; SILVA et al., 2023).

Apesar dos avanços nos estudos sobre a Formação Irati, esta unidade ainda apresenta certa escassez de dados. O caráter restrito de seu contexto paleoambiental e paleogeográfico, embora já estudado por diferentes indicadores (DE GIOVANI et al., 1974; FAURE & COLE, 1999; ARAÚJO et al., 2001; SANTOS et al., 2009; MARTINS et al., 2020; BASTOS et al., 2021; ANTUNES et al., 2022; SILVA et al., 2023; BRITO et al., 2023), ainda carece de um maior entendimento. Deste modo, neste presente trabalho, pretende-se contribuir para tais discussões através de dados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e suas possíveis implicações paleoambientais e paleogeográficas. O Sr foi escolhido pois é um elemento não volátil que fica

predominantemente incorporado nos oceanos durante a evaporação, e pode apresentar aspectos sobre o momento da deposição da rocha. Este elemento também aponta indícios de processos diagenéticos e pós-deposicionais (BANNER, 2004). Além disso, o estrôncio vem sendo usado em muitos trabalhos como um balizador de idade, sendo analisado frequentemente em fósseis de conodontes e carapaças de foraminíferos (VEIZER & COMPSTON 1974, DENISON et al. 1994, MARTIN & MACDOUGALL 1995, MORANTE 1996, KORTE et al., 2003, 2004, 2006, TIERNEY 2010, SEDLACEK ET al., 2014, ZERFASS et al., 2011 e outros).

Neste trabalho, foram realizadas análises de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em fósseis de mesossaurídeos e em dolomitos do Membro Assistência. Devido à sua amplitude geográfica, os mesossauros são utilizados em correlações estratigráficas e reconstruções paleogeográficas do Gondwana, tornando-se muito úteis para articular e discutir acerca do contexto paleoambiental e paleogeográfico da Formação Irati e suas unidades correlatas (FRANÇA et al., 1995; MILANI, 1997). Deste modo, o presente trabalho visa apresentar novos dados que corroborem a hipótese de pouca conectividade do Mar do Irati com o Oceano Panthalassa por meio de comparações dos dados obtidos com dados previamente publicados para o Permiano global, bem como discutir os aspectos e significados paleoambientais com base em dados geoquímicos obtidos para o Membro Assistência.

2. OBJETIVO E JUSTIFICATIVA

Apesar dos estudos já publicados para a unidade, ainda ocorrem lacunas sobre certos aspectos geológicos devido a sua complexidade. Tendo isto em vista, este presente trabalho tem como objetivo e justificativa:

- 1- Aferir se os dados obtidos são condizentes com os dados esperados para o Permiano global;
- 2- Avaliar possíveis interações diagenéticas e/ou pós-deposicionais que possam ter interferido nos valores;
- 3- Inferir o grau de conectividade do Mar Irati com o Oceano Panthalassa;
- 4- Avaliar possíveis diferenças entre as análises em fósseis e em rochas;
- 5- Contribuir para o arcabouço paleoambiental e quimioestratigráfico da unidade.

3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

3.1 A Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná é uma ampla região sedimentar do continente sul-americano que inclui porções territoriais do Brasil meridional, Paraguai oriental, nordeste da Argentina e norte do Uruguai, totalizando uma área que se aproxima dos 1,5 milhão de quilômetros quadrados. A bacia tem uma forma ovalada com eixo maior N-S, sendo seu contorno atual definido por limites erosivos relacionados em grande parte à história geotectônica meso-cenozóica do continente (MILANI et al., 2007).

O registro estratigráfico da Bacia do Paraná compreende um pacote sedimentar-magmático com uma espessura total máxima em torno dos 7 mil metros, coincidindo geograficamente o depocentro estrutural da sinéclise com a região da calha do Rio Paraná. Milani (1997) classifica a Bacia do Paraná em seis unidades de ampla escala ou Superseqüências (figura 1), sendo elas: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo). As três primeiras superseqüências são representadas por sucessões sedimentares que definem ciclos transgressivo-regressivos ligados a oscilações do nível relativo do mar no Paleozóico, ao passo que as demais correspondem a pacotes de sedimentos continentais com rochas ígneas associadas (MILANI et al., 2007).

A Superseqüência Gondwana I, em sua porção inferior, é representada por depósitos glaciais incluindo o Grupo Itararé e a Formação Aquidauana. Esses depósitos foram seguidos por uma seqüência transgressiva denominada Grupo Guatá, que inclui arenitos deltaícos e camadas de carvão da Formação Rio Bonito e siltitos e argilitos da Formação Palermo. Posteriormente, uma sucessão regressiva foi acomodada por um ciclo de subsidência correspondendo ao Grupo Passa Dois, composto pelas formações Irati (folhelhos betuminosos, arenitos e carbonatos), Serra Alta (folhelhos, argilitos e siltitos), Teresina (argilitos e siltitos) e Rio do Rasto (arenitos, siltitos e folhelhos) (MILANI & RAMOS, 1998).

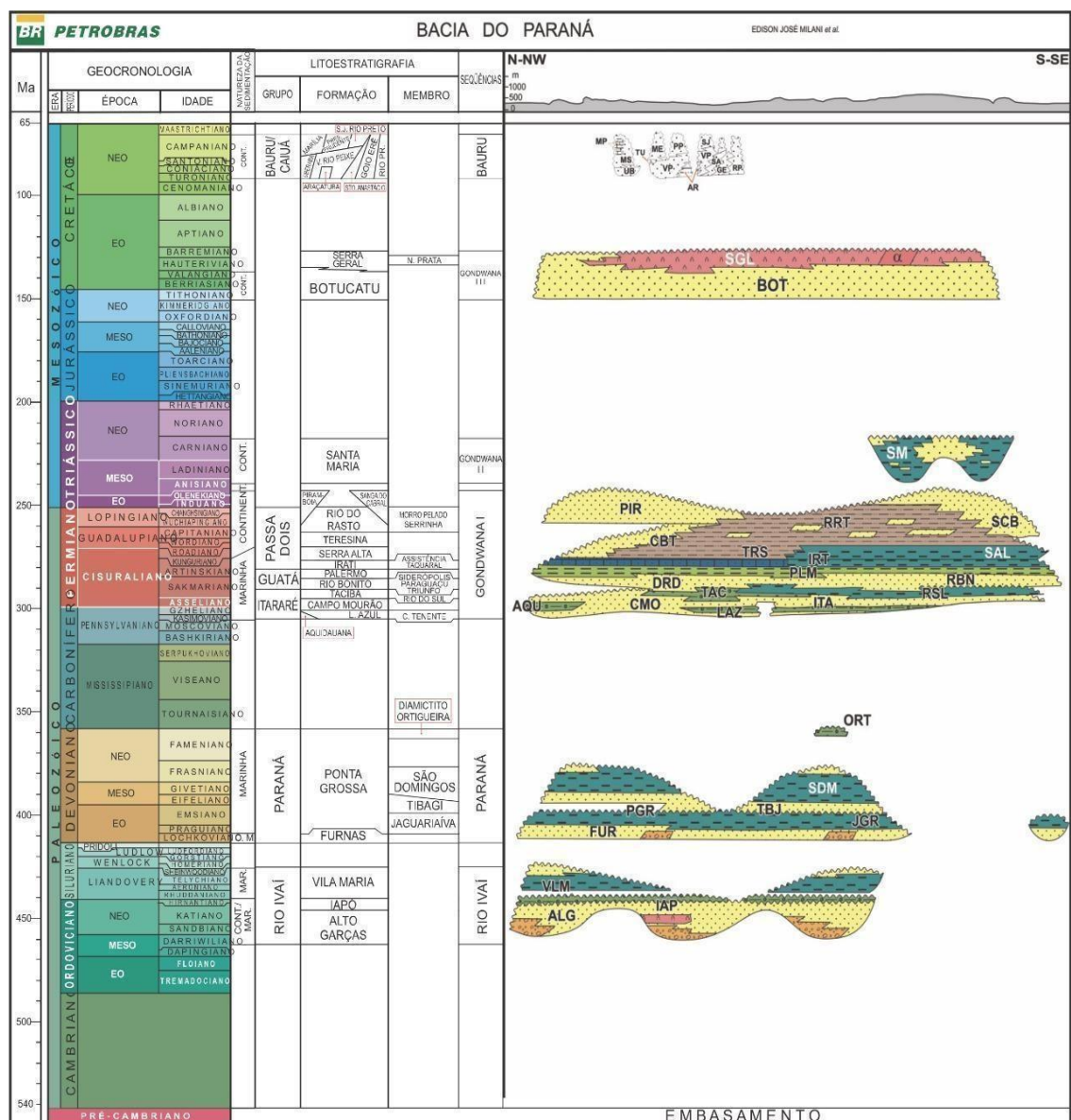


Figura 1 – Carta estratigráfica da Bacia do Paraná. (fonte: Milani, 2007)

3.2 Formação Irati

A Formação Irati foi designada por White (1908), quando estabeleceu a coluna de rochas gondwanicas do “Sistema de Santa Catarina”. Segundo Schneider et al., (1974), a Formação Irati é a unidade basal do Grupo Passa Dois (figura 2), Permiano da Bacia do Paraná, que se sobrepõe à Formação Palermo do Grupo Guatá. Ocupa uma área de, aproximadamente, 1.000.000 km², abrangendo no Brasil os estados de Mato Grosso, Goiás, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.

As características litológicas das porções inferior e superior da Formação Irati permite subdividi-la em dois membros: Taquaral (basal) e Assistência (topo). O

primeiro corresponde a um pacote de folhelhos siltico-argilosos, cinza escuros e não – betuminosos. Subordinadamente ocorrem leitos lentiformes de arenitos conglomeráticos, arenitos e lamitos, restritos à borda nordeste, norte e oeste da bacia (MILANI, 1997). Apresenta espessuras da ordem de 10 m no Estado de São Paulo, e de 20 m no Paraná e em Santa Catarina e tem ocorrência generalizada na bacia (SANTOS NETO, 1993).



Figura 2 - Faixa aflorante do Grupo Passa Dois no Brasil. (fonte: modificado de Soares, 2003).

Por sua vez, o Membro Assistência é composto por camadas de folhelhos cinza escuros a pretos, localmente cinza-esverdeados, betuminosos e por vezes piritosos, intercalados a calcários dolomíticos. Os primeiros são argilosos, micáceos, com presença de laminações submilimétricas de níveis siltíticos, com caráter lentiforme. Apresentam, localmente, ocorrências de minerais autigênicos, notadamente pirita, sílica criptocristalina e glauconita, mais comuns na porção superior deste membro. Pode alcançar cerca de 40 m nas regiões centrais da bacia (HACHIRO, 1996).

As rochas carbonáticas apresentam-se geralmente silicificadas, com coloração variando desde cinza claro e cinza até tons avermelhados, predominantes próximos ao topo da unidade. Esses níveis carbonáticos estão geralmente associados a silexites que ocorrem na forma de leitos descontínuos, de espessura centimétrica, ou como nódulos e concreções de forma arredondada em meio aos folhelhos e carbonatos. Raros níveis evaporíticos, compostos por anidrita e gipsita, podem estar presentes junto às camadas carbonáticas. (HACHIRO, 1996).

3.2.1 Ambientes deposicionais e paleogeografia

Araújo (2001), define 3 domínios deposicionais para as fácies observadas na Formação Irati: rampa interna carbonática, situada acima do nível médio das ondas normais; rampa intermediária, posicionada entre o nível médio das ondas normais e de tempestades; e rampa distal, localizada abaixo do nível médio das ondas de tempestades. O domínio de rampa interna é constituído pela presença de litofácies carbonáticas exibindo recorrentes feições de exposições subaéreas, evaporitos associados e ação de fluxos relacionados a tempestades. Sendo assim, a associação de rampa interna, restringe-se à fase de implantação da sedimentação carbonática, caracterizando, litoestratigraficamente, a base do Membro Assistência. Na rampa intermediária, predomina a sedimentação mista, carbonática-siliciclástica, com predominância da laminação planar nos folhelhos e de estrutura grumosa nos *mudstones*, sugerindo a deposição em ambiente de baixa energia. E, por fim, o domínio de rampa distal se caracteriza pela presença de folhelhos carbonosos e normais, com predomínio das laminações paralelas planares e onduladas-lenticulares, refletindo a baixa energia das correntes no ambiente (ARAÚJO, 2001).

A deposição da Formação Irati ocorreu num contexto de mar epicontinental. Alguns autores definem o mar Irati como golfo, devido a presença de evaporitos no Membro Assistência e também pela interpretação de que os ritmitos de carbonatos e folhelhos são como reflexo de variações climáticas no âmbito de Ciclos de Milankovitch, em contexto marinho (MILANI, 1997; HACHIRO, 1996; HACHIRO & COIMBRA 1993).

Para Milani et al. (2007), a unidade apresenta um momento singular na evolução da Bacia do Paraná: uma efetiva restrição à circulação de águas entre a sinéclise e o oceano Panthalassa. Araújo (2001) pressupõe que a conectividade com o oceano ocorria apenas no extremo sul do continente americano, próximo a

Patagônia, mas com circulação interna plena entre as águas das bacias do Paraná, Karoo, Huab e Ilhas Falklands. Sob tais condições, acumularam-se carbonatos e evaporitos na porção norte, e folhelhos betuminosos na porção sul da bacia, estes exibindo um conteúdo orgânico quantitativo que atinge níveis dos mais elevados já registrados em depósitos sedimentares do planeta.

3.2.2 Geoquímica

Os estudos geoquímicos da Formação Irati são tradicionalmente focados nos folhelhos betuminosos do Membro Assistência, devido ao seu alto teor de carbono orgânico total, que atinge 26% em determinados locais (SANTOS NETO, 1993; MELLO et al., 1993; AFONSO et al., 1994; ALFERES et al., 2011; GOLDBERG & HUMAYUN, 2016; REIS et al., 2018; MARTINS et al., 2020, entre outros). São raros os estudos que abordam os carbonatos, devido ao fato de os mesmos não possuírem o mesmo apelo econômico. De maneira geral, os carbonatos da Formação Irati apresentam assinaturas geoquímicas anômalas, valores de $\delta^{18}\text{O}$ são ligeiramente mais altos nos dolomititos do norte do que no do sul, sugerindo maior salinidade nas porções setentrionais, as razões de $\delta^{18}\text{O}$ variam de 8,65 ‰ e 3,36 ‰; razões de Mn/Sr são consistentemente inferiores a 10; razões de Fe/Sr variam entre 9,41 e 58,11 e razões de Rb/Sr variam de 0,001 a 0,003 nos carbonatos; razões de Mg/Ca variam de 0,03 a 0,38, evidenciado em De Giovani et al. (1974), Santos et al. (2009), Bastos et al. (2021) e Antunes et al. (2022). Em todos os casos, os autores sugerem influência de intrusões de rochas máficas da Formação Serra Geral e/ou condições paleoambientais atípicas para a unidade, evidenciando ainda mais a complexidade inerente ao seu estudo.

Datações absolutas pelo método U-Pb SHRIMP, em cinzas vulcânicas de composição bentonítica intercaladas à porção superior da Formação Irati, revelam idades de 278.4 ± 2.2 M.a. para esta unidade, posicionando-a no topo do andar Artinskiano (Eopermiano) (SANTOS et al., 2006; ROCHA CAMPOS et al., 2019).

3.2.3 Conteúdo fossilífero

O registro fóssil da Formação Irati mostra-se rico em crustáceos (*Paulocaris* e *Clarkecaris*), com importante ocorrência de répteis (*Mesosaurus brasilienses* e *Steroeosternum tumidium*), e vegetais lenhosos (*Solenopitys rusticana*, *Abietopitys*

Kräusel sp. e *Atlanticoxylon bortoluzii*) (HACHIRO, 1996). No Membro Taquaral, ocorre somente o gênero *Clarkecaris*, endêmico à bacia, descrito primeiramente por Mezzalana (1952). No Membro Assistência são conhecidos os gêneros *Paulocaris*, *Liocaris* e *Pygaspis*, descritos inicialmente por Clarke (1920).

O registro fóssil também apresenta dentes de petalodontes do gênero *Itapyrodus* e de outros *Chondrichthyes* indeterminados, além de escamas, dentes e fragmentos ósseos de *Actinopterygii* e *Sarcopterígeos* (*Osteolepimorpha* e *Tetrapodomorpha*) (CHAHUD & PETRI, 2015).

A Formação Irati corresponde à parte inferior da Taoflora D de Rösler (1978), apresentando, principalmente, troncos vegetais e raros outros macrofitofósseis. Também foi identificado a presença de foraminíferos fusulinídeos em cinco pedreiras do Estado de São Paulo, nos carbonatos explorados do Membro Assistência (CAMPANHA & ZAINÉ, 1989).

O alvo de estudo do presente trabalho serão os *Mesosaurus tenuidens*, *Stereosternum tumidum* e *Brazilosaurus sanpaulensis*, que serão devidamente abordados no capítulo à frente.

3.3 Caracterização dos fósseis

Os mesossaurídeos são amniotas primitivos extintos que exibem uma série de adaptações morfológicas para ambiente aquático, sendo reconhecidos atualmente como um ramo basal do clado Parareptilia (MODESTO, 2006). Algumas características para hábitos aquáticos, são cauda comprida e achatada (provavelmente utilizada como órgão propulsor), membros digitados em forma de remo e costelas espessas (figura 3) (PRETTO, 2012). Apresentam em média entre 40 e 50 cm de comprimento, dentes pontiagudos e crânio longo (SOARES, 1996). Gauthier et al. (1988), agrupou os mesossaurídeos junto ao grupo dos Sauropsida (com *Mesosauridae* figurando como grupo-irmão do grupo coronal dos répteis). No continente africano, os *Mesosauridae* ocorrem na Formação Whitehill do Sistema Karoo e, na América do Sul, são conhecidas ocorrências para o Brasil, Paraguai e Uruguai. No Brasil, os *Mesosauridae* foram registrados na Formação Irati (Permiano Inferior da bacia do Paraná) nos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Goiás e Mato Grosso (SHIKAMA & OZAKI, 1966; MENDES, 1967; ARAÚJO, 1976).

A primeira descrição de mesossauros, para a Bacia do Paraná, data de 1886, quando Cope estudou um material provindo da Formação Irati das localidades de Rio Claro, Limeira, Itapetininga e Tietê, classificando-o na espécie *Stereosternum tumidum* Cope, (1886). Posteriormente, Mc Gregor (1908), descreveu *Mesosaurus brasiliensis* baseado em espécimes coletados no Paraná. O *Mesosaurus tenuidens* já era conhecido na África do Sul, descrito por Gervais (1864). O *Brazilosaurus sanpauloensis*, dentre as espécies de *Mesosauridae* é a forma mais recentemente descrita por Shikama & Ozaki (1966), único exclusivo da América do Sul. *Mesosauridae* foi caracterizada por conter animais com duas vértebras sacrais, crânio alongado, dentição abundante composta por dentes aculiformes e ausência de garras (PRETTO, 2012).

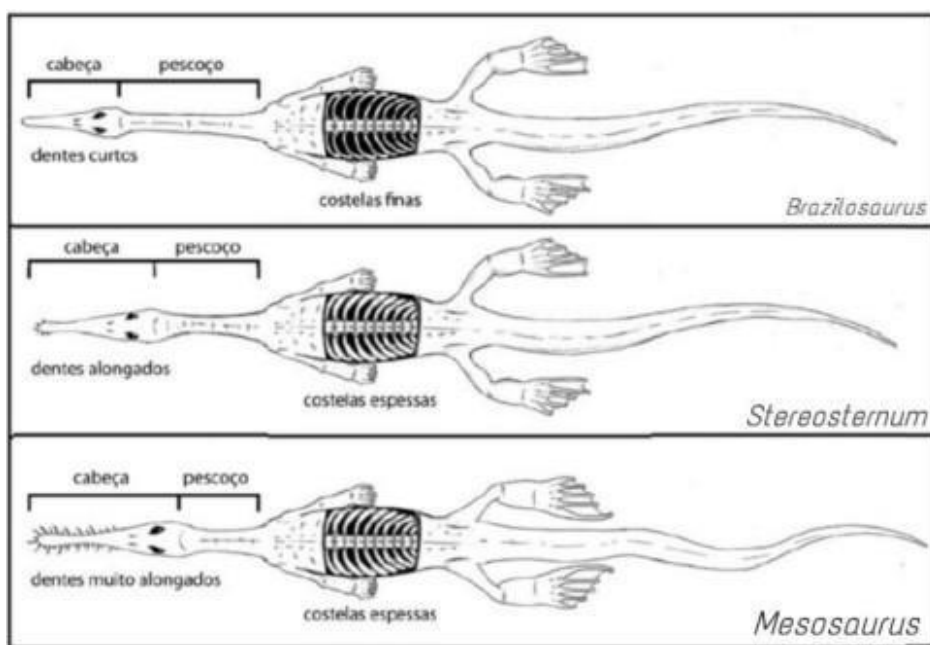


Figura 3 – Ilustração esquemática apontando algumas das principais características diagnósticas entre os três táxons válidos de *Mesosauridae*. (fonte: modificado de Pretto, 2012).

A fim de uma melhor comparação entre os táxons dos mesossaurídeos, Pretto (2009) confeccionou uma tabela (tabela 1) comparativa de acordo com as descrições de alguns autores.

Tabela 1: Características diagnósticas observadas nos três táxons de *Mesosauridae*. (fonte: Pretto, 2009).

	<i>Brazilosaurus</i>	<i>Stereosternum</i>	<i>Mesosaurus</i>	Referência
Cabeça X Pescoço	C < P	C = P	C > P	Araújo (1976)
Dentes - Tamanho	Pequenos	Médios	Grandes	Araújo (1976)
Dentes - Estrias	Ausentes	Presentes	Presentes	Marconato & Bertini (2002)
Costelas	S/ paquiose	Paquiosóticas	Paquiosóticas	Araújo (1976)
Arcos Hemais	Paquiosóticos	Paquiosóticos	S/ paquiose	Oelofsen & Araújo (1983)

3.4 Processos de fossilização

O entendimento dos processos que levam à preservação dos elementos das antigas biotas é melhor visualizado através dos diversos estágios que conduzem à fossilização (figura 4) (SIMÕES et al., 2010). O processo de fossilização tem início com os processos necrológicos, envolvendo a morte e a decomposição (necrólise) dos organismos, seguindo os processos bioestratômicos, incluindo etapas como a desarticulação, o transporte/retrabalhamento dos restos esqueléticos e o soterramento final. Após o soterramento, têm início os processos físico-químicos relativos à diagênese (SIMÕES et al., 2010).

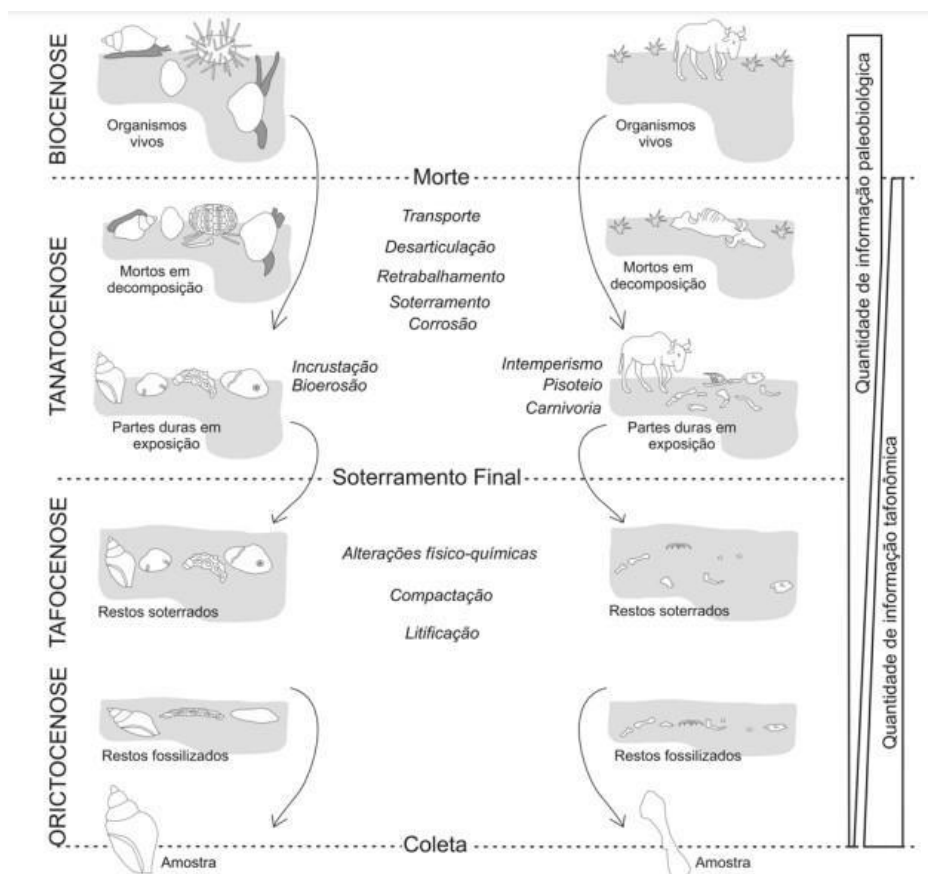


Figura 4 - Síntese das principais etapas do processo de fossilização. (fonte: Simões et. al, 2010)

A composição mineralógica dos esqueletos dos principais organismos pode seguir uma composição específica. Mendes (1988) apresenta (tabela 2) os principais minerais que compõem ou substituem os tecidos orgânicos no processo de fossilização. Segundo essa tabela, para os mesossaurídeos, a possível composição mineral se dá a partir de hidroxioapatita e carbonato. Os ossos dos fósseis conseguem incorporar quimicamente fluidos adjacentes em seus poros e canais na hora da fossilização, e isso pode permitir substituição por apatita (CORECCO et al., 2021).

Tabela 2- Composição mineralógica do esqueleto dos principais tipos de organismos, de acordo com Mendes (1988).

MINERAL	TAXON
CALCITA	Cocolitoforídeos (cocólitos) Foraminíferos planctônicos Braquiópodes articulados Ostracodes Cirrípedes
CALCITA MAGNESIANA	Foraminíferos bentônicos Eponjas calcárias Ostracodes Equinodermas
ARAGONITA	Esclerospôngias Mileporídeos Hexacorais Poliplacóforos Briozoários (em parte) Escafópodes Pterópodes Cefalópodes Vertebrados (otólitos)
CALCITA E ARAGONITA	Briozoários (em parte) Rodoficófitas
CALCITA OU ARAGONITA	Gastropodes Briozoários (alguns) Biválvios
HIDROXIOAPATITA + CARBONATO	Ossos e dentes
SÍLICA (opala)	Diatomáceas Silicoflagelados Radiolários Hexactinélidos Desmopôngias

3.5 Isótopos de estrôncio

O estrôncio (Sr) é um elemento alcalino terroso pertencente ao Grupo IIA da tabela periódica, de número atômico 38 e massa molecular 87,62 u. Possui quatro isótopos que ocorrem naturalmente, ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr e ^{88}Sr . Os isótopos ^{84}Sr , ^{86}Sr e ^{88}Sr são estáveis e não radiogênicos, ou seja, não sofrem alterações e permanecem constantes na natureza (FAURE, 1986). O isótopo estável mais abundante é o ^{88}Sr , com 82,62% do total de átomos de Sr (assumindo $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$ para o valor de normalização e $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,056584$). O isótopo ^{86}Sr possui 9,863%, e o isótopo estável menos abundante é o ^{84}Sr , com apenas 0,56% do total. O único isótopo de estrôncio natural variável é o de massa 87, proveniente do decaimento do rubídio (^{87}Rb) (LIDE, 1995).

O raio iônico do íon Sr^{2+} é de 1,13 Å, sendo muito próximo ao raio do íon Ca^{2+} .

Devido aos raios com dimensões próximas, torna-se possível a substituição do íon Ca^{2+} pelo íon Sr^{2+} nos retículos cristalinos de minerais como plagioclásio, apatita, sulfatos e carbonatos (calcita, dolomita e aragonita). A habilidade do Sr^{2+} em substituir o Ca^{2+} é um pouco restrita, pois o Sr^{2+} prefere sítios de coordenação octaédrica, enquanto os íons Ca^{2+} podem preencher sítios de coordenação hexa e octaédrica (FAURE, 1986). Em alguns minerais, os íons Sr^{2+} podem também substituir os íons K^+ (por exemplo, no feldspato potássico), mas esta substituição só ocorrerá quando houver conjuntamente a substituição dos íons Si^{4+} pelo Al^{3+} , a fim de preservar a neutralidade elétrica (MACHADO, 2013).

3.5.1 Isótopos de estrôncio na geologia

As variações de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas rochas carbonáticas geralmente são relacionadas a variações no processo de denudação continental associadas a entrada de águas continentais enriquecidas em Sr no oceano (porém, podem tender a serem empobrecidas em relação aos oceanos), os quais recebem fluxos mais concentrados das dorsais, considerado homogêneo para este elemento devido ao alto tempo de residência do Sr neste sistema. Os aumentos ou decréscimos nas taxas de intemperismo podem estar associados a eventos orogenéticos de renovação do relevo, variações climáticas e exposição subaérea e erosão de áreas emersas resultantes de variações do nível relativo do mar (BANNER, 2004).

Segundo Holser et al., 1996, os principais fatores que determinam a concentração de estrôncio nos oceanos são o fluxo dos rios, especialmente aqueles que erodem rochas ígneas ou metamórficas e a incorporação por meio de processos hidrotermais nas cadeias mesoceânicas. O estrôncio é retirado da água dos oceanos por meio da precipitação de carbonatos e fosfatos e, como não há fracionamento durante a cristalização, estes minerais representam amostras diretas da concentração deste elemento na água do mar (HOLSER et al., 1996).

Devido às suas características isotópicas, o estrôncio vem sendo utilizado a décadas como traçador isotópico. As variações na razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ podem ser utilizadas para datações relativas, a partir do cumprimento de algumas premissas, para a obtenção de idades numéricas de carbonatos marinhos (FAURE & MENSING, 2005). Esta técnica possibilita um meio de correlação para sedimentos marinhos em períodos de altas variações da composição isotópica de estrôncio dos

oceanos (OSLICK et al.,1994). A precisão alcançada com esse método chega a $\pm 0,3\text{Ma}$ (KATZ et al., 2010). O Sr também pode ser usado para construção de curvas-padrão, utilizadas para indicar as razões isotópicas de estrôncio para diferentes faixas de idade. A exemplo: Koepnick et al. (1985) para o Cenozoico, McArthur et al. (1993) para o Cretáceo Superior e Denison et al. (1997) para o Siluriano e Devoniano. O Sr também pode indicar aspectos e características da relação fluido-rocha; alterações diagenéticas e outros (BANNER, 2004).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos usados para as análises químicas de isótopos de estrôncio neste presente trabalho podem ser divididos em duas etapas: preparação das amostras e análise isotópica (método *TIMS Thermal Ionization Mass Spectrometry*).

Na primeira etapa foi feita a preparação das amostras para as análises químicas. As amostras (figura 5) foram doadas pelo Museu de Paleontologia da Universidade Estadual Paulista – Unesp Rio Claro. O conteúdo é composto por 10 amostras, sendo elas 5 amostras de *Sterosternum*, 3 de *Brazilosaurus* e 2 de *Mesosaurus*. O material é oriundo do Membro Assistência da Formação Irati, tendo sido coletado na Pedreira Paternal, localizada no distrito de Assistência da cidade de Rio Claro, São Paulo.

Primeiramente foi feito um teste com ataque de HCl nas amostras contendo os fósseis, com o objetivo de identificar a possível presença de carbonato. Nesse primeiro teste, nenhuma parte dos ossos fosfatizados reagiram ao ácido HCl, sendo interpretado que o carbonato foi substituído nas amostras por algum mineral de sílica. Posteriormente, as amostras foram fragmentadas com uso de talhadeira e martelo geológico, etapa necessária para remover o conteúdo fossilífero (ossos) da rocha encaixante. Na amostragem dos ossos, não ocorreu contaminação com resíduos da rocha encaixante, apenas fragmentos dos ossos foram analisados nas amostras fósseis. Os fragmentos dos fósseis foram armazenados em frascos plásticos, vedados e etiquetados. Também foram coletados 2 fragmentos da rocha encaixante. O próximo passo foi pesar as amostras em balança analítica e pré-congelar em freezer. A etapa de pré-congelamento foi necessária para facilitar a moagem das amostras.

Na última etapa da preparação das amostras, o material foi moído no equipamento *SPEX SamplePrep*. Este método congela o material com nitrogênio líquido, e fragmenta o conteúdo à medida que a barra de ferro presente dentro do armazenador se movimenta, causando atrito do material congelado e quebra em fragmentos extremamente pequenos, formando um pó do material. Foram feitos 2 ciclos de 7 minutos, que rotacionam 15 vezes por segundo. O conteúdo moído foi pesado novamente em balança analítica (tabela 3), envasado em microtubo do tipo *ependorf* e etiquetado.

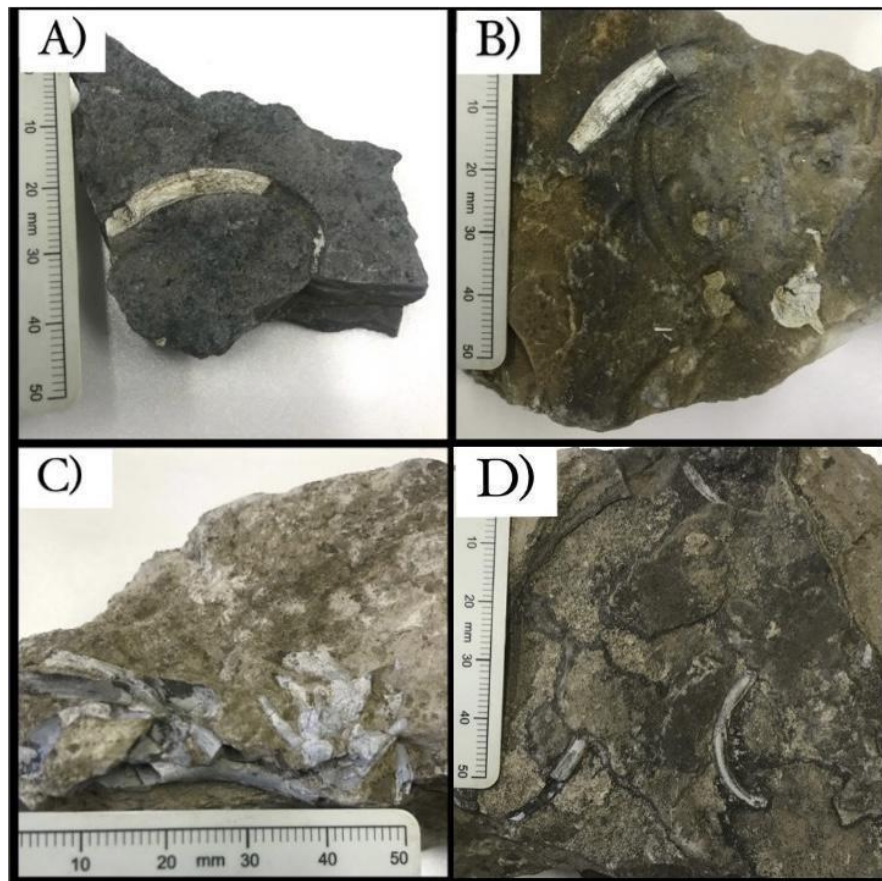


Figura 5 - Fotografia de algumas amostras antes da moagem e fragmentação. A) *Mesosaurus*, B) *Mesosaurus*, C) *Stereosternum*, D) *Brazilosaurus*.

Tabela 3 - Identificação das amostras, matriz, tipo de análise e peso.

Amostra	Espécie	Matriz	Análises	Peso (g)
2	<i>Brazilosaurus</i>	Fóssil	TIMS - 86Sr/87Sr	1.811 g
3	<i>Stereosternum</i>	Fóssil	TIMS - 86Sr/87Sr	1.566 g
5	<i>Stereosternum</i>	Fóssil	TIMS - 86Sr/87Sr	2.675 g
8	<i>Mesosaurus</i>	Fóssil	TIMS - 86Sr/87Sr	2.299 g
9	<i>Mesosaurus</i>	Fóssil	TIMS - 86Sr/87Sr	1.282 g
10	<i>Brazilosaurus</i>	Fóssil	TIMS - 86Sr/87Sr	1.273 g
R. 3	Rocha amostra 3	Rocha	TIMS - 86Sr/87Sr	2.638 g
R. 8	Rocha amostra 8	Rocha	TIMS - 86Sr/87Sr	3.105 g

A segunda etapa, análise química, foi feita no Laboratório de Geologia Isotópica, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os procedimentos metodológicos e resultados isotópicos de Sr foram obtidos para 8 amostras (2 rochas e 6 fósseis). As amostras foram analisadas no espectrômetro de massa multicoletor por termo-ionização, *TRITON* da *Thermo Scientific*TM.

Dissolução e separação cromatográfica:

Para amostras de fósseis (sigla AM), foram pesados 0,3g por amostra e realizada limpeza inicial com adição de HCl 0,1N e ultrassom. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi dispensado. Ao material remanescente nos tubos de ensaio, foram adicionados HCl 1N. A solução seguiu em processo de reação em ultrassom. Após isso, as amostras foram centrifugadas e as alíquotas do líquido sobrenadante foram coletadas em frascos *Savillex*® e secas em chapa elétrica para posterior separação e concentração do Sr em colunas cromatográficas. Todo processo de abertura das amostras foi realizado em temperatura ambiente. A separação do Sr foi realizada em colunas *Biorad* com resina *Spec B 50A*. Os concentrados de Sr foram coletados em frascos *Savillex* e secos em chapa elétrica para posterior análise por espectrometria de massa.

Para amostras de rocha total (siglas R), foram pesados 0,1g por amostra e adicionadas misturas ácidas de HF e HCl para dissolução em chapa quente por cerca de dois a três dias. Após essa etapa, foram adicionados 3 ml de HCl 2,5 N, centrifugado, sendo 1 ml do sobrenadante adicionado à coluna de teflon preenchida com resina de troca catiônica, AG 50W-X8. Após vários procedimentos de eluição ácida e lavagem, o Sr foi separado e coletado em frasco de teflon *Savillex*, seco em chapa elétrica, estando pronto para posterior análise.

Procedimentos de deposição em filamento e análise:

Os sais de Sr foram dissolvidos em 2 µL de ácido fosfórico (H₃PO₄ 0,25N) e depositados em filamentos duplos de rênio previamente degasados e, em seguida, evaporados para fixação dos sais no filamento. As análises foram realizadas no espectrômetro de massa multicoletor por termo-ionização (*TIMS* - *Thermal Ionization Mass Spectrometry*) modelo *TRITON* da *Thermo Scientific*TM. Testes de branco são realizados em rotina para estimar o nível de contaminação induzida pela digestão ácida. Os resultados foram considerados insignificantes. Cada amostra foi analisada

para obtenção de 100 razões sempre que possível, e as razões isotópicas foram normalizadas para $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$. A precisão analítica é de ± 0.00001 e a análise do material de referência NBS-987 forneceu resultados dentro do intervalo histórico do laboratório, que por sua vez, está de acordo com o esperado para este material. Portanto, nenhuma correção de desvio analítico instrumental foi considerada.

5. RESULTADOS

Os valores obtidos variam entre 0,709682 e 0,711087, apresentando uma média de 0,710348. Os resultados que mais se aproximam da média provêm das amostras AM-05 E AM-08. Todos os valores variam entre si, em no mínimo 0.00009. Apenas as amostras R-03 e AM-09 ficaram abaixo de 0,71, sendo estas as mais distintas do modal isotópico obtido. A tabela 4 apresenta os resultados das análises para cada amostra, erros, e o número de análises para as razões.

Os resultados obtidos para o Membro Assistência ultrapassam os valores esperados para o Permiano global, que possui valores esperados de cerca de 0.7071-0.7072 (KORTE & ULLMANN, 2016). Mesmo o valor mínimo obtido para a unidade está acima do máximo esperado.

Tabela 4 – resultados obtidos das análises para razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Amostra	Nº lab.	razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	erro (2SE)	nº análises
AM-02	4542	0,710518	0,000134	100
AM-03	4543	0,710752	0,000026	100
AM-05	4544	0,710323	0,00003	100
AM-08	4545	0,710391	0,000029	100
AM-09	4546	0,709682	0,000016	70
AM-10	4547	0,710265	0,000005	100
R-03	4548	0,70977	0,000008	100
R-08	4549	0,711087	0,000032	100

6. DISCUSSÃO

6.1 Avaliação da qualidade da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

No intuito de assegurar que a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ não tenha sido alterada por processos pós-deposicionais, é necessário aferir se os valores obtidos representam razões originais. A modificação do sinal original pode ocorrer por exemplo: i) devido à contribuição de terrígenos que são refletidas nas razões Rb/Sr; ii) devido à diagênese dos carbonatos (BANNER, 1995); iii) alteração por intemperismo e iv) preparo inadequado de amostras (KORTE & ULLMANN, 2016).

Alguns critérios são comumente utilizados para aferição de amostras consideradas como detentoras do sinal original, entre eles: i) concentração alta de Sr e baixa de Rb; ii) razão Ca/Sr < 2000; iii) ausência de feições típicas de alteração pós-deposicional, e iv) alta pureza (VEIZER et al., 1983; ELDERFIELD, 1986; KAWASHITA, 1996).

Razões geoquímicas entre elementos maiores (em especial Mg, Mn, Fe e Ca) e traços (Sr e Rb) também fornecem informações adicionais quanto ao estado de preservação dos sistemas isotópicos. Por exemplo as razões entre Mn/Sr e Fe/Sr, cuja relação é fundamental na definição de amostras alteradas indicam a interação da rocha com fluidos não-marinhos, como água doce ou meteórica, que costumam apresentar mais Mn e Fe e menos Sr que a água do mar. Conforme se dá o avanço de processos de alteração pós-deposicional, o Sr tende a ser facilmente lixiviado da estrutura do carbonato, enquanto o Mn é incorporado (BRAND & VEIZER 1980). Deste modo, as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ geralmente apresentam valores aumentados por eventos de alteração, o que pode ser expresso por uma característica correlação positiva com a razão Mn/Sr, considerada como parâmetro diagnóstico de alteração (JACOBSEN & KAUFMAN, 1999). Outras correlações com razões elementares ou isotópicas também podem ser utilizadas, tais como Mg/Ca, Sr/Ca, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, cujos valores indicam o grau de confiabilidade dos dados (BRAND & VEIZER, 1980; DERRY et al., 1992; JACOBSEN & KAUFMAN, 1999). A figura 5 (JACOBSEN & KAUFMAN, 1999) mostra que à medida que as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ aumentam, as razões de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ tendem a diminuir. Conforme ocorre aumento da presença de estrôncio, a concentração dos outros elementos diminui, pois, a composição inicial foi alterada (JACOBSEN & KAUFMAN, 1999). Veizer & Compston (1976),

consideraram que a presença de sedimentos terrígenos depositados juntamente dos carbonatos também aumenta a razão de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ original devido ao ^{87}Sr radiogênico. Deste modo, valores mínimos de isótopos de estrôncio são considerados os mais próximos da composição original.

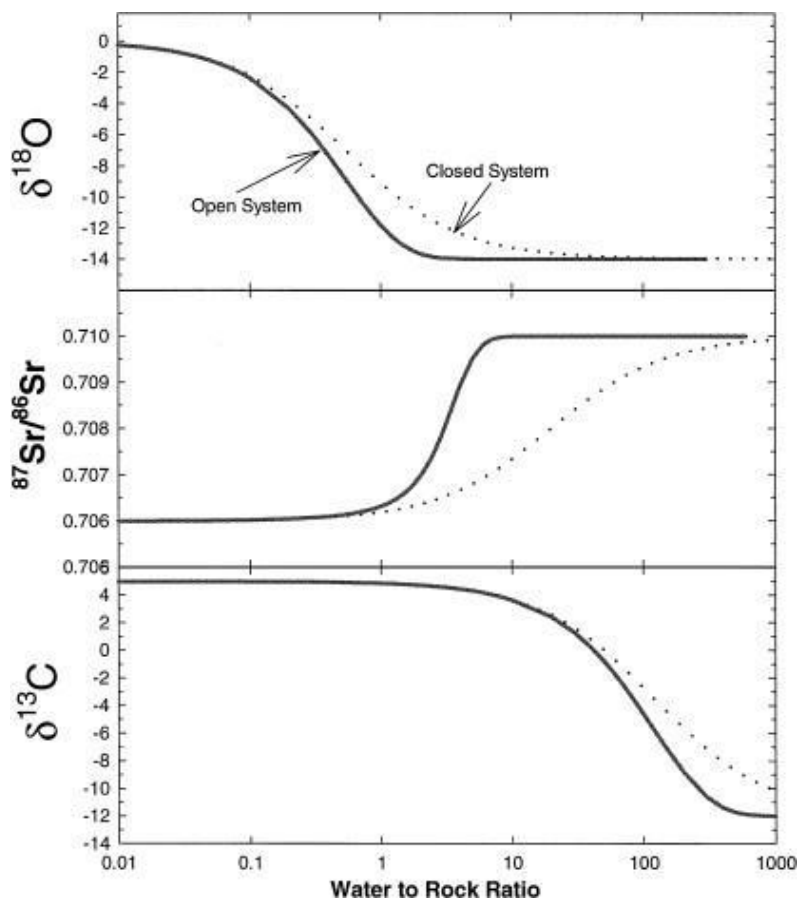


Figura 6- Evolução de $\delta^{18}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $\delta^{13}\text{C}$ com variação na razão água-rocha para interações em sistemas fechados e abertos (fonte: Jacobsen & Kaufman, 1999).

Portanto, o controle adequado de amostragem, dos processos laboratoriais e das rotinas analíticas são de extrema importância para recuperar dados originais de carbonatos marinhos (KORTE & ULLMANN, 2016). Deste modo, no que tange a originalidade dos dados, é importante incluir procedimentos e processos específicos tanto na preparação das amostras quanto nas análises das razões isotópicas.

Não foi possível realizar a avaliação da qualidade das razões isotópicas por não haver disponibilidade de outros dados que permitissem conferir a certificação da originalidade do sinal isotópico.

6.2 Significado paleoambiental das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Ao longo da história da Terra as razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na água do mar variaram (VEIZER & COMPSTON, 1974), principalmente, pela influência relativa de Sr não radiogênico derivado do manto da Terra (fontes mantélicas) e Sr radiogênico da crosta continental (contribuição fluvial) (PALMER & EDMOND, 1989; TAYLOR & LASAGA, 1999).

Segundo Banner (2004), as razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ podem variar devido à:

- i) variações no processo de denudação continental;
- ii) variação da composição isotópicas das águas;
- iii) eventos orogenéticos de renovação do relevo;
- iv) variações climáticas;
- v) exposição subaérea;
- vi) erosão de áreas emersas resultantes de variações do nível relativo do mar.

A evolução secular das razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na água do mar do Permiano fornece informações sobre processos tectônicos globais, paleoclima e paleoambientes deste período (KORTE & ULLMANN 2016). Ao analisar a curva de variação das razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na água do mar do Permiano nota-se uma clara tendência de declínio monótono de aproximadamente 0.7080 no Asseliano para aproximadamente 0.7069 no Capitaniano. A partir do Guadalupiano, nota-se um aumento acentuado dos valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em direção ao limite P-Tr (cerca de 0.7071-0.7072) (KORTE & ULLMANN, 2016). Este padrão demonstra que a variação das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das águas oceânicas para o Permiano alcançam no máximo 0.7080, (ver tabela 5).

Comparando os dados da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidos em ossos fosfatizados de *mesossaurus* e amostras de carbonatos da Formação Irati, nota-se que estes variam de 0.7097 a 0.7110, extrapolando a média oceânica para o Permiano (figura 7). Abaixo são discutidas as possíveis causas dos valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ anormalmente altos encontrados na Formação Irati, bem como quais fatores indicam originalidade dos dados e quais apontam para alterações pós-deposicionais.

Tabela 5 – Compilado de dados publicados em curvas-chave de razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para o Permiano

Autor	Razões ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Idade	Material	Ambiente deposicional	Local
Dudás et al., 2017	0. 7070	Lopingiano	Conodontes	Marinho/ Plataforma Carbonática	Sul da China
	0. 7071		Carbonatos		
	0. 7084				
	0. 7082				
	0. 7086				
Biakov et al., 2019	0. 7067	Capitaniano	Braquiopodes	Marinho	Nordeste Asiático (Japão e Rússia)
	0. 7069				
	0. 7069				
	0. 7069				
	0. 7071	Changhsingiano			
Huang et al., 2008	0. 7071	Wuchiapingiano	Carbonatos	Marinho/ Plataforma Carbonática	China
	0. 7070				
Bagherpour et al., 2018	0. 7069	Lopingiano	Carbonatos	Marinho raso	Sul da China
	0. 7070				
	0. 7071				
	0. 7072				
	0. 7073				
	0. 7073				
Nurgalieva et al., 2007	0. 7083	Kazaniano	Siltitos	Marinho	Rússia
	0. 7076				
	0. 7072				
	0. 7076				
	0,7077	Artinskiano			
Korte et al., 2002	0. 7069	Lopingiano	Braquiopodes	Marinho	Europa
	0. 7074	Lopingiano			
	0. 7072	Guadalupiano			

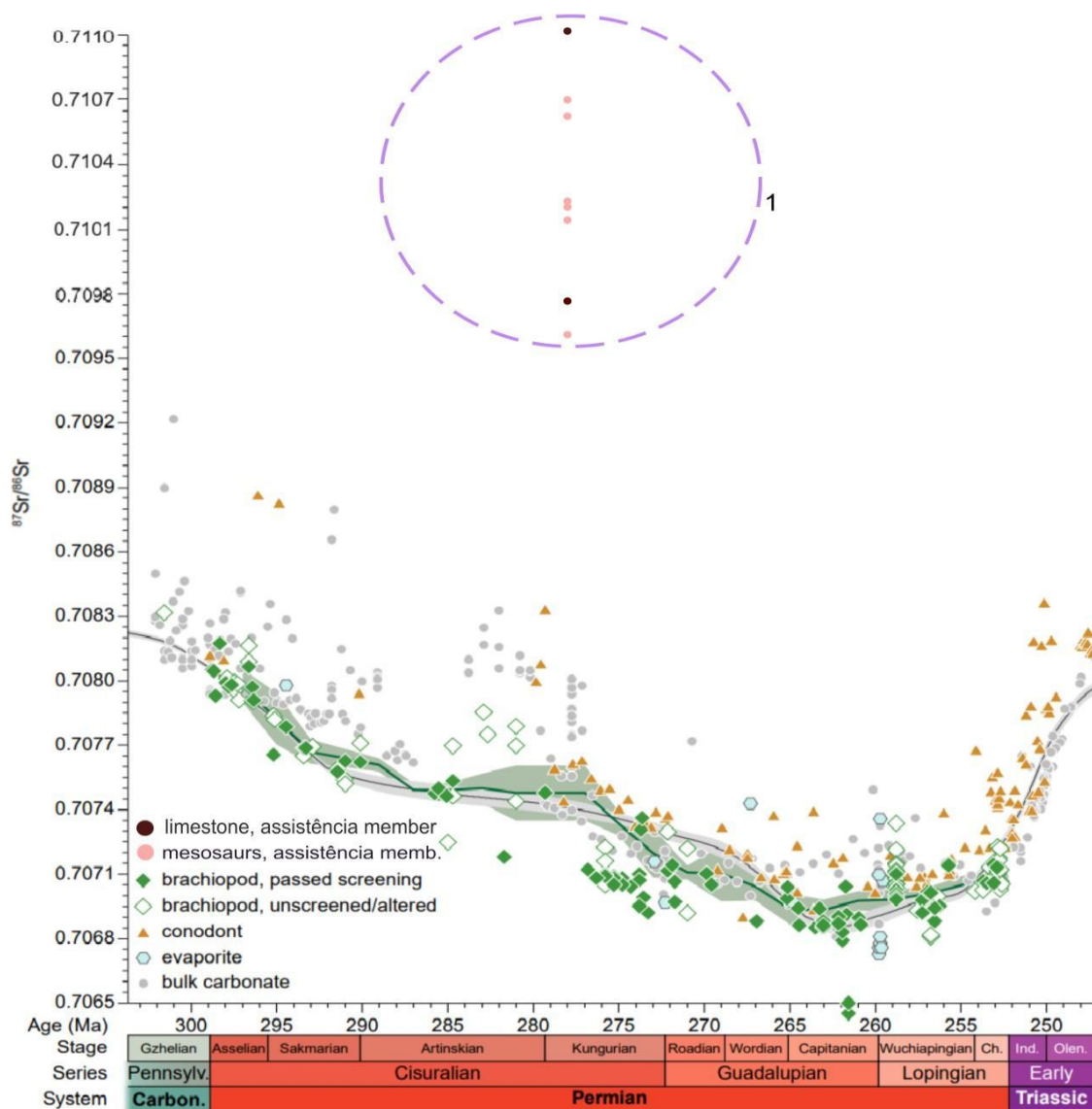


Figura 7 - Gráfico das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ disponíveis para o Permiano. Note que os dados obtidos em carbonatos e restos de ossos fosfatizados de mesossaurídeos extrapolam muito a média para o período. (fonte: modificado de Korte & Ullmann, 2016.)

6.2.1 Hipótese 1 - Os dados obtidos encontram-se alterados

Devido à ausência de dados de elementos maiores ou traços para a verificação de originalidade das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, aventa-se a hipótese que as razões obtidas para o Membro Assistência estão alteradas.

Carbonatos são as principais litologias utilizadas em estudos de isótopos de Sr em água do mar, em parte devido à fácil remoção relativa do Rb, o que resulta em um aumento relativo dos valores de ^{87}Sr após a deposição na água do mar. No entanto, mesmo quantidades muito pequenas de silicatos em uma amostra de

carbonato podem ter um efeito significativo na alteração do valor medido de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (BANNER, 1995).

Como anteriormente frisado, a diagênese é um dos principais processos que pode alterar a composição primária isotópica das rochas carbonáticas (HUDSON, 1977). Frequentemente, assume-se que a alteração provocada pela diagênese leva a razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais radiogênicas, ou seja, mais elevadas (VEIZER & COMPSTON, 1974). Ademais, razões maiores seriam também resultado da contaminação de Sr não marinho (BURKE et al 1982).

A crosta continental supre parte do estrôncio dissolvido (enriquecido em ^{87}Sr) nos oceanos, ao passo que o manto superior libera este elemento, por meio da atividade hidrotermal nas cadeias meso-oceânicas e pelo intemperismo submarino de basaltos (KAUSKOPF et al., 1995). Como via de regra, a queda no nível do mar irá expor interiores cratônicos e áreas com sedimentos siliciclásticos e carbonatos de margem continental, aumentando o intemperismo e a erosão destes terrenos e aumentando os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na água do mar (a depender da área, carbonatos podem abaixar a razão) (BANNER, 2004).

Na região de estudo (Município de Rio Claro e arredores), a Formação Irati apresenta-se intrudida por *sills* e diques de basaltos e diabásios da Formação Serra Geral. A maioria destes corpos intrude preferencialmente o nível dos sedimentos carbonáticos do Membro Assistência (NARDY, 1988). Neste sentido, é digno notar-se que Piccirillo et al., (1987) e Wildner et al., (2006) apresentam valores de Sr variando entre 0.7064-0.71029 e 0.7057-0.70954 para a Formação Serra Geral, ou seja, muito próximos ao que foram obtidos para o Membro Assistência neste trabalho (0.7097-0.7110). Deste modo, é possível que altos valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidos devam-se a alteração dos valores originais pela influência de fluidos resultantes das intrusões dos basaltos da Formação Serra Geral. Associada às intrusões basálticas, Amaral (1967), aponta que ocorre deposição de sílex nas falhas e fraturas dos carbonatos, e que parte deste sílex provavelmente é proveniente das percolações hidrotermais provocadas pelo Magmatismo Serra Geral. Deste modo, como frisado anteriormente, a presença de sílica de origem hidrotermal poderia impactar diretamente nos valores das razões isotópicas de Sr dos carbonatos. Outro aspecto importante é que as camadas carbonáticas da Formação Irati, apresentam percolação de fluidos ricos em Ca (AMARAL, 1975) este podendo ser facilmente substituído por Sr (BANNER, 2004).

Por fim, considerando os aspectos acima, é possível que a diagênese e a percolação de fluidos causada pelas intrusões basálticas da Formação Serra Geral, poderiam ser os maiores responsáveis pelas razões isotópicas elevadas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no Membro Assistência.

6.2.2 Hipótese 2 - Os dados obtidos não se encontram alterados

Após apresentar a hipótese de alteração das razões isotópicas, abaixo será exibido falseada a hipótese que sustenta que estes dados são originais e preservados.

Conforme apresentado, os dados obtidos para o Membro Assistência, apresentam valores muito mais altos do que aqueles esperados para o Permiano global (veja Fig. 6). Deste modo, torna-se necessário apontar os fatores responsáveis por estes valores anômalos e tentativamente explicar porque ocorre a diferenciação entre as razões de Sr obtidas na matriz da rocha carbonática e nas amostras de ossos de mesossauros.

Variação entre razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre rocha e fóssil são comuns, como evidenciado por Trotter et al. (1998), que identificaram heterogeneidade isotópica significativa em um único exemplar fóssil de conodontes. No exemplo analisado por estes autores, as porções apicais da concha apresentavam razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ significativamente mais baixas do que suas bases e cones de fixação. Segundo Trotter et al., (1988) razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais baixas, e possivelmente primárias, são preservadas na porção mais interna da cúspide e seriam menos suscetíveis à alterações diagenéticas.

Além da diferenciação isotópica em um mesmo espécime analisado, Trotter et al., (1988) também apontam que existem diferenças entre outros distintos conodontes da mesma idade. Neste mesmo estudo, Trotter et al., (1988) também mostra que a rocha matriz carbonática analisada apresenta valores sistematicamente mais altos que os fósseis de conodonte, possivelmente devido à alterações diagenéticas (TROTTER et al., 1998).

Considerando que a diferenciação isotópica entre mesmos indivíduos, e entre espécimes diferentes de conodontes e entre rocha e fóssil é relativamente comum, interpreta-se aqui que a diferença entre valores de Sr entre matriz carbonática e os os restos fosfatizados de *mesosaurus* se deve à variação da intensidade de alteração produzida pela percolação de fluidos diagenéticos.

Como visto anteriormente, a hipersalinidade é outro aspecto que tende a influenciar as razões isotópicas e o mar interior no qual se depositou a Formação Irati passou por períodos de intensa variação de salinidade. Por exemplo, Amaral (1975), aponta que a dolomitização de boa parte da unidade teria ocorrido devido a percolação de soluções hipersalinas mais densas que refluíam das bordas para o centro da bacia.

Devido a pouca quantidade de dados de razões ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) disponíveis para a Formação Irati, nota-se que os valores isotópicos obtidos por Thomaz Filho (1976) que variam de 0.7064 a 0.75204, concordam com os dados obtidos nesta pesquisa e são também muito mais altos que o esperado para o Permiano mundial (ver Figura 6). Apesar da ausência de análise comparativa com elementos traços, ou com isótopos de C e O, pode-se assumir que existe coerência entre os valores disponíveis, e que estes portanto, podem representar razões originais não alteradas.

Um importante aspecto da Formação Irati, que possivelmente influenciou para que os valores isotópicos estivessem mais altos que o esperado para o Permiano, é o contexto paleogeográfico no qual a unidade se depositou.

A deposição da Formação Irati ocorreu num contexto de mar epicontinental, instalado sobre ampla plataforma rasa. Inicialmente, este ambiente foi dominado por deposição pelítica (Membro Taquaral). Subsequentemente, a circulação de águas neste mar epicontinental tornou-se gradativamente mais restrita, com estabelecimento de condições hipersalinas. Neste contexto, predominou a sedimentação de carbonatos, evaporitos e folhelhos betuminosos, com elevado conteúdo orgânico (Membro Assistência). A alternância (figura 8) entre os níveis carbonáticos e pelíticos observada em escala regional reflete as mudanças nas condições de circulação das águas neste ambiente, possivelmente representando períodos com menor grau de restrição propícios à deposição dos níveis de folhelhos, intercalados com intervalos marcados por maior restrição na circulação hídrica e elevada salinidade levando à precipitação de rochas carbonáticas (MILANI et al., 2007; SCHNEIDER et al., 1974; HACHIRO, 1996). A figura 9 ilustra o contexto paleogeográfico da Formação Irati.

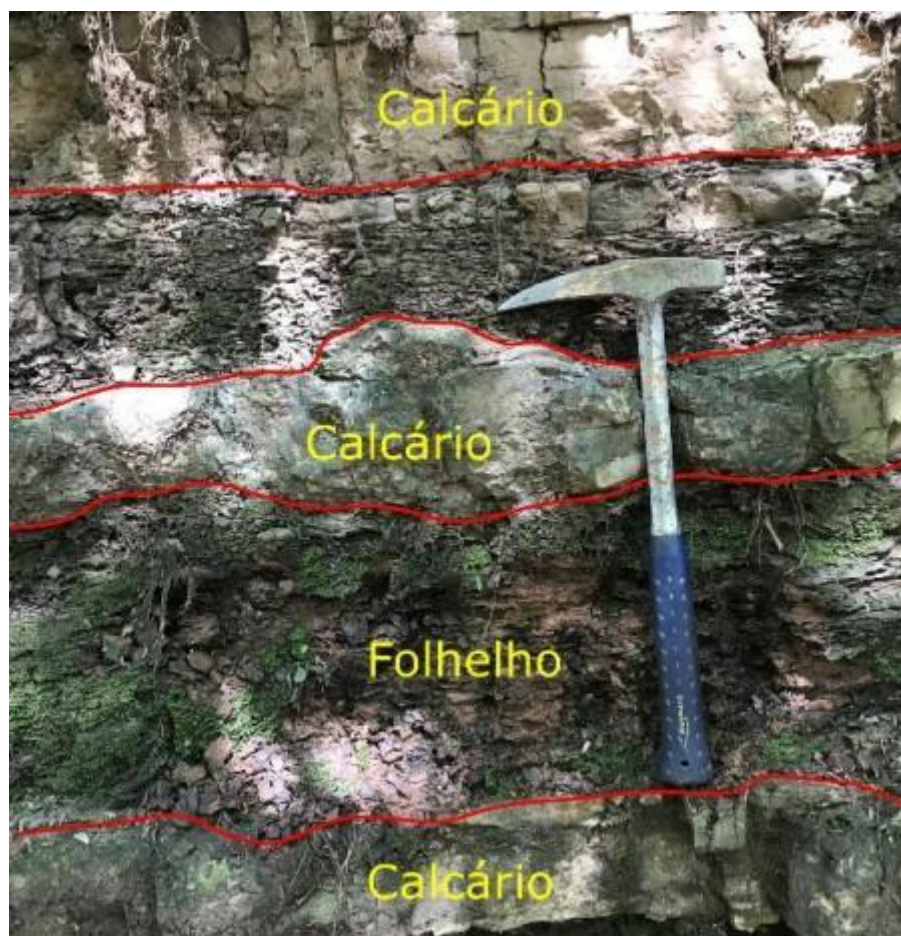


Figura 8 – Afloramento da Formação Irati na região do distrito de Assistência, município de Rio Claro, mostrando a alternância de camadas pelíticas e carbonáticas típicas do Membro Assistência.
(fonte: autor)

Em um cenário de restrição em que a Bacia do Paraná se encontrava encerrada por terras emersas, o aumento da erosão teria provido sedimentos continentais que podem ter interferido no aumento da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas da bacia interior (BANNER, 2004). Neste contexto, os períodos de maior atividade orogênica, rochas continentais (ácidas) teriam contribuído com fluxo maior de estrôncio radiogênico, porém com baixas concentrações de Sr (razões de - 0,716 para a crosta e -0,711 para rios) para a bacia (KAWASHITA, 1996).

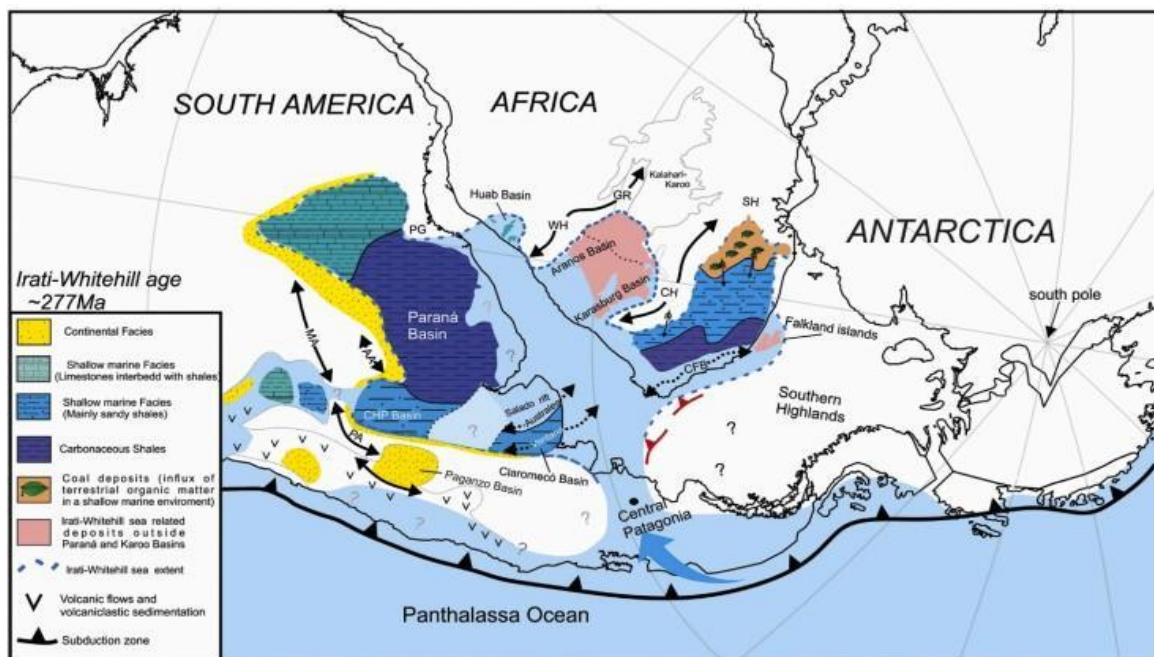


Figura 9 - Reconstrução paleogeográfica do sul do Gondwana no Permiano Inferior. (fonte: Bastos et al., 2021).

Para fins de comparação são apresentadas razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas para outras formações da Bacia do Paraná (QUAGGIO, 2021):

- Formação Botucatu (T): 0.7149-0.73597 (THOMÁS FILHO, 1976), valor esperado para o Triássico: 0.70830-0.70787 (HU et al., 2008)
- Formação Serra Geral (K): 0.7064-0.71029 (PICCIRILLO et al., 1987); 0.7058-0.7060 (INNOCENT et al., 1997); 0.7057-0.70954 (WILDNER et al., 2006); 0.7054-0.7064 (ROCHA JR et al., 2008), valor esperado para o Cretáceo: 0.70743-0.70772 (MCARTHUR et al., 1994)
- Grupo Itararé (C): 0.73391-0.74117 (DA SILVA et al., 2006), valor esperado para o Carbonífero: 0.708167-0.708165 (BRAND et al., 2004).
- Formação Ponta Grossa (J): 0.73481-0.75603 (DA SILVA et al. (2006), esperado para o Jurássico: 0.70706 - 0.70772 (JONES et al., 1994).
- Grupo Bauru (K): 0.71734-0.72172 (DA SILVA et al. (2006).
- Formação Teresina (K): 0.73254-0.73436 (DA SILVA et al. (2006).
- Formação Adamantina (K): 0.7101-0.717 (CRESPI, 2013).
- Formação Furnas (C): 0.73849-0.74715 (DA SILVA et al., 2006).

Esses dados apontam uma tendência de altos valores para a Bacia do Paraná em praticamente todo o Fanerozoico, possivelmente refletindo, as condições em que a bacia introcratônica depositou-se ou seja, supridas por sedimentos produzidos pela

erosão e denudação das estruturas orogênicas formadas durante o Ciclo Brasileiro (MILANI & RAMOS, 1997). Como frisado anteriormente, sedimentos continentais apresentam valores de Sr diferentes dos sedimentos marinhos (CALADO, 2008). E em um contexto de bacia intracratônica, sem conexão marinha franca, a tendência é que haja um acúmulo anômalo de Sr mais radiogênico no sistema deposicional (BANNER, 2004).

Considerando estes aspectos acima e àqueles apontados por Banner (2004) como possivelmente alteradores das razões de Sr originais, pode-se dizer que os valores aqui obtidos podem refletir: i) restrição do mar epicontinental, com pouca ou nenhuma conectividade com o oceano Panthalassa; ii) variação no nível do mar; iii) períodos de hipersalinidade; iv) possível material vulcanogênico, a depender de sua afinidade química (MILANI et al, 2007, HACHIRO 1996, AMARAL, 1967).

7. CONCLUSÕES

As análises de razões isotópicas de estrôncio se mostraram muito altas comparado ao previsto para o Permiano global. As razões variam entre 0,709682 a 0,711087, apresentando uma média de 0,7103485. Para justificar tais valores, a análise do contexto paleogeográfico e estratigráfico se fez necessária, bem como de possíveis processos pós-deposicionais. Com base nas duas linhas de raciocínio adotadas no presente estudo, conclui-se que:

- I) Devido a semelhança entre os valores isotópicos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da Formação Serra Geral e dos valores obtidos para o Membro Assistência, é possível que haja alguma influência da percolação de fluidos causada pelas intrusões basálticas na Formação Irati;
- II) A percolação desses fluidos também pode ter causado alterações hidrotermais que provocaram a substituição de sílex nas estruturas cristalinas dos carbonatos (Amaral, 1975). Como a sílica tem uma pré-disposição para valores mais altos de Sr, isto também pode ter interferido para que os valores isotópicos se apresentem mais elevados que o esperado (BANNER, 2004);
- III) A Bacia do Paraná apresenta uma tendência de altos valores isotópicos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, muito provavelmente por seu contexto deposicional intracratônico, e deposição relacionada a erosão e denudação das estruturas orogênicas formadas durante o Ciclo Brasileiro;
- IV) O contexto paleogeográfico da Formação Irati tende a ser o principal fator responsável pelos altos valores de Sr. O ambiente de deposição da Formação Irati é descrito como um ambiente com condições de mar restrito/epicontinental, proporcionando a concentração dos detritos e sedimentos que aportavam na bacia. Esta restrição de conectividade oceânica poderia propiciar uma limitação de troca entre as águas do Mar Irati com o Oceano Panthalassa;
- V) Foi identificado que na preparação das amostras utilizou-se ácido HF, por tanto, atacando os silicatos presentes nas amostras, remetendo às fontes siliciclásticas ou eventos de substituição por sílica;
- VI) Os valores obtidos apresentam uma heterogeneidade isotópica para cada amostra. Isso pode acontecer devido aos processos de fossilização e qual parte do fóssil foi analisada. No caso dos carbonatos, se os sedimentos presentes na rocha sofreram processos pós-deposicionais, o sinal isotópico

pode se mostrar mais elevado. Além disso, mesmo uma pequena contaminação dos carbonatos por sedimentos siliciclásticos pode causar um aumento significativo nas razões isotópicas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTUNES, G. C., WARREN, L. V., OKUBO, J., FAIRCHILD, T. R., VAREJÃO, F. G., UHLEIN, G. J., INGLEZ, L., POIRÉ, D. G., BAHNIUK, A. M., & SIMÕES, M. G. The rise and fall of the giant stromatolites of the Lower Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil): A multi-proxy based paleoenvironmental reconstruction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 606, 111246, 2022.
- AFONSO, J.C., SCHMAL, M., CARDOSO, J.N. Hydrocarbon distribution in the Irati shale oil. *Fuel* 73, 363–366, 1994.
- ALFERES, C.L.F., RODRIGUES, R., PEREIRA, E. Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, na área de São Mateus do Sul (PR), Brasil. *Geochimica Brasiliensis* 25, 47–54, 2011.
- AMARAL, S. E. Geologia e petrologia da Formação Irati (Permiano) no Estado de São Paulo. *Boletim do Instituto de Geociências e Astronomia*, v. 2, p. 3-82, 1971.
- AMARAL, S. E. Contribuição ao conhecimento geológico, petrográfico e sedimentológico da Formação Irati, no Estado de São Paulo. 136f. Tese (Livre Docência) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1967.
- AMARAL, S. E. Sobre Os Dolomititos e o Processo da Dedolomitização na Formação Irati (Permiano) do Estado de São Paulo. *Boletim IG. Instituto de Geociências*. V. 6: 21-32, 1975, 1975.
- ARAÚJO, L. M. Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas seqüências Irati. 2v. 301 p. Tese Dissertação de Mestrado: IGCE-UNESP, Rio Claro, 2001.
- BAGHERPOUR, B.; BUCHER, H.; SCHNEEBELI-HERMANN, E.; VENNEMANN, T.; CHIARADIA, M.; SHEN, S. Early Late Permian coupled carbon and strontium isotope chemostratigraphy from South China: Extended Emeishan volcanism?. *Gondwana Research* 58, 58–70, 2018.
- BANNER, J.L. Application of the isotope and trace element geochemistry of strontium to studies of diagenesis in carbonate systems. *Sedimentology*, v. 42, p. 805-824, 1995.
- BASTOS, L.P.H., RODRIGUES, R., PEREIRA, E., BERGAMASCHI, S., ALFERES, C.L.F., AUGLAND, L.E., DOMEIER, M., PLANKE, S., SVENSEN, H.H. The birth and demise of the vast epicontinental Permian Irati-Whitehill Sea: evidence from organic geochemistry, geochronology, and paleogeography. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 562, 110103, 2021.
- BIAKOVA, A. S.; BRYNKOVA, I. V.; BOND, G. P.D.; HARVEY, J.; GORYACHEVA, A. N.; VEDERNIKOV, L. I.; FILIMONOVA, T. V. New Minimal $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Values in Permian Biogenic Carbonates of the Omolon Massif (Northeastern Asia). ISSN1028-334X, *Doklady Earth Sciences*, Vol. 488, Part 2, pp. 1143–1147, 2019.
- BRAND, U.; VEIZER, J. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-1: trace elements. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 50, p. 1219-1236, 1980.

- BRAND, U., LEGRAND-BLAIN, M., STREEL, M. Biochemostratigraphy of the DCB global stratotype section and point, Griotte Formation, La Serre, Montagne Noire, France. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 205, p. 337-357, 2004.
- BRITO, A. S., NOGUEIRA, A. C. R., ALMEIDA, L. T. G., & LIMA, S. G. Orbital-scale cyclicity and organic matter production in a Permian shallow mixed carbonate-siliciclastic system: Paraná Basin, Brazil. *Marine and Petroleum Geology*, 147, 105987, 2023.
- BURKE, W.H., DENISON, R.E., HETHERINGTON, E.A., KOEPNICK, R.B., NELSON, H.F., OTTO, J.B. Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology* 10, 516 – 519, 1982.
- CALADO, O. B. Geoquímica elemental e isotópica (Sr e Nd) como traçadores de poluentes antrópicos, caso de estudo: fosfogesso de Cubatão (SP). Dissertação (Mestrado em Geoquímica dos Processos Exógenos) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- CAMPANHA, V. A.; ZAINÉ, M. F. Foraminíferos da Formação Irati no Estado de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PALEONTOLOGIA, 11, Curitiba. Resumos das Comunicações. Sociedade Brasileira de Paleontologia. p.38, 1989.
- CHAHUD, A.; PETRI, S. Paleontologia da fácies arenosa do membro Taquaral (Permiano) no Estado de São Paulo: estado da arte e contribuições adicionais. *Geologia USP. Série Científica*, [S. I.], v. 16, n. 3, p. 105-115, 2016. CLARKE, J. M. New Paleozoic crustaceans II. Crustacea from the Permian of São Paulo, Brazil. *New York State Museum Bulletin*, v. 219/220, n.15, p. 135- 137, 1920.
- COLE, D. I.; MCLACHLAN, I. R. Oil potential of the Permian Whitehill Shale formation in the Main Karoo Basin, South Africa. In: International gondwana symposium, 7, São Paulo. Proceedings , 1991.p. 379- 390, 1988.
- COPE, E. D. A Contribution to the Vertebrate Paleontology of Brazil. *Proceedings of the American Philosophical Society*, v. 23, n. 121, p. 1 -21, 1886.
- CORECCO, L., PEREIRA, V. P., SOARES, M. B., SCHULTZ, C. L. Geochemical study on fossil vertebrates from some specific Permian and Triassic beds of the Paraná Basin (Brazil): A preliminary approach. *Journal of South American Earth Sciences* volume 110, 103362, 2021.
- CRESPI, A. M. Aplicação de isótopos de estrôncio, oxigênio e hidrogênio como traçadores de anomalias hidrogeoquímicas de bário no Sistema Aquífero Bauru no município Gália (SP), 2013. 74f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- DA SILVA, D.R.A.; MIZUSAKI, A.M.; ANJOS, S.M.C.; CONCEIÇÃO, R.V. O método radiométrico Rb-Sr aplicado em rochas sedimentares o exemplo da Bacia do Paraná, Brasil. *Pesquisas em Geociências*, v.33, n.1, p.83-100, 2006
- DAVIES, D. J.; POWELL, E. N. & STANTON, R. J. Jr. Taphonomic signature as a function of environmental process: shells and shell beds in a

- hurricane-influenced inlet on the Texas coast.
Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 72: 317-352, 1989.
- DE BIÉVRE, P., GALLET, M., HOLDEN, E. N., LYNUS BARNES, L. I. Isotopic abundances and atomic weights of the elements. American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards. 1984.
- DE GIOVANI, W.F., SALATI, E., MARINI, O.J., FRIEDMAN, I., 1974. Unusual isotopic composition of carbonates from the Irati Formation Brazil. *Bull. Geol. Soc. Am.* 85, 41–44, 1974.
- DENISON, R.E., KOEPNICK, R.B., FLETCHER, A., HOWELL, M.W., CALLAWAY, W.S. Criteria for the retention of original $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ in ancient shelf limestones. *Chem. Geol., Isot. Geosci. Sect.* 112, 131 – 143, 1994a.
- DENISON R. E., KOEPNICK R. B., BURKE W. H., HETHERINGTON E. A., FLETCHER A. Construction of the Silurian and Devonian $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ curve. *Chemical Geology*, 140(1-2):109-121, 1997.
- DERRY L.A., KAUFMANN A.J., JACOBSON S.B. Sedimentary recycling and environmental change in the late Proterozoic: evidence from the stable and radiogenic isotopes. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 56:1317–1329, 1992.
- DU TOIT, A. L. Our wandering continents: an hypothesis of continental drifting. Edinburg: Oliver & Boyd, 366p, 1937.
- DUDÁS, F, Ö.; YUAN, D.; SHEN, S.; SAMUEL A. BOWRING, A. S. A conodont-based revision of the $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ seawater curve across the Permian-Triassic boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 470 40–53, 2017.
- ELDERFIELD, H. Strontium isotope stratigraphy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 57, 71–90, 1986.
- FAURE G. . Principles of Isotope Geology. 2nd Edn. J. Wiley & Sons , New York, 589 pp, 1986
- FAURE, K.; COLE, D. Geochemical evidence for lacustrine microbial blooms in the vast Permian Main Karoo, Paraná, Falkland Islands and Huab basins of southwestern Gondwana. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 152:189-213, 1999.
- FAURE G., MENSING T. M. Isotopes. Principles and applications. John Willey, New York. 897p, 2005.
- FLECK, A. Sitzungs. Berlin Math. Gesell, v. 13, p.2-6, 1913.
- FRANÇA, A.B.; MILANI, E.J.; SCHNEIDER, R.L.; LÓPCZ-PAULSEN, O.; LÓPEZ-PUGLIESSI, J.M.; SUÁREZ S., R.; SANTA ANA, H.; WIENS, F.; FERREIRO, O.; ROSSELLO, E.A.; BIANUCCI, H.A.; FLORES, R.F.A.; VISTALLI, M.C.; FERNÁNDEZ-SEVESO, F.; FUENZALIDA, R.P.; MUFIOZ, N. Phanerozoic correlation in Southern South America. In: A. J. Tankard; R. Suárez Soruco; H. J. Welsink (eds.) *Petroleum basins of South America*. Tulsa:

American of Petroleum Geologists Memoir 62, p. 129-161, 1995.

- GAUTHIER, J. A., KLUGE, A. G., & ROWE, T. The early evolution of the Amniota. In M. J. BENTON (ed.), *The Phylogeny and Classification of the Tetrapods, Volume 42 1: Amphibians, Reptiles, Birds*, p. 103-155. Systematics association Special Volume 35A, 1988.
- GERVAIS, M. P. Description du *Mesosaurus tenuidens*, Reptile fossile de l'Afrique australe. Mémoires de l'Académie des Sciences et Lettres de Montpellier, Section des Sciences, p. 169-175, 1864.
- GOLDBERG, K., HUMAYUN, M. Geochemical paleoredox indicators in organic-rich shales of the Irati Formation, Permian of the Paraná Basin, southern Brazil. *Brazilian Journal of Geology* 46, 377–393, 2016.
- HACHIRO, J. O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. 196p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 1996.
- HOLSER W.T., MAGARITZ M., RIPPERDAN R.L. Global isotopic events. In: Walliser O.H. ed. *Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic*. Berlin, Springer-Verlag. p. 63-68, 1996.
- HOLZ, M. & SOARES, M. B. Tafonomia de vertebrados - estado da arte e perspectivas para a Paleontologia Sul-Rio-Grandense. *Comunicações do Museu de Ciências e Tecnologia, Série Ciências da Terra*, 1: 85-94, 1995.
- HU, Z., HUANG, S., QING, H., WANG, D. Q., WANG, C., GAO, X. Evolution and global correlation for strontium isotopic composition of marine Triassic from Huaying Mountains, eastern Sichuan, China. *Sci. China Ser. D-Earth Sci.* 51, 540–549, 2008.
- HUANG, S.-J., QING, H.-R., HUANG, P.-P., HU, Z.-W., WANG, Q.-D., ZOU, M.-L. & LIU, H.-N. 2008. Evolution of strontium isotopic composition of seawater from Late Permian to Early Triassic based on study of marine carbonates, Zhongliang Mountain, Chongqing, China. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 51, 528–539, 2008.
- HUDSON, J.D. Stable isotopes and limestone lithification. *Journal of Geological Society*, v.133(6), p. 637-660, 1977.
- INNOCENT, C.; MICHAEL, A.; MALENGREAU, N.; LOUBET, M.; NOACK, Y.; BENEDETTI, M.; HAMELIN, B. Sr isotopic evidence for ion-exchange buffering in tropical laterites from the Paraná, Basin. *Chemical Geology*, v.136, p.219-232, 1997.
- JACOBSEN, S.B.; KAUFMAN, A.J. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chemical Geology*, v. 161, p. 37-57, 1999.
- JONES, C.E., JENKINS, H.C., COE, A.L., HESSELBO, S.P.,. Strontium isotopic variations in Jurassic and Cretaceous seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3061 – 3074, 1994.
- KAWASHITA K. Rochas Carbonáticas Neoproterozóicas da América do Sul: Idades e Inferências Químicoestratigráficas. Tese de Livre-docência, Universidade de São Paulo, Brasil, 1996.

- KOEPNICK R.B., BURKE W.H., DENISON R.E., HETHERINGTON E.A., NELSON H.F., OTTO J.B., WAITE L.E. Construction of the seawater [87]Sr/ [86]Sr curve for the Cenozoic and Cretaceous: Supporting data. *Chemical Geology*, 58(1-2):55-81, 1985.
- KORTE, C.; KOZUR, W. H.; BRUCKSCHEN, P; VEIZER, J. Strontium isotope evolution of Late Permian and Triassic seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, No. 1, pp. 47–62, 2002.
- KORTE, C., KOZUR, H.W., BRUCKSCHEN, P. & VEIZER, J. Strontium isotope evolution of Late Permian and Triassic seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 47–62, 2003.
- KORTE, C., KOZUR, H.W., JOACHIMSKI, M.M., STRAUSS, H., VEIZER, J. & SCHARK, L. Carbon, sulfur, oxygen and strontium isotope records, organic geochemistry and biostratigraphy across the Permian/Triassic boundary in Abadeh, Iran. *International Journal of Earth Sciences*, 93, 565–581, 2004.
- KORTE, C., JASPER, T., KOZUR, H.W. & VEIZER, J. 87Sr/86Sr record of Permian seawater. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 240, 89–107, 2006.
- KORTE, C.; ULLMANN, V. C. Permian strontium isotope stratigraphy. *The Permian Timescale*. Geological Society, London, Special Publications, 450, 105–118, 2016.
- KRAUSKOPF, K.B., and D.K. Bird. *Introduction to geochemistry*, 3rd ed. McGraw Hill, Inc., New York, 647pp, 1995.
- LAVINA, E. L. Geologia sedimentar e paleogeografia do Neopermiano e Eotriássico (intervalo Kazaniano-Scythiano) da Bacia do Paraná. 1991. 333 f. Tese (Doutoramento em Geociências) -Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1991.
- LIDE, D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th Edition. CRC Press, Boca Raton, FL, 1995.
- MAC GREGOR, J. H. *Mesosaurus brasiliensis* nov. sp. Relatório Final Comissão de Estudo Minas de Carvão de Pedra do Brasil, parte 2. Rio de Janeiro, p. 301-336, 1908.
- MACHADO, M., C. Metodologias Isotópicas Sr87/Sr86, δC 13 e δO 18 em Estudos Geológicos e Arqueológicos. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geologia, Porto Alegre, RS - BR, 2013.
- MARTIN, E.E., MACDOUGALL, J.D. Sr and Nd isotopes at the Permian/Triassic boundary: a record of climate change. *Chem. Geol.* 125, 73 99, 1995.
- MARTINS, L.L., SCHULZ, H.M., SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P., NASCIMENTO, C.A.DO, DE SOUZA, E. S., DA CRUZ, G.F. Organic geochemical signals of freshwater dynamics controlling salinity stratification in organic-rich shales in the Lower Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil). *Org. Geochem.* 140, 103958, 2020.

- MCARTHUR J.M., THIRLWALL M.F., GALE.A.S, CHEN M., KENNEDY W.J.
Strontium isotope stratigraphy in the Late Cretaceous: numerical calibration of the Sr isotope curve and intercontinental correlation for the Campanian. *Paleoceanography*, 8:859-873, 1993.
- MCARTHUR, J.M., KENNEDY, W.J. CHEN, M., THIRLWALL, M.F., GALE, A.S.
Strontium isotope stratigraphy for Late Cretaceous time: direct numerical calibration of the Sr isotope curve based on the US Western Interior. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 108, p. 95-119, 1994.
- MELLO, M.R., KOUTSOUKOS, E.A.M., SANTOS NETO, E.V., SILVA TELLES, A.C.
Geochemical and micropaleontological characterization of lacustrine and marine hypersaline environments from Brazilian sedimentary basins. In: Katz, B.J., Pratt, L.M. (Eds.), *Source Rocks in a Sequence Stratigraphic Framework*. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, pp. 17–34, 1993.
- MENDES, J. C. *Paleontologia Básica*. São Paulo - SP, Editora USP, 1988.
- MEZZALIRA, S. *Clarkecaris*, novo gênero de crustáceo Syncarida do Permiano. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, v. 1, n. 1, p. 46-51, 1952.
- MILANI, E. J.; FRANÇA, A. B.; SCHNEIDER, R. L. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da PETROBRÁS*, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 69-82, jan./mar. 1994.
- MILANI, E. J. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e o seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sulocidental. 1997. 255 f. Tese (Doutorado)-Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.
- MILANI, J. E., e V. A. RAMOS. Orogenias paleozoicas 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, J. E., MELO, J. H.G., SOUZA, P.A., FERNANDES, L.A. FRANÇA, A.B.
Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras, Bacias Sedimentares Brasileiras*. Rio de Janeiro, 15(2): 265-287, 2007.
- MODESTO, S. P. The cranial skeleton of the Early Permian aquatic reptile *Mesosaurus tenuidens*: implications for relationships and palaeobiology. *Z zoological Journal of the Linnean Society*, v. 146, n. 3, p. 345-368, 2006.
- MORANTE, R. Permian and Early Triassic isotopic records of carbon and strontium in Australia and a scenario of events about the Permian-Triassic boundary. *Historical Biology*, 11, 289–310, 1996.
- NARDY, A.J.R. Petrologia e paleomagnetismo das rochas vulcânicas da região centro-sul do Estado do Paraná: Formação Serra Geral. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Rio Claro, 186 p., 1988.
- NURGALIEVA, N.G., PONOMARCHUK, V.A. & NURGALIEV, D.K. Strontium isotope stratigraphy: possible applications for age estimation and global correlation of Late Permian carbonates of the Pechishchi type section, Volga River. *Russian Journal of Earth Sciences*, 9, ES1002, 2007.

- ODUM, H. T. Notes on the Strontium Content of Sea Water, Celestite Radiolaria, and Strontianite Snail Shells. *Science*, v. 114, p. 211-213, 1951
- OSLICK J.S., MILLER K.G., FEIGENSON M.D. Oligocene-Miocene strontium isotopes: Stratigraphic revisions and correlations to an inferred glacioeustatic record. *Paleoceanography*, 9(3):427-443, 1994.
- PALMER, M.R., EDMOND, J.M. The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 92, 11 – 26, 1989.
- PICCIRILLO, E. M.; RAPOSO, M. I. B.; MELFI, A. J.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; BELLINI, G.; CORDANI, U. G.; KAWASHITA, K. Bimodal fissural volcanic suites from the Paraná Basin (Brazil): K-Ar age, Sr-isotopes and geochemistry. *Geochemia Brasiliensis*, v.1, n.1, p.53-69, 1987.
- PRETTO, F. A. Análise osteológico-dentária de *Stereosternum tumidum* Cope 1886, amniota primitivo da Formação Irati, Permiano do Brasil. 2009. 105f. Monografia (Bacharelado em Ciências Biológicas) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- PRETTO, F. A. Estudo da osteologia craniana e de aspectos microestruturais da dentição de *Stereosternum tumidum* Cope 1886, um mesossaurídeo da Formação Irati (Artinskiano), Bacia do Paraná. Mestrado em Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 96 p., 2012.
- PRETTO, A. F. Tooth microstructure of the Early Permian aquatic predator *Stereosternum tumidum* and paleobiological implications. *Acta Palaeontol. Pol.* 59, 125–133. doi:10.4202/app.2011.0121, 2012.
- QUAGGIO, S.C. Variações nas razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas subterrâneas da porção norte do Sistema Aquífero Guarani. Dissertação mestrado - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro – SP, 2021.
- REIS, D.E.S., RODRIGUES, R., MOLDOWAN, J.M., JONES, C.M., BRITO, M., CAVALCANTE, D.C., PORTELA, H.A. Biomarkers stratigraphy of Irati Formation (Lower Permian) in the southern portion of Paraná Basin (Brazil). *Marine and Petroleum Geology* 95, 110–138, 2018.
- ROCHA JR, E.R.V.; MARQUES, L.S.; BABINSKI, M.; MACHADO, F.B.; NARDY, A.J.R.; FIGUEIREDO, A.M.G. Geochemistry and Sr-Nd-Pb isotopes of basaltic rocks from northern Paraná Magmatic Province: preliminary results. In: South american symposium on isotope geology, 6., 2008, San Carlos de Bariloche. *Anais [...]*, 2008.
- ROCHA-CAMPOS, A.C., BASEI, M.A.S., NUTMAN, A.P., SANTOS, P.R., PASSARELLI, C.R., CANILE, F. M., ROSA, O.C.R., FERNANDES, M.T., SANTA ANA, H., Veroslavsky, G. U-Pb Zircon Dating of Ash fall deposits from the Paleozoic Paraná Basin of Brazil and Uruguay: a Reevaluation of the Stratigraphic Correlations. *J. Geol.* 127, 167–182, 2019.
- RÖSLER, O. The Brazilian eogondwanic floral succession. *Boletim do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo*, v. 9, p. 85-91, 1978.

- SANTOS NETO, E.V. Caracterização geoquímica e paleoambiente deposicional da seqüência carbonato-pelítica superior do Membro Assistência, Formação Irati no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná. 1993. 203 p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1993.
- SANTOS, R.V., SOUZA, P.A., DE ALVARENGA, C.J.S., DANTAS, E.L., PIMENTEL, M.M., DE OLIVEIRA, C.G., DE ARAÚJO, L.M. Shrimp U-Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin Brazil. *Gondwana Res.* 9, 456–463, 2006.
- SANTOS, R.V., DANTAS, E.L., DE OLIVEIRA, C.G., DE ALVARENGA, C.J.S., DOS ANJOS, C.W.D., GUIMARAES, E.M., OLIVEIRA, F.B. Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation. *J. S. Am. Earth Sci.* 28, 14–24, 2009.
- SCHNEIDER, R.L.; MUHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R.A.; DAEMON, R.A.; NOGUEIRA, A.A. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: 28º Congresso Brasileiro de Geologia. Anais...Sociedade Brasileira de Geologia, Porto Alegre 1, p. 41–65, 1974.
- SEDLACEK, A.R.C., SALTZMAN, M.R., ALGEO, T.J., HORACEK, M., BRANDNER, R., FOLAND, K. & DENNISTON, R.F. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ stratigraphy from the Early Triassic of Zal, Iran: linking temperature to weathering rates and the tempo of ecosystem recovery. *Geology*, 42, 779–782, 2014.
- SEDOR, F. A. Estudo pós-craniano de *Brazilosaurus sanpauloensis* Shikama & Ozaki, 1966 (Anapsida, Proganosauria, Mesosauridae). 91p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1994.
- SHIKAMA, T., OZAKI, H. On a reptilian skeleton from the Palaeozoic formation of San Paulo, Brazil. *Transactions and Proceedings of the Palaeontology Society of Japan, Tokyo*, v. 64, n. 351-358, 1966.
- SILVA, A. F., SANTOS, T. P., XAVIER, P. L. A., DANI, N., SCHULTZ, C. L., REMUS, M. V.D., PHILIPP, R. P., ROCHA, R. M., FRANCO, D. R., & DA SILVA, M. A. L. Constraining the duration of the southern Gondwana Irati-Whitehill Sea through cyclostratigraphy and its relation with deep-time astronomical solutions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 629, 111791, 2023.
- SMITH-WOODWARD, A. On a new specimen of the Mesosaurian Reptile *Stereosternum tumidum*, from San Paulo, Brazil. *The Geological Magazine*, v. 4, n. 4, p.145-147, prancha V, 1897.
- SIMÕES, M. G; RODRIGUES, S.C.; BERTONI-MACHADO, C; HOLZ, M. Tafonomia: Processos e Ambientes de Fossilização. In: Carvalho, I.S.. (Org.). *Paleontologia*. Rio de Janeiro, RJ: Interciências, v. 1, p. 19-52, 2010.
- SOARES, M. B. Mesossaurídeos da Formação Irati, Bacia do Paraná: implicações tafonômicas. 1996. 203f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1996.

- SOARES, M. B. A taphonomic model for the Mesosauridae assemblage of the Irati Formation (Paraná Basin, Brazil). *Geologica Acta*. v. 1, n. 4, p. 349–361, 2003.
- SODDY, F. Intra-atomic charge. *Nature* v.92, p. 399-400. 1913.
- STOLLHOFEN, H.; STANISTREET, I. G.; ROHN, R.; HOLZFÖRSTER, F.; WANKE, A. The Gai-As lake system, northern Namibia and Brazil. In: Gierlowski-Kordesch, E. H. & Kelts, K. R. (Eds.) *Lake basins through space and time*. Tulsa: AAPG Studies in Geology, v. 46, p. 87-108, 2000.
- VEIZER, J., COMPSTON, W. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of seawater during the Phanerozoic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 431 – 443, 1974.
- VEIZER, J., COMPSTON, W., $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Precambrian carbonates as an index of crustal evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 905 – 914, 1976.
- VEIZER, J.; COMPSTON, W.; CLAUER, N.; SCHIDLowski, M. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Late Proterozoic carbonates: evidence for a "mantle" event at ~900 Ma ago. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v.47, p.295-302, 1983.
- VIEIRA, P. C.; MEZZALIRA, S.; FERREIRA, F. J. F. Mesossaurídeo (*Stereosternum tumidum*) e crustáceo (*Liocaris huenei*) no Membro Assistência da Formação Irati (P) nos municípios de Jataí e Montevidiu, Estado de Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 21, p. 224-235, 1991.
- TAYLOR, A.S. & LASAGA, A.C. The role of basalt weathering in the Sr isotope budget of the oceans. *Chemical Geology*, 161, 199–214, 1999.
- THOMAZ FILHO, A.T. Potencialidades do método Rb-Sr para datação de rochas sedimentares argilosas. Tese (Doutorado em Geologia Geral e Aplicada) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976.
- TIERNEY, K.E. Carbon and strontium isotope stratigraphy of the Permian from Nevada and China: Implications from an icehouse to greenhouse transition. PhD thesis, Ohio State University, 2010.
- TOOTS, H. Sequence of disarticulation in mammalian skeletons. *Contributions to Geology*, 4: 37-39, 1965.
- TROTTER, J.A., KORSCH, M.J., NICOLL, R.S., WHITFORD, D.J. Sr isotopic variation in single conodont elements: implications for defining the Sr seawater curve. *Boll. Soc. Paleontol. Ital.* 37, 504 – 507, 1998.
- WHITE, I. C. Relatório sobre as coal measures e rochas associadas ao sul do Brasil. Rio de Janeiro: Comissão das Minas de Carvão de Pedra do Brasil. 300p, 1908.
- WILDNER, W.; BRITO, R.S.C.; LICHT, O.A.B.; ARIOLI, E. Geologia e recursos minerais do estado do Paraná. Texto explicativo. Brasília: CPRM – Convênio CPRM/MINEROPAR. 95p, 2006.
- ZERFASS G.S. A., SÁNCHEZ F.J.S., CHEMALE JR. F. Aplicação de métodos isotópicos e numéricos em paleoceanografia com base em foraminíferos planctônicos. *Terra Didática*, 7(1):4-17, 2011.