

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Geologia

Caracterização petrográfica e isotópica das rochas carbonáticas da Formação Irati
sob a influência do magmatismo Serra Geral

Thais Cerqueira Santos

Prof. Dr. Peter Christian Hackspacher (*in memoriam*)

Dra. Juliana Okubo (Orientadora)

Prof. Dr. George Luiz Luvizotto (Co-orientador)

Rio Claro (SP)

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

THAIS CERQUEIRA SANTOS

CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E ISOTÓPICA DAS ROCHAS
CARBONÁTICAS DA FORMAÇÃO IRATI SOB A INFLUÊNCIA DO
MAGMATISMO SERRA GERAL

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

S237c Santos, Thais Cerqueira
Caracterização petrográfica e isotópica das rochas carbonáticas da
Formação Irati sob a influência do magmatismo Serra Geral / Thais Cerqueira
Santos. -- Rio Claro, 2023
82 p. : il., tabs., fotos, mapas

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Geologia) - Universidade
Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio
Claro
Orientadora: Juliana Okubo
Coorientador: George Luiz Luvizotto

1. Formação Irati. 2. Carbonatos. 3. Metamorfismo. 4. Isótopos estáveis. I.
Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e
Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

THAIS CERQUEIRA SANTOS

CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E ISOTÓPICA DAS ROCHAS
CARBONÁTICAS DA FORMAÇÃO IRATI SOB A INFLUÊNCIA DO
MAGMATISMO SERRA GERAL

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

(orientadora) Dra. Juliana Okubo

Prof. Dr. Sérgio Caetano Filho

Prof. Dr. Rodrigo Prudente de Melo

Rio Claro (SP), 28 de junho de 2023

Assinatura do(a) aluno(a)

Assinatura do(a) orientador(a)

Dedico este trabalho,

Á minha querida mãe, Maria José de C. Santos

Á meu querido pai, Umberto Luis dos Santos;

Á minha querida tia, Maria Marli de C. Nascimento

Á minha querida mãe de coração, Denise A. Cardoso

Gratidão eterna.

AGRADECIMENTOS

Deixo aqui manifestado meus agradecimentos.

À ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) e a programa PRH- 40, pelo apoio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho.

A Universidade Estadual Paulista (UNESP) – campus de Rio Claro, pelo apoio institucional e pelo programa de permanência estudantil, que me possibilitou ter acesso a moradia durante minha graduação.

Á minha querida orientadora Dr. Juliana Okubo, pelos aprendizados em laboratório e em campo, pelas discussões geológicas e pelos momentos de descontração. Obrigada por confiar em mim, sempre vou ser grata pela sua colaboração com esse trabalho, acima de tudo, pela amizade.

Á Deus por ter me dado à luz e a sua benção para concluir esse sonho.

Á mamãe Oxum, todos os orixás e meus guias por terem me mostrado quão grandioso é meu caminhar.

Á minha mãe, Maria José de C. Santos, por ter sido meu conforto e meu incentivo para seguir meus sonhos, é a minha amiga que eu posso contar e o colo que eu me aconchego, a senhora é o coração que bate fora do meu peito.

Ao meu pai, Umberto Luis dos Santos, exemplo de pessoa que almejo ser e que me deu a oportunidade de concluir um dos muitos passos para meu sucesso, te amo mais que tudo.

Á minha segunda família Dandalunda que acolheu e me deu amor quando eu mais precisei, em especial a minha mãe Diamazi, que me mostrou o que o amor é capaz de conquistar.

Aos amigos da Moradia Estudantil, pelos momentos alegres e por me ensinarem sobre a vida. Em especial aos meus amigos Rodrigo, Vitória, Tiago, Samuel e Ana Caroline, por deixarem tudo sempre mais leve e divertido, vocês moram dentro de mim.

Ao meu amigo e irmão, Gustavo Soldado Peres, que foi meu braço direito no final, que muitas vezes me mostrou o lado belo da vida. Obrigado pelas risadas, pelos conselhos, pelas conversas geológicas e informais e pelo companheirismo, meu irmão de coração.

Aos meus amigos da Geologia, Caroline, Felipe (Salsicha), Sabrina e Isabela, por estarem ao meu lado durante a graduação.

Ao professor Dr. Peter Christian Hackspacher (*In Memoriam*) por ter me introduzido no mundo acadêmico e ter me ajudado a dar o primeiro passo.

Aos professores, George Luiz Luvizotto e Antenor Zanardo pelas discussões e pelo auxílio para a confecção deste trabalho.

“Todo passo dado é um passo almejado”

-Seu C.P.

RESUMO

A Formação Irati é uma unidade permiana, caracterizada por uma intercalação de rochas carbonáticas e folhelhos negros ricos em matéria orgânica, intrudidos por intrusões básicas de idade cretácea (Formação Serra Geral). Tal unidade se destaca na Bacia do Paraná por constituir um sistema petrolífero atípico, nos quais seus folhelhos betuminosos constituem potenciais geradores de hidrocarbonetos e as fraturas neles contidas constituírem condutos para a passagem de óleo. No entanto, pouco se conhece sobre as transformações ao redor do contato em halo térmico produzido pelas intrusões, em especial sobre as rochas carbonáticas. Na região de Rio Claro (SP), as pedreiras Partecal e Stavias exibem soleiras intrudidas no topo da Formação Irati (Membro Assistência). Para investigar a influência térmica da intrusão e dos fluidos percolantes nas rochas carbonáticas, foram analisadas amostras de rochas encaixantes por petrografia, microsonda eletrônica de varredura (MEV), isótopos estáveis de carbono e carbono orgânico total (COT). A partir de análises petrográficas e de MEV, interpretou-se uma auréola de alteração, com bordas irregulares, sob influência de um metamorfismo de contato (hornfels). A partir da associação mineral Tremolita-Diopsídio-Calcita, estabeleceu-se reações metamórficas baseadas em protóltios dolomitos silicosos. Foram identificados minerais neoformados de maior temperatura em porções mais proximais das intrusões, como wollastonita e diopsídio ($\sim 600^{\circ}\text{C}$). As análises de isótopos estáveis de carbono na pedreira Partecal apresentaram valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$ de -7,40 a -0,60 ‰ (VPDB) e -27,55 a -25,20 ‰ (VPDB) para $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. Já a pedreira Stavias apresentou valores de isótopos estáveis de carbono $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$ de -19,41 a +9,71 ‰ (VPDB) e -6,93 a -27,36 ‰ (VPDB) para $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. Essa heterogeneidade isotópica do carbono foi atribuída tanto ao evento termometamórfico como ao processo de devolatilização do CO_2 , durante a fluidização. As análises de COT resultaram em baixos percentuais de matéria orgânica, com uma média de $<1\%$. Propõe-se que a intrusão corroborou com a degradação da matéria orgânica através da gaseificação dos hidrocarbonetos.

Palavras-chave: Formação Irati; Carbonatos; Metamorfismo; Isótopos estáveis

ABSTRACT

The Irati Formation is a Permian unit characterized by an intercalation of carbonate rocks and black shales rich in organic matter, intruded by Cretaceous mafic intrusions (Serra Geral Formation). The Irati stands out in the Paraná Basin for constituting an atypical petroleum system, where its bituminous shales represent potential hydrocarbon source. However, little is known about the transformations around the contact in the Rio Claro region (São Paulo state, Brazil), the Partecal and Stavias quarries display intrusions at the top of the Irati Formation (Assistência Member). In order to investigate the thermal influence of the intrusion and the percolating fluids on the carbonate rocks, samples of host rocks were analyzed using petrography, scanning electron microscopy (SEM), stable carbon isotopes, and total organic carbon (TOC). Petrographic and SEM analyses revealed an alteration aureole with irregular borders, influenced by contact metamorphism (hornfels). Based on the mineral association Tremolite-Diopside-Calcite, metamorphism (hornfels), metamorphic reaction was established, mainly involving siliceous dolomitic protoliths. Neoformed minerals with higher temperatures were identified in the portions closer to the intrusions, such as wollastonite and diopside ($\sim 600^{\circ}\text{C}$). The stable carbon isotope analyses at Partecal quarry showed $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$ values ranging from -7.40 to -0.60 ‰ (VPDB), and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values ranging from -27.55 to -25.20 ‰ (VPDB). On the other hand, Stavias quarry exhibited stable carbon isotope values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$ ranging from -19.41 to +9.71 ‰ (VPDB), and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values ranging from -6.93 to -27.36 ‰ (VPDB). This isotopic heterogeneity of carbon has been attributed to both the thermometamorphic event and the devolatilization process of CO_2 during fluidization. Total organic carbon (COT) analyses resulted in low percentages of organic matter, with an average of less than 1%. It is proposed that the intrusion contributed to the degradation of organic matter through hydrocarbon gasification.

Key Words: Irati Formation; Carbonates; Metamorphism; Stable Isotopes

Sumário

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivos específicos.....	4
3. GEOLOGIA REGIONAL.....	5
3.1. Contexto Geológico da Bacia do Paraná.....	5
3.2. Contexto estrutural e evolução tectônica.....	5
3.3. Contexto estratigráfico	6
3.4. Formação Irati.....	7
3.4.1. Membro Taquaral	10
3.4.2. Membro Assistência	10
3.4.4. Ambiente deposicional	11
3.4.5. Unidades litoestratigráficas que fazem contato com a Formação Irati	12
3.5. Formação Serra Geral	12
4. SISTEMAS PETROLÍFEROS COM INFLUÊNCIA MAGMÁTICA.....	14
4.1. Exemplos	16
5. MATERIAS E MÉTODOS	18
5.1. Pesquisa e análise bibliográfica.....	18
5.2. Trabalhos de campo.....	19
5.3. Descrição macroscópica e microscópica.....	20
5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	21
5.5. Preparação das amostras para as análises geoquímicas: britagem e moagem.....	22
5.6. Análise dos isótopos estáveis de carbono (<i>bulk</i> e orgânico).....	23
6. RESULTADOS	27
6.1. Geologia local da área de estudo	27
6.1.1. Pedreira Stavias.....	28
6.1.2. Pedreira Partecal	30
6.2. Análise microscópica.....	35
6.2.1. Descrição petrográfica	35
6.2.2. Análises dos isótopos de carbono na fração <i>bulk</i> ($\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$) e orgânica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)	43
6.2.3. Carbono Orgânico Total (COT) e Porcentagem de Carbonato (% Carb).....	44
7. DISCUSSÃO.....	48

7.1. Metamorfismo de contato	48
7.2. Efeitos do metamorfismo de contato no $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$ e no $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$	55
7.3. Efeitos do metamorfismo de contato no COT e no % Carb.....	56
8. CONCLUSÃO	60
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

As rochas sedimentares carbonáticas são comumente encontradas no contexto geológico de diversos sistemas petrolíferos, constituindo importantes reservatórios de hidrocarbonetos mundiais. Os sistemas petrolíferos influenciados por eventos magmáticos localizados nas bacias sedimentares são chamados de reservatórios não convencionais ou atípicos (MAGOON & DOW, 1994). O magmatismo que ocorre nesse tipo de bacia pode provocar significativas alterações estruturais e estratigráficas nas unidades litológicas, além de mudanças texturais, mineralógicas (WILLIAMS-JONES, 1981), de permeabilidade natural e de porosidade (BAUMGARTNER et al, 1997). Desta forma, a compreensão das condições de formação e de modificação destes reservatórios associados a rochas carbonáticas tem se mostrado cada vez mais útil em estudos de reservatórios petrolíferos viabilizados por intrusões ígneas (GIOVANI et al, 1974; KUNRATH, 2016; CASTRO, 2019; GARCIA, 2019; HOLANDA, 2019).

No contexto da Bacia do Paraná, cinco importantes sistemas petrolíferos de geração atípica são identificados: a) Vila Maria-Alto Graças/ Iapó; b) Vila Maria-Furnas; c) Ponta Grossa-Itararé; d) Irati-Pirambóia e e) Irati-Rio Bonito. A área estudada está inserida no sistema Irati-Pirambóia, uma vez que o intervalo permiano da bacia do Paraná (Formação Irati) contém uma das maiores reservas brasileiras de folhelhos betuminosos associados a carbonatos. Folhelhos betuminosos da Membro Assistência são considerados excelentes rochas geradoras potenciais, onde valores de carbono orgânico total (COT) variam entre 1% e 23% (MILANI & ZALÁN, 1999; LOUFITI, 2010; HOLANDA, 2018; CASTRO, 2019; MARTINS, 2020).

Em diversos locais da Bacia do Paraná, os carbonatos e os folhelhos da Formação Irati ocorrem em contato com rochas ígneas intrusivas mesozoicas (TEIXEIRA et al., 2020). A intrusão advém do magmatismo Serra Geral e foi responsável pela maturação excepcional da matéria orgânica (SANTOS et al., 2009; LOUFITI et al., 2010). Esse tipo de ocorrência em sistemas petrolíferos torna difícil o entendimento desse tipo de reservatório devido ao fato de que a intrusão provoca mudanças químicas e mineralógicas na rocha, bem como no gradiente de temperatura e pressão da zona intrudida.

Ao longo das últimas décadas, alguns estudos utilizaram diferentes técnicas geoquímicas em rochas da Formação Irati para discutir importantes zonas de maturidade térmica induzidas pelos efeitos térmicos da intrusão ígnea (SANTOS et al, 2009; MARTINS, 2020; KUNRATH, 2019; ALMEIDA, 2020; TEIXEIRA, 2020). No entanto, a grande maioria das pesquisas que abordam os efeitos das intrusões ígneas nas rochas da Formação Irati possuem como principal foco os folhelhos e o grau de maturação térmica da matéria orgânica associada a estes. Apenas uma pequena parte desses estudos, como no caso de Kunrath *et al.* (2023), detalham as rochas carbonáticas como agentes importantes nos processos de acumulação da matéria orgânica.

Análises de isótopos de (delta) $\delta^{13}\text{C}$ realizadas no contato entre as rochas da Formação Irati e as intrusões ígneas demonstram uma variação anômala e considerável nas razões isotópicas. Esses valores de ^{13}C podem ser sensíveis a alterações pós-deposicionais causadas por diferentes fatores, como fluidos meteóricos, diagênese e eventos magmáticos (DE GIOVANI et al, 1974). Essa variação poderia estar relacionada a processos sedimentares, tais como variações estratigráficas ou ser a consequência do efeito térmico nos estratos carbonáticos e da desvolatilização do gás carbônico (CO_2) gerada pelo metamorfismo térmico (SANTOS et al, 2009; MARTINS, 2020). Por isso, a avaliação razões isotópicas de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ nas rochas carbonáticas da Formação Irati, pode ser uma ferramenta útil no entendimento dos efeitos dos processos sedimentares e térmicos ocorridos nessas sequências

Ademais, as intrusões cretáceas, além de provocarem um aumento no grau de maturação da matéria orgânica das rochas, também foram responsáveis pela criação de um halo de alteração metamórfico nas rochas da Formação Irati (AMARAL, 1971). No Estado de São Paulo, são relatadas na unidade a ocorrência de minerais neoformados, como piroxênios, serpentina, talco e brucita, como consequência das reações provocadas pela migração de fluidos nas encaixantes (AMARAL, 1971; ANJOS & GUIMARÃES, 2008; KUNRATH et al. 2023). Na região correlata ao alto estrutural de Pitanga, na borda leste da Bacia do Paraná, ocorrem importantes exposições de sequências de rochas carbonáticas e pelíticas afetadas pelo magmatismo. Nas antigas frentes de lavra das pedreiras Stávias e Partecal são observadas alterações mineralógicas e texturais (CASTRO, 2019 & KUNRATH, 2019), úteis para a compreensão

da geração de óleo nesse tipo de ambiente geológico. Assim, verifica-se a necessidade de se compreender a influência dessas alterações para interpretações geológicas e, sobretudo, sob ambientes geológicos propícios à geração de óleo e gás (RODRIGUES et al., 2019; KUNRATH,2019).

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é caracterizar as rochas carbonáticas da Formação Irati que estão em contato com as rochas vulcânicas da Formação Serra Geral. Desta forma, pretende-se discutir sobre a influência das intrusões ígneas e a percolação dos fluidos hidrotermais nas rochas carbonáticas da Formação Irati e suas alterações.

2.1. Objetivos específicos

- a. Identificar e descrever, por meio da petrografia ótica, os tipos de grão, os principais minerais associados e as principais texturas dos carbonatos da Formação Irati, afetados pela intrusão ígnea da Formação Serra Geral;
- b. Estabelecer a paragênese mineral, assim como descrever as reações químicas associadas ao metamorfismo de contato das rochas carbonáticas afetadas pela intrusão ígnea da Formação Serra Geral;
- c. Determinar a porcentagem de carbonato (% carbonato) próxima ao *sill* de diabásio e à medida em que se afasta dele;
- d. Analisar isótopos de carbono (C) em rocha total (C_{bulk}) e na fração orgânica (C_{org}) extraídos a partir do carbonato, a fim de discutir o caráter deposicional e pós-deposicional dos valores obtidos em uma abordagem integrada com a petrografia;
- e. Comparar com a literatura os valores obtidos.

3. GEOLOGIA REGIONAL

3.1. Contexto Geológico da Bacia do Paraná

A área de estudo está inserida na bacia intracratônica do Paraná abrange uma área total de 1,7 milhões de km² no território brasileiro. A bacia estende-se cerca de 1.600.000 km² na América do Sul (ZÁLAN *et al.* 1986 *apud* HACHIRO, 1991, MILANI, 1989). A Bacia do Paraná possui um alongamento preferencial de direção NNE, com comprimento e largura resultado da epirogenia de grau variável nas diferentes áreas de ocorrência. Dessa forma, arqueamentos e depressões são evidências, de escala regional, da evolução tectônica das unidades da Bacia do Paraná (MILANI, 1989; HACHIRO, 1991). As bordas da bacia são definidas pelos limites erosivos resultantes da evolução tectônica do período Mesozoico (MILANI *et al.*, 2007).

3.2. Contexto estrutural e evolução tectônica

O estabelecimento da Bacia do Paraná se deu após o evento tectônico e magmático do Ciclo Brasileiro, com a formação de depressões sob a estável Plataforma da América do Sul. A origem da bacia está relacionada com um processo tectônico de subsidência iniciado no Siluriano e cessado no Cretáceo (ALMEIDA & HASUI, 1984; HACHIRO, 1996).

Os primeiros estudos geotectônicos da bacia abordam diferentes classificações para essa sequência de unidades sedimentares. Para Cordani *et al.* (1984), Zálan *et al.* (1986), e Milani *et al.* (1994), a bacia é interpretada como uma sinéclise ou bacia intracratônica, do tipo intraplataformal. A evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná ocorreu no interior do Gondwana, sob um contexto evolutivo de cinturões colisionais sob suas bordas e adjacente à borda convergente leste do Gondwana com a litosfera do oceano Panthalassa (MILANI *et al.*, 2007). Estudos feitos em relação a subsidência da bacia revelaram a existência de uma relação entre ciclos de criação de espaço deposicional na área intracratônica com os episódios orogênicos da borda ativa do Gondwana. A flexura litosférica por sobrecarga tectônica foi considerada um importante mecanismo de subsidência durante a evolução da Bacia do Paraná (Milani, 1997; MILANI *et al.*, 2007).

No Estado de São Paulo, altos estruturais correlatos à evolução da Bacia do Paraná foram descritos por Soares (1974), Moraes (1930), Riccomini (1995). A área de estudo está localizada sob um alto estrutural denominado Domo de Pitanga, na porção leste da bacia do Paraná, na região de Rio Claro e Piracicaba (SP). Essa configuração permite a exposição, do centro para a borda, do Grupo Itararé e das formações Tatuí, Irati, Corumbataí, Pirambóia, Botucatu, Serra Geral e Rio Claro. Seis fases de movimentação tectônica (A a F) foram reconhecidas por Riccomini (1995), sendo que as fases transcorrentes C e D afetaram as rochas da Formação Irati. A síntese desses eventos deformacionais foi listada por Siqueira (2011).

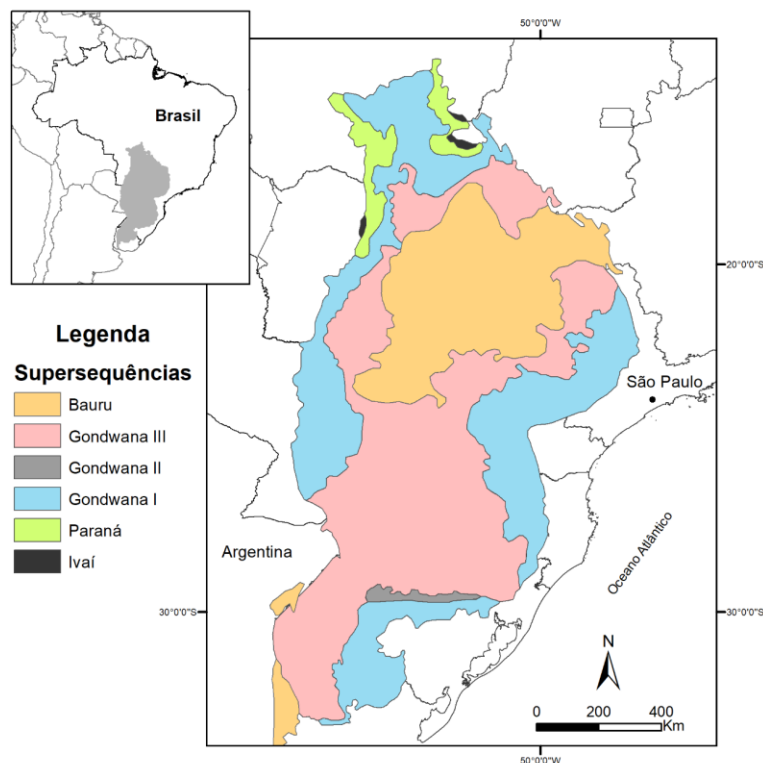
A sucessão sedimentar das camadas nessa região ocorre ligeiramente inclinada, com mergulhos de 2° a 5° (AMARAL, 1971), podendo atingir 12° próximo ao alto estrutural de Pitanga (SOARES, 1974). Foi relatado um sistema de falhas de direção N45W por Soares (1974) nos rios Passa Cinco e Cabeças, no centro-leste do estado de São Paulo. São encontradas intrusões básicas na região, associadas à falhamentos, juntas e pequenas dobras, pois estas apropriam-se de zonas de maior fraqueza nas rochas para alocar material ígneo (diques e soleiras) sob as estruturas (SOUSA & MORALES, 1999). Os falhamentos reversos e normais na porção oeste do domo, nas quais são preenchidos por diques de diabásio, podem estar relacionados a deformações tectônicas anteriores ou contemporâneas à alocação dos corpos ígneos (RICCOMINI, 1995).

3.3. Contexto estratigráfico

O registro estratigráfico da bacia do Paraná compreende 7 km de espessura sob seu depocentro. Seis supersequências (Figura 1) foram reconhecidas por Milani (1997): Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo). As sequências Rio Ivaí, Paraná e Gondwana I representam sucessões sedimentares que determinam ciclos transgressivos-regressivos relacionados a variações do nível relativo do mar durante o Paleozóico. Esse registro representa um conjunto sedimentar e vulcânico policíclico, com rochas sedimentares discordantes a rochas ígneas (MILANI *et al.*, 2007). A Formação Irati, objeto de estudo

deste estudo, compreende a supersequência Gondwana I, que evidencia uma transgressão marinha em sua base e uma regressão no topo (MILANI, 1997).

Figura 1. Localização e mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná no Brasil, destacando as supersequências.

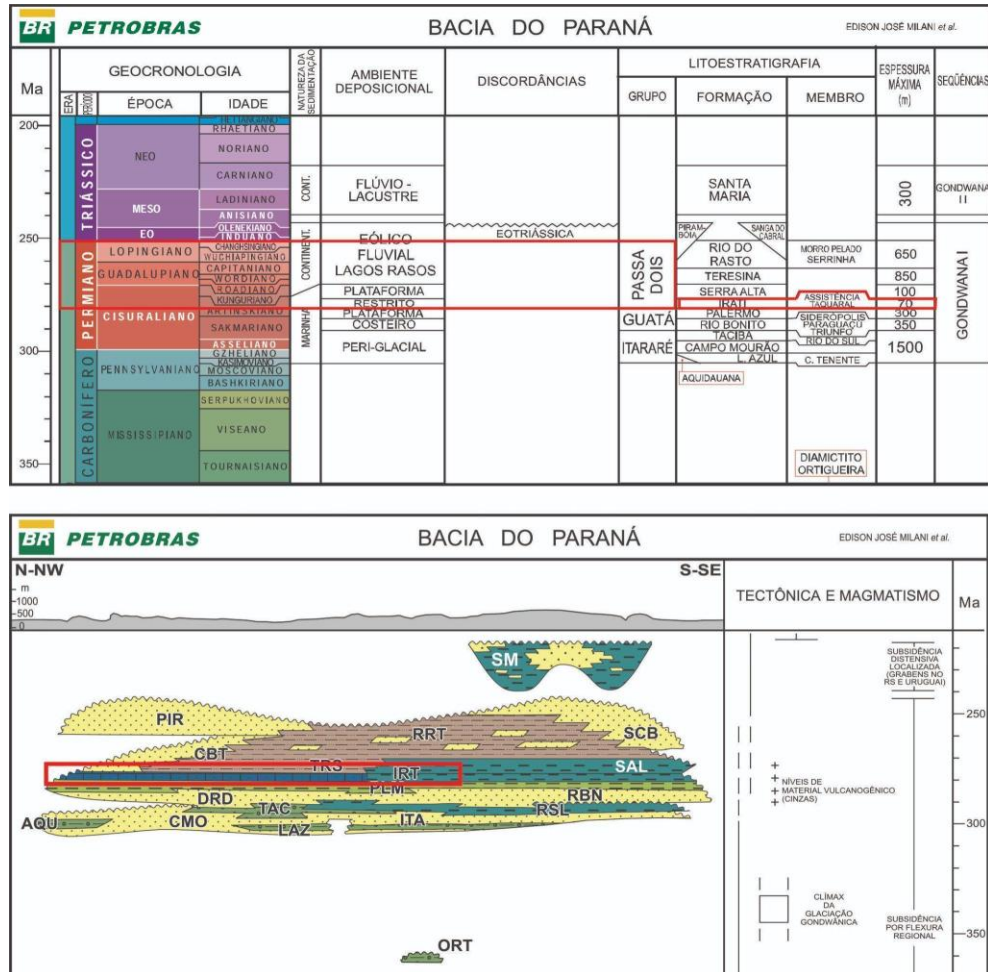


Fonte: Modificado Milani (2004).

3.4. Formação Irati

A Formação Irati compreende a uma unidade depositada sob a sedimentação gondwânica do Grupo Passa Dois (Figura 2). A formação ocupa uma área de 1.000.000 Km² sob os estados brasileiros Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (SCHNEIDER et al. 1994; HACHIRO, 1996). A porção aflorante da formação encontra-se na porção central do Brasil, sudeste do Mato Grosso e sul de Goiás. Há a ocorrência de unidades correlatas à Fm. Irati em países como Paraguai, Uruguai e Argentina (HACHIRO, 1996). A formação pode alcançar espessuras de 70 m nas porções centrais da Bacia do Paraná (MILANI et al., 1997).

Figura 2. Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná, em vermelho o intervalo que compreende a Formação Irati.



Fonte: Adaptado de Milani et al. (1997).

A Formação Irati, de idade Permiana, corresponde à unidade basal do Grupo Passa Dois e aflora, em grande parte, no estado de São Paulo (Figura 2). Uma das primeiras datações na Formação Irati registram idades de 256 ± 19 Ma, compreendendo os andares Wuchiapingiano e Changhsingiano (Neopermiano). Thomaz Filho et al. (1976) estimou o intervalo de sedimentação da unidade utilizando o método Rb/Sr em carbonatos. Santos et al. (2006), Bastos et al (2020), Cagliari et al (2022) obtiveram idades de $278,4 \pm 2,2$ Ma, 277.26 ± 0.62 Ma e $275,75 - 0,29$ Ma (Kunguriana) para a

Formação Irati utilizando do método de datação U-Pb SHRIMP em zircões localizados em cinzas vulcânicas pertencentes ao topo do Membro Assistência.

Estudos palinológicos na Fm. Irati realizados inicialmente por Daemon & Quadros (1970), no qual forneceu uma idade também Kunguriana para a Formação Irati. Rocha et al (2020) também utilizou da palinoestratigrafia em folhelhos do Membro Assistência para obter idades Kunguriana a Roadiana para esta sucessão.

Esta unidade possui feições sedimentares que traduzem importantes variações climáticas em sua deposição. As rochas que compõem a Formação Irati vão desde folhelhos, folhelhos betuminosos e arenitos até margas, carbonatos e evaporitos e representam um período de evolução da bacia em que uma restrição à circulação de águas possibilitou a inserção de um sistema hipersalino na mesma. A base dessa sequência é constituída por folhelhos, siltitos e arenitos, denominada Membro Taquaral, sendo o topo composto por carbonatos intercalados com folhelhos betuminosos, denominado Membro Assistência (MILANI *et al*, 1994, HOLZ *et al*, 2010; OISHI *et al*, 2019). O ambiente deposicional da Formação Irati ainda é discutida na comunidade acadêmica, havendo divergências entre um possível ambiente não marinho ou transicional (MENDES, 1963) ou um ambiente marinho restrito (MILANI, 1997; ALFERES *et al*, 2012; GOLDBERG & HUMAYAN, 2016; MARTINS, 2020; BASTOS *et al*, 2021).

A espessura da Formação Irati é variável dentro da Bacia do Paraná, possuindo entre 20 e 40m de espessura (AMARAL, 1967). A formação foi caracterizada Barbosa & Almeida (1949 e 1953) como uma sucessão (da base para o topo) subdividida em dois membros, Taquaral (inferior) e Assistência (superior). Essa subdivisão passou a ser aceita com o trabalho de Mezzalana (1971). No entanto, alguns autores, como Hachiro (1991) e Hachiro *et al*. (1993) propuseram outro tipo de classificação para a unidade. O autor propôs uma subdivisão da unidade permiana em duas Formações, a Formação Taquaral e a Formação Assistência, subdividindo a “Formação Assistência” em dois membros: Morro do Alto (inferior) e Ipeúna (superior). Neste trabalho, a unidade foi considerada como Formação Irati, subdividida nos Membros Taquaral e Assistência (MILANI *et al*., 2007).

3.4.1. Membro Taquaral

A associação faciológica das rochas do Membro Taquaral abrange folhelhos siltosos pretos e acinzentados não betuminosos, calcilutitos, arenitos lamosos, arenitos conglomeráticos e silexitos. O Membro Taquaral possui uma média de espessura de 5 a 10 m no Estado de São Paulo chega a 10m de espessura (SANTOS & NETO, 1993), podendo atingir até 30m de espessura no centro da bacia (SCHNEIDER *et al.*, 1974; HACHIRO, 1991). Segundo Hachiro (1991), esta é representadas por duas fácies: I) rochas areníticas com estratificações cruzadas, plano paralelo e lenticulares, com marcas onduladas e com presença de psamitos; II) rochas pelíticas, com ocorrência de nódulos carbonáticos e de sílex, estruturas laminares plano paralelo e lenticulares.

3.4.2. Membro Assistência

O Membro Assistência perfaz sucessões de folhelhos pretos e betuminosos, siltitos e argilitos cinza-escuros, calcilutitos dolomitizados, brechas evaporíticas e silexitos, descritas em importantes trabalhos, pelos autores Amaral (1967), Hachiro (1996) e Schneider *et al.* (1974). A espessura do membro superior da Formação Irati varia de 15 a 40 m de espessura, com uma média de 30 m no centro-leste (SCHNEIDER *et al.*, 1974). No Estado de São Paulo, destacam-se os folhelhos pretos betuminosos, intercalados com rochas carbonáticas dolomitizadas e silicificadas, com uma característica ocorrência de nódulos de sílex (HACHIRO, 1991).

Tais sucessões são subdivididas por Hachiro (1996) em cinco fácies, sendo as fácies VI, VII e VIII as fácies aflorantes na área de estudo: III) Folhelhos betuminosos, calcilutitos e evaporitos, deformados por mecanismos de expansão e dissolução de depósitos evaporíticos (gipsita e anidrita), com estruturas laminares plano-paralelas, lenticulares, de brechamento, dobras atectônicas irregulares, laminações onduladas e fraturas preenchidas por gipsita e calcita; IV) Folhelhos betuminosos, ritmitos, estruturas do tipo estratificação plano-paralelo, lenticulares e onduladas. V) Folhelhos siltosos, siltitos arenosos fossilíferos e glauconíticos, estruturas sedimentares do tipo cruzada acanalada, marcas onduladas e laminações plano-paralelas, lenticulares e do tipo *flaser*. VI) Dolomitos laminados finos e estratificados, brecha intraformacional carbonática e

nódulos de sílex, com estratificação plano-paralela, marcas onduladas, gretas de contração, laminação lenticular, laminação *climbing ripple*, brechamento e esteiras microbianas algáceas. VII) (ritmitos delgados) Dololutitos finos silicosos, folhelhos argilo-siltosos e betuminosos, silexites em nódulos e em leitos, estruturas do tipo estratificação plano-paralela, de sobrecarga, laminações lenticulares, rara laminação convoluta, gretas, pseudonódulos e laminação plano-paralelo interna aos estratos de folhelhos. VIII) Folhelhos argilo-siltosos, dololutitos finos silicosos e silexites, no estado de São Paulo predominam ritmitos de pares folhelhos-carbonato, com estruturas sedimentares do tipo estratificação plano-paralelo, lenticular, estruturas de sobrecarga, laminação convoluta, bioturbação, estruturas do tipo boudinage, gretas de contração e estruturas disciformes.

3.4.4. Ambiente deposicional

O ambiente deposicional típico da Formação Irati é interpretado na literatura como um ambiente de mar restrito, pertencente a um sistema deposicional de plataforma (HACHIRO, 1996), com uma restrição de águas entre o paleoceano Panthalassa e o antigo golfo Irati. Essa restrição teve como produto um ambiente hipersalino nas porções a norte da bacia e próximas ao topo (MILANI *et al.*, 2007). O Membro Taquaral representa um período de deposição sobre um ambiente plataformar raso (MILANI *et al.*, 2007), com circulação de água, evidenciado pela sua descrição litológica e fossilífera. No Membro Assistência houve um evento único que propiciou o ambiente ideal para a deposição das camadas de folhelhos e de carbonatos alternados (AMARAL, 1967, 1971; HACHIRO, 1996). Castro (1993) interpretou que o Membro Assistência foi depositado em um ambiente de mar raso e costeiro no Estado de São Paulo, enquanto que o ambiente de deposição possuiu maiores variações deposicionais no Sul do mesmo estado.

Amaral (1971) interpretou o paleoambiente desta unidade como sendo um ambiente de clima quente e com pouca precipitação durante a deposição do Membro Taquaral e com alternância entre climas quentes e chuvosos com climas frios e secos no ambiente deposicional do Membro Assistência. Durante a deposição, o corpo d'água era alcalino com um pH de aproximadamente 8. Com base em dados de isótopos de carbono e oxigênio, De Giovani *et al.* (1974) interpretou que a água do paleoambiente da formação seria doce e os indícios de água salgada seriam singenéticos. Petri e Fúlfaro (1983)

propuseram uma deposição em um corpo de água, do tipo lagoa ou mares internos. Hachiro (1991, 1996) reconheceu duas fases de transgressão e regressão marinha, com cinco sucessões. Oelefsen e Araújo (1983) classificaram a deposição como ocorrida em uma baía rasa localizada na porção da bacia na América do Sul e na África do Sul, sendo as litologias depositadas em águas rasas.

De modo geral, a Formação Irati verifica um ambiente marinho epicontinental, compreende a uma variação de um ambiente raso restrito com uma coluna de água estratificada para condições anóxicas (ARAÚJO, 2001; RODRIGUES, 2010; GOLDBERG & Humayun, 2016; XAVIER *et al.*, 2018; ROCHA *et al.*, 2023).

3.4.5. Unidades litoestratigráficas que fazem contato com a Formação Irati

A base da Formação Irati possui contato concordante, no Sul do Brasil, com Formação Palermo (SCHNEIDER *et al.*, 1974) e transgressivo, no estado de São Paulo, com a Formação Tatuí (SANTOS, 2001). Essa superfície de transgressão é sobreposta a uma fácies denominada Ibicatu, composta por arenitos grossos com clastos e seixos, que ocorre na porção nordeste no Estado de São Paulo sob uma discordância regional (HACHIRO, 1996).

O contato do topo da Formação Irati é concordante em toda bacia e compreende a Formação Serra Alta nos estados Rio Grande Sul, Paraná e Santa Catarina, nos estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul e Goiás corresponde a Formação Corumbataí (SCHNEIDER *et al.*, 1974).

3.5. Formação Serra Geral

A Formação Serra Geral compreende a uma sequência de rochas intrusivas associadas a um vulcanismo que representa uma das maiores manifestações de basaltos continentais do mundo. Esta província magmática recobre cerca de 75% da porção superficial da Bacia do Paraná com cerca de 800.000 km². O magmatismo Serra Geral foi um evento representado pela quinta sequência da evolução da Bacia do Paraná, durante o Eocretáceo (MILANI, 2004; MACHADO *et al.*, 2005).

Na Bacia do Paraná, a Formação Serra Geral posiciona-se acima da Formação Botucatu com um contato discordante, sendo limitada no topo pelo Grupo Bauru. A

unidade apresenta espessuras médias de 40 até 240 m, com espessuras máximas de 650 até 1500m (ALMEIDA, 1986).

A ocorrência de intrusões ígneas na forma de soleiras (*sills*) e diques são comuns na região sudeste do Brasil, sob o contexto geológico da Província magmática do Paraná. Os *sills* encaixados na Formação Irati foram identificados como rochas de composição básica a intermediária, classificadas como basaltos andesíticos, andesitos e latíandesitos, com ocorrência de latitos e quartzo latito (MACHADO et al., 2005). Autores como Vasconcellos et al. (2003), Machado et al. (2005) e Petersohn et al. (2007), estimaram a temperatura e pressão de cristalização destas rochas através de equações geotermobarométricas, obtendo temperaturas de aproximadamente 930 até 1300 °C; Petersohn et al. (2007) interpretou que a câmara parental destas rochas estaria localizada a 33 km de profundidade.

Na área de estudo, a sequência vulcânica da bacia do Paraná ocorre como soleiras (*sill*). Essa ocorrência relaciona-se com a formação do Alto Estrutural de Pitanga através da sobrelevação das camadas por esforços tectônicos do vulcanismo eocretácico (SOARES, 1974).

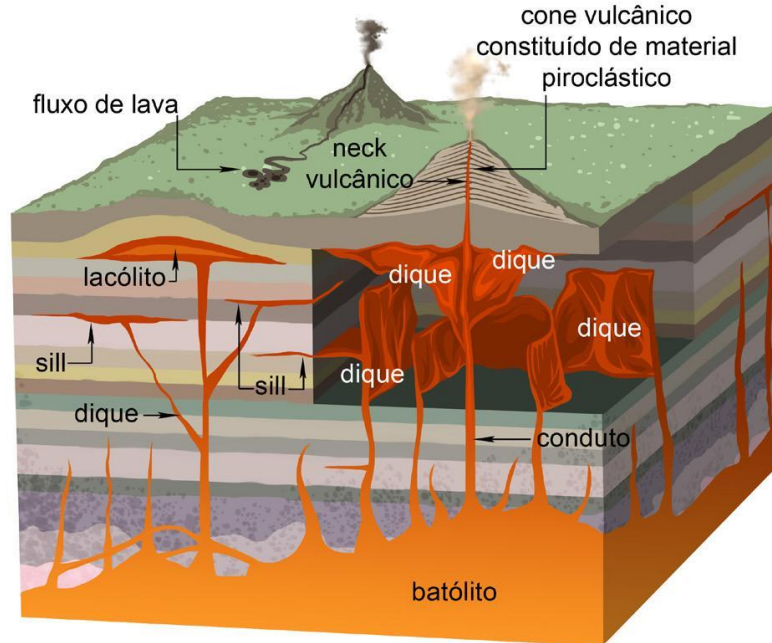
Em um trabalho pioneiro, Creer et al. (1955) obteve uma idade de aproximadamente 130 Ma para os derrames da Formação Serra Geral, utilizando um método de datação radiométrico K-Ar. Mais tarde, Turner et al (1994), Montovi et al (1985) e Stewart et al (1996), baseados no método radiométrico ^{40}Ar - ^{39}Ar , obtiveram o intervalo de 138 Ma a 127 Ma (Eocretáceo) para a Formação Serra Geral. Thiede & Vasconcelos (2010) também dataram intrusões ígneas da formação através do método Ar-Ar e obtiveram uma idade de $134,7 \pm 1$ Ma.

4. SISTEMAS PETROLÍFEROS COM INFLUÊNCIA MAGMÁTICA

A ocorrência de eventos magmáticos em bacias com acumulações de hidrocarbonetos tem sido alvo de diversas pesquisas nos últimos anos (Araújo et al. 2005 & e 2006; Thomaz-Filho et al., 2008; Senger et al. 2017; Castro, 2019).

O magmatismo pode formar diversas estruturas, sendo estas intrusivas ou extrusivas (Figura 3). São essas estruturas responsáveis por afetar diversos sistemas petrolíferos, criando ambientes propícios à geração, maturação, migração, acumulação e barreiras (Figura 4).

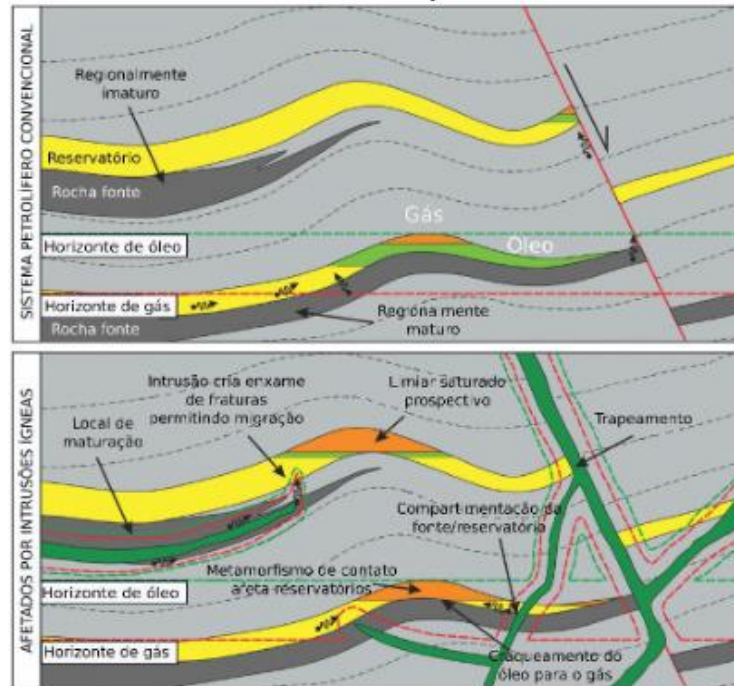
Figura 3. Esquema ilustrativo das principais estruturas formadas pelo magmatismo



Fonte: Modificado de Philpotts & Ageu (2009)

A **geração** nesses ambientes é produto do aumento generalizado da temperatura na bacia, causado pelo magmatismo. Assim, as rochas geradoras são aquecidas, facilitando a **maturação** da matéria orgânica presente no sistema. Da mesma forma, a intrusão de diques pode criar uma superfície de **migração** entre o corpo ígneo e as rochas encaixantes. A extrusão em uma bacia sedimentar também pode propiciar a **acumulação** de hidrocarbonetos através da mudança estrutural nas rochas, de modo que as rochas basálticas se tornam rochas **selantes** para o sistema.

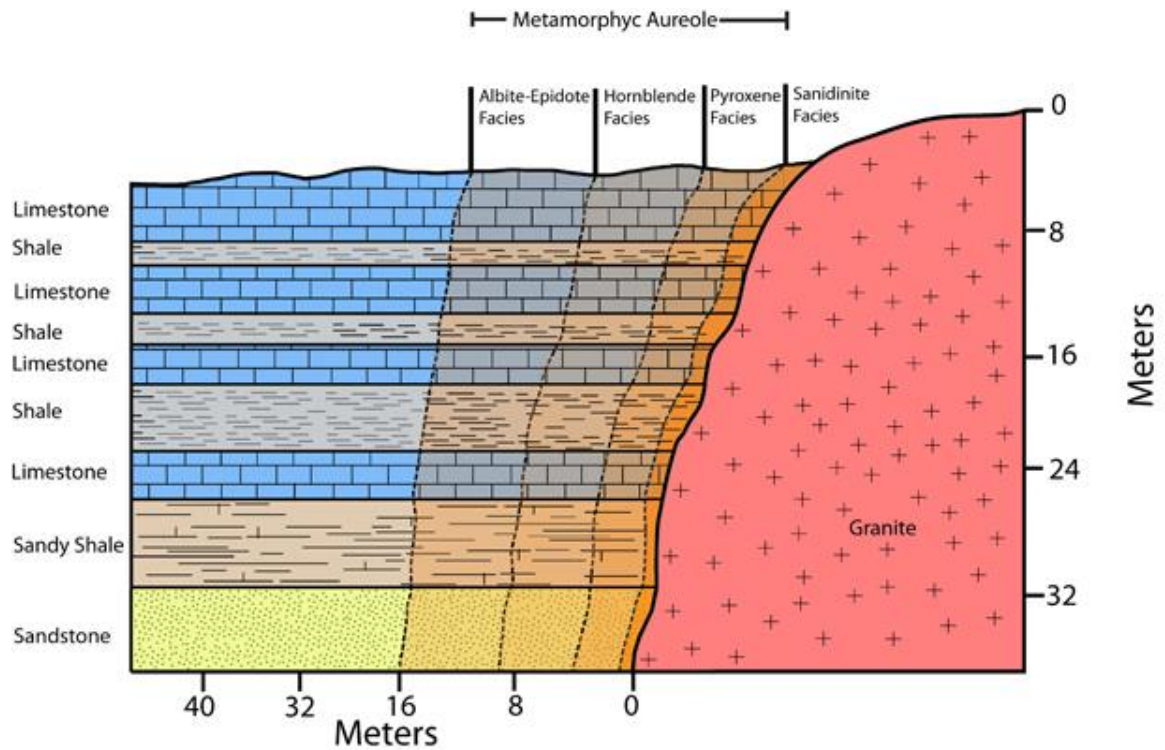
Figura 4. Esquema ilustrando a influência de uma intrusão ígnea na janela de geração do óleo em reservatórios. As rochas intrusivas, perturbam os horizontes de óleo e gás gerando metamorfismo de contato na rocha reservatória e uma compartimentação das rocha fonte/reservatório.



Fonte: Retirado de Castro (2019)

O metamorfismo termal ou de contato é consequência direta da colocação do corpo magmático, formando uma auréola ao redor do corpo (Figura 5). A assembleia mineralógica de minerais neoformados assim com a mudança textural provocada pelo metamorfismo depende da área e da profundidade da intrusão. Rochas com colocação rasa, como é o caso da Formação Serra Geral, geram grandes mudanças apenas quando a rocha encaixante é englobada ou quando a litologia é de caráter impermeável, como é o caso das rochas calcárias (Harker, 1956).

Figura 5. Esquema ilustrativo de metamorfismo de contato em rochas sedimentares com as respectivas fácies metamórficas associadas.



Fonte: Retirado de Strekeisem (2023)

4.1. Exemplos

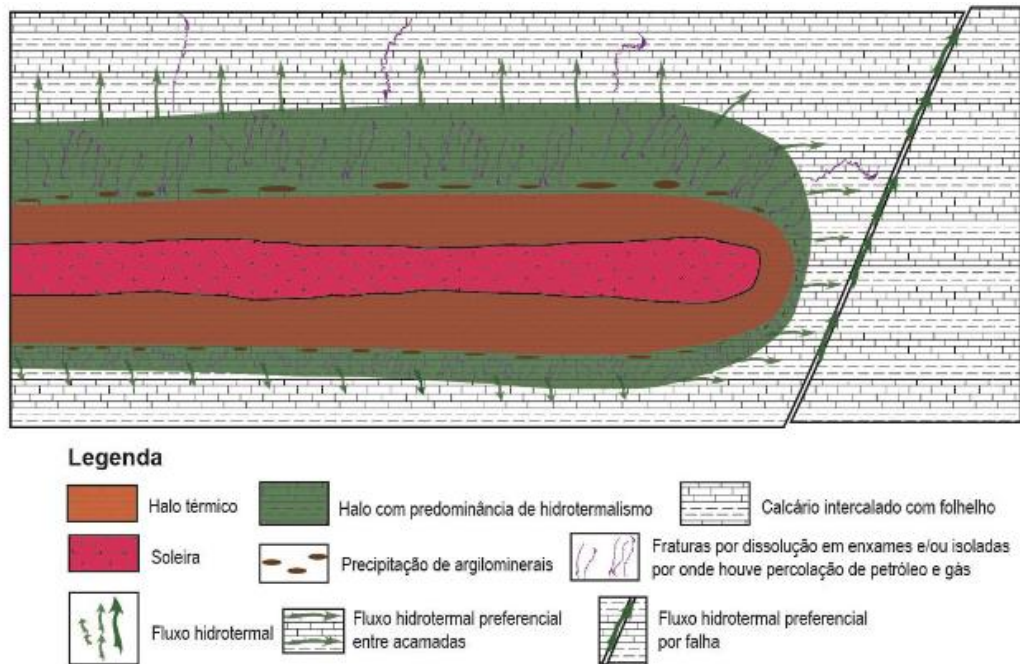
Há diversos eventos de ocorrências de hidrocarbonetos em bacias associados a atividades ígneas em várias partes do mundo. A Bacia de Neuquén, localizada no oeste da Argentina, é um exemplo de migração e acumulação de petróleo diretamente influenciados pelo magmatismo. Nesta província argentina, ocorrem óleo e gás alojados em fraturas das soleiras de diabásio intrudidas na rocha geradora. Além disso, são destacadas em estudos os sistemas petrolíferos das bacias de Tucutu (Guiana) e Liaohe

(China), onde são explorados campos de óleo acumulados em basaltos (EIRAS & FILHO, 2001).

No Brasil, são relatadas a presença de hidrocarbonetos em diversas bacias com intervenção ígnea. As bacias paleozóicas do Paraná, Parnaíba e Amazonas, por terem boas rochas geradoras associadas, conseqüentemente, a ação dos corpos ígneos provocou tanto a migração e geração como a acumulação de hidrocarbonetos (FIGUEIREDO E MILANI, 2002). As bacias marginais de Santos e de Campos, influenciadas pelo magmatismo Neocominiano, são os maiores exemplos brasileiros com grandes reservas de hidrocarbonetos. Os campos de óleo de Badejo e Linguado, situados no sul da Bacia de Campos, foram alvos pioneiros de exploração de óleo em basaltos fraturados (EIRAS & FILHO, 2001). A Bacia de Santos possui as maiores reservas de petróleo do Pré-sal brasileiro, as rochas ígneas em suas seções são características desse sistema petrolífero. Essas rochas são responsáveis por causar feições diagenéticas de natureza hidrotermal, o que pode explicar as grandes quantidades de CO₂ do sistema (CASTRO, 2019). Penna et al. (2019) e Lima et al. (2019) exaltam que as interações dos fluidos hidrotermais com os carbonatos lacustres da Formação Barra Velha do Pré-sal, decorrentes da atividade magmática, geram fraturas de corrosão nas rochas e influenciaram na porosidade secundária destas.

Castro (2019) utilizou das rochas carbonáticas da Formação Irati como análogo às alterações hidrotermais do pré-sal brasileiro. O autor interpretou a influência hidrotermal como uma das principais causas aumento da permeabilidade nestes sistemas, sobretudo em zonas superiores à intrusão (Figura 6).

Figura 6. Modelo de alteração dos calcários da Formação Irati pelas intrusões ígneas da Formação Serra Geral.



Fonte: Retirado de Castro (2019)

5. MATERIAS E MÉTODOS

5.1. Pesquisa e análise bibliográfica

A pesquisa e análise bibliográfica foi realizada, principalmente, a partir do levantamento da bibliografia referente a Formação Irati. A literatura geológica de interesse compreendeu estudos relacionados à evolução geotectônica, sedimentológicos e estratigráficos da Formação Irati, estudos de descrições petrográficas e mineralógicas de microfácies carbonáticas alteradas por metamorfismo de contato e estudos correlatos interpretação de dados geoquímicos elementares da Formação Irati. Em especial, destacou-se aqueles referentes a porções da formação com ocorrência de intrusões ígneas.

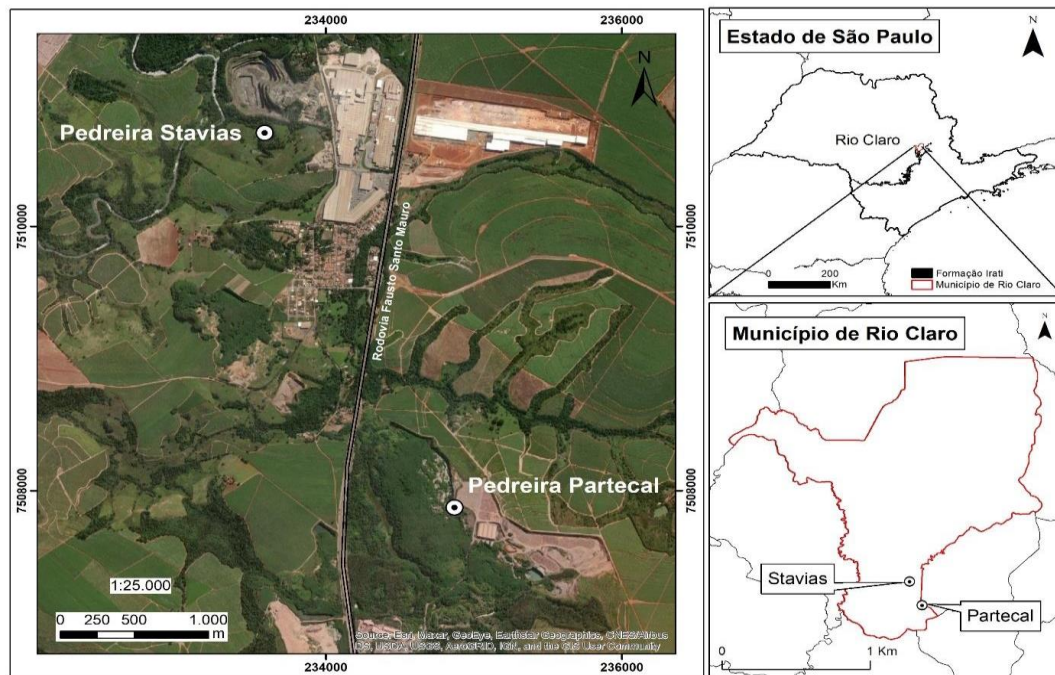
O processo de revisão bibliográfica perdurou durante todas as etapas do projeto, utilizando materiais como artigos científicos, trabalhos de conclusão de curso,

dissertações de mestrado, teses de doutorado, boletins, anais de congressos e relatórios técnicos de empresas divulgados.

5.2. Trabalhos de campo

Foram realizadas duas saídas de campo para coleta de amostras e levantamento de dados geológicos da área de estudo. Para isso, foram selecionadas as pedreiras Stavias e Partecal (Figura 7), localizadas no município de Rio Claro (SP), na Rodovia Fausto Santo Mauro que liga Rio Claro e Piracicaba. Essas localidades são reconhecidas por conterem intrusões ígneas em rochas sedimentares carbonáticas e por apresentarem feições de metamorfismo de contato. As coordenadas referentes aos pontos coletados são UTM: 23K 233588/ 7510708 e 23K 234872/ 7507871.

Figura 7. Mapa de localização das pedreiras onde foram coletadas as amostras, em destaque o afloramento da Formação Irati no mapa do estado de São Paulo.



Fonte: autor

A preparação pré-campo compreendeu a escolha de áreas onde afloram a Formação Irati e contém ocorrências de intrusões ígneas. Foram selecionadas duas pedreiras, localizadas no Estado de São Paulo. Foram solicitadas, previamente, autorizações para as visitas nas exposições pela empresa Partecal-Partezani Calcários.

A etapa de campo compreendeu coleta tanto de rochas calcárias quanto de rochas ígneas, a fim de confeccionar lâminas petrográficas e polidas. Ao todo, foram coletadas 18 amostras de rochas calcárias e metacarbonáticas, localizadas acima ou abaixo do corpo ígneo, que foram utilizadas para realizar análises geoquímicas previstas (Tabela 1).

Ademais, foi feito o registro fotográfico das diferentes feições das rochas carbonáticas identificadas. As descrições sistemáticas e observações das exposições foram representadas através de perfis colunares verticais, assim como esquemas e fotomosaicos de afloramentos. O processamento dos dados coletados foi feito utilizando *softwares* de edição do tipo *Adobe Illustrator*.

5.3. Descrição macroscópica e microscópica

Amostras de rochas carbonáticas da Formação Irati foram preparadas para a confecção de lâminas delgadas, com de corte perpendiculares ao acamamento da rocha. Em cada amostra foram feitos paralelepípedos (“tijolos”) de 4x2,5x0,5cm das porções das lâminas. As lâminas delgadas para descrição microscópica, especificadas na Tabela 1.

A petrografia das lâminas delgadas das rochas carbonáticas, ou descrição macroscópica utilizou como referência as classificações de Dunham (1962) (Figura 8) e os procedimentos descritos por Embry & Klovan (1971) e Demicco & Hardie (1994). A descrição e análises foram feitas em um microscópio binocular petrográfico Modelo Zeiss Axio Imager A.2 e lupa binocular modelo Zeiss SteREO Discovery V.12 do Laboratório de Microscopia do Departamento de Petrologia e Metalogenia da Universidade Estadual Paulista (UNESP) campus Rio Claro.

Figura 8. Classificação de rochas carbonáticas segundo Dunham (1962), conforme a textura deposicional.

Allochthonous limestone original components not organically bound during deposition						Autochthonous limestone original components organically bound during deposition		
Less than 10% >2 mm components				Greater than 10% >2 mm components		Boundstone		
Contains lime mud (<0.02 mm)			No lime mud	Matrix supported	>2 mm component supported	By organisms which act as barriers	By organisms which encrust and bind	By organisms which build a rigid framework
Mud supported		Grain supported						
Less than 10% grains (>0.02 mm to <2 mm)	Greater than 10% grains							
Mudstone	Wackestone	Packstone	Grainstone	Floatstone	Rudstone	Bafflestone	Bindstone	Framestone

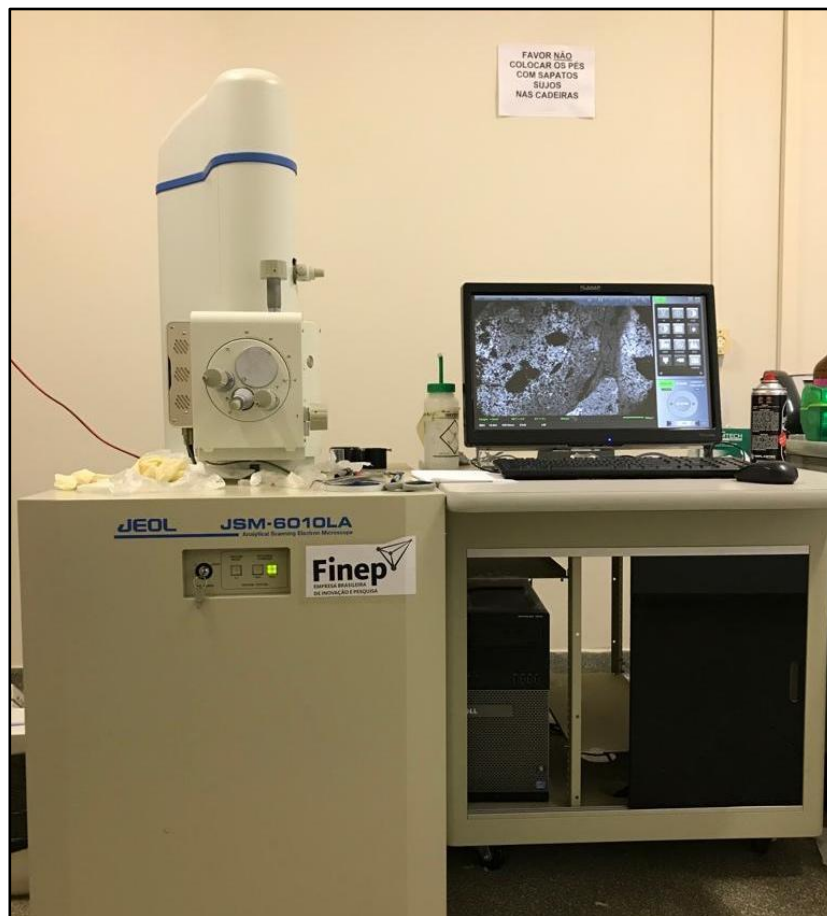
Fonte: Dunham (1962), modificado por Embry & Klovan (1971)

5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises no microscópio eletrônico de varredura consistiram no detalhamento das descrições petrográficas das lâminas. Para isso, realizou-se uma preparação das lâminas petrográficas, onde o material é recoberto por uma fina camada de carbono pulverizado. Essa etapa tem como objetivo aumentar a condutividade elétrica e térmica da amostra durante a incidência de elétrons.

O equipamento de microscopia que produziu as imagens de alta resolução da superfície das lâminas foi um microscópio de varredura JEOL modelo JSM-6010 LA (Figura 8). As análises foram feitas pela discente, em conjunto com a orientadora, no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Geologia (DG) da UNESP *campus* Rio Claro. Ademais, foi utilizado de forma auxiliar um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) com o intuito de estimar semiquantitativamente a composição química de pontos em porções, previamente definidas, das amostras.

Figura 9. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) localizado no laboratório de microscopia do Departamento de Geologia (DG) da UNESP *campus* Rio Claro.



5.5. Preparação das amostras para as análises geoquímicas: britagem e moagem

Inicialmente, as amostras passaram pelo processo de britagem e moagem em um moinho oscilante Retsch RS200 (Figura 10), a fim de se obter uma granulação reduzida do material.

Figura 10. Moinho oscilante



Fonte: autor

Para a análise isotópica, foram utilizadas as amostras fragmentadas mecanicamente e pulverizadas até uma granulação fina para análise de COT e determinação da porcentagem de carbonato das amostras. Para as análises de carbono em rocha total (*bulk*) e como fração orgânica (*org*) as amostras foram cominuídas utilizando uma furadeira elétrica do tipo Micro Drills Chuck de 0,3mm.

5.6. Análise dos isótopos estáveis de carbono (*bulk* e orgânico)

A seleção das amostras coletadas em campo para as análises de isótopos estáveis se baseia no posicionamento estratigráfico do material, onde foram selecionadas aquelas com a textura da rocha original preservada.

Para a análise do carbono orgânico foi realizado um processo de decarbonatação das amostras, onde uma massa de aproximadamente 3 g de cada uma das amostras já pulverizadas será inserida em tubos tipo falcon de 50 ml. Com os tubos corretamente pesados, será inserido gradativamente uma solução de HCl 6N até que atinja 25-30 ml para iniciar o processo de acidificação da amostra. Os tubos deverão permanecer na capela de exaustão por um período de 24h à 48h e o procedimento anterior é repetido até que a reação seja completa. Após a decantação do reagente, a amostra será filtrada em filtro a vácuo e a solução residual será retirada com água destilada. Por fim, o material deverá ser inserido em uma estufa de secagem sob baixa temperatura ($\sim 50^{\circ}\text{C}$), é filtrado e pesado novamente (SPÖTL, 2003).

Para as análises isotópicas foi utilizado um espectrômetro de massa de razão isotópica (IRMS) modelo Delta V Advantage acoplado a um sistema de introdução de amostras Element Analyzer (EA) (Figura 11). Para a preparação das amostras sólidas purificadas e decarbonatadas, foi feita uma pesagem das amostras em uma balança de precisão. As amostras foram empacotadas em cápsulas de estanho (Sn) puro e vedadas nas extremidades, evitando a captura do ar. As cápsulas foram inseridas no analisador elementar (EA), no qual possui parte do sistema de fluxo contínuo utilizando o gás hélio (He) como carreador. O analisador é responsável por prover combustão na amostra sólida e convertê-la nos gases dióxido de carbono (CO_2). Com isso, as amostras são submetidas a um forno de combustão sob uma temperatura de 1020°C (GRASSINEAU, 2006).

Figura 11. Espectrômetro de Massa de Razão Isotópica – IRMS – EA Flash 2000 Delta V Advantage e TC/EA, da ThermoFisher Scientific™



Fonte: autor

Para a análise das amostras, o gás He é introduzido na coluna do cromatógrafo gasoso com a função de transporte e um gás de referência (CO_2 ou CO), conhecido no equipamento. Nessa etapa, o tempo de análise entre o gás de referência e o composto contendo C será mensurado. Os produtos dessa reação são o gás CO_2 ou CO, que, por sua vez, será analisado em um espectrômetro de massa. Nesse sistema, as moléculas de CO_2 ou CO são ionizadas e direcionadas para copos coletores. Os coletores do equipamento irão contabilizar as moléculas de CO_2 com ^{13}C e ^{12}C , possibilitando a medida da razão isotópica direta de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

O software de aquisição coleta 10 picos para cada amostra e faz uma média aritmética do sinal da razão isotópica. Os dados apresentados são representados pela notação “delta” - (δ) ^{13}C , o qual é a expressão partes por diferença de milhares (ppm) (‰), produto da comparação com o padrão internacional Vienna Belemnite PeeDee (VPDB) (SPÖTL, 2003; GRASSINEAU, 2006).

Além disso, a porcentagem de carbonato nas amostras estudadas também foi calculada durante o processo de decarbonatação, com base no balanço de massa descrito pela seguinte equação:

$$\% \text{ carbonato} = 100 - [(P_{\text{antes}} - P_{\text{depois}}) \times \frac{100}{\text{Massa Inicial}}] \quad (1)$$

onde P_{antes} é o peso da amostra + tubo antes da decarbonatação e P_{depois} é o peso da amostra + tubo depois da decarbonatação.

Tabela 1. Relação entre metodologia, localização e litologia das amostras de rocha coletadas

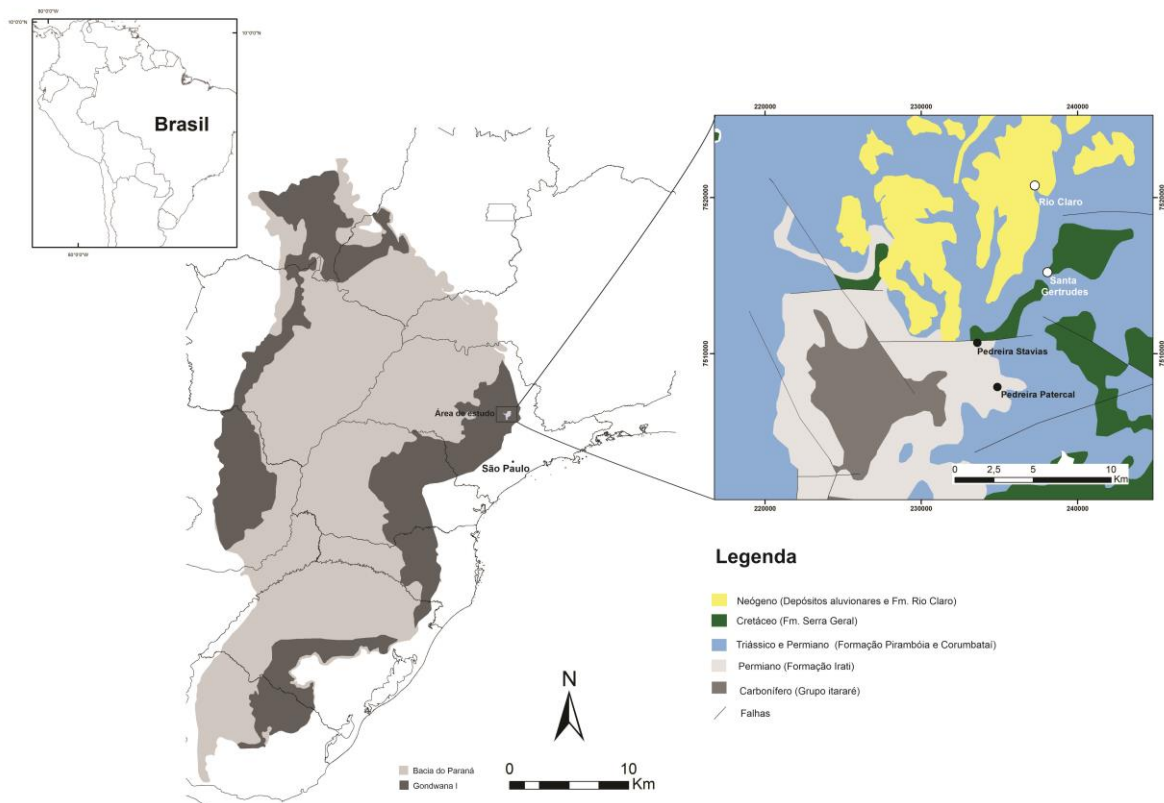
Rocha	Amostra	Pedreira	Lâmina	MEV	$\delta^{13}\text{C}$
Calcário	STA-01	Stavias	-	-	✓
Calcário	STA-02	Stavias	-	-	✓
Calcário	STA-03	Stavias	-	-	✓
Calcário	STA-04	Stavias	-	-	✓
Calcário	STA-05	Stavias	-	-	✓
Calcário	STA-06	Stavias	-	-	✓
Calcário	STA-07	Stavias	-	-	✓
Calcário	STA-08	Stavias	-	-	✓
Calcário	STA-09	Stavias	-	-	✓
Calcário	1A	Stavias	✓	✓	✓
Calcário	1B	Stavias	-	-	✓
Folhelho	1C	Stavias	-	-	-
Calcário	1D	Stavias	✓	-	✓
Diabásio	2A	Stavias	-	-	-
Calcário	2B	Partecal	-	-	✓
Calcário	2C	Partecal	✓	-	✓
Calcário	2D	Partecal	✓	✓	✓
Calcário	2E	Partecal	✓	-	✓

6. RESULTADOS

6.1. Geologia local da área de estudo

A etapa de campo resultou na identificação de litotipos sedimentares da Formação Irati, apresentados em duas seções colunares (Figura 20). As seções levantadas pertencem a duas localidades, nas quais uma delas possui apenas o Membro Assistência da Formação Irati aflorando e a outra possui tanto o Membro Assistência como a base da Formação Corumbataí expostas (Figura 12). Em ambos os casos, observam-se intrusões concordantes com as camadas de carbonato e folhelho, consideradas soleiras (*sill*). A tabela abaixo relaciona a amostra coletada, sua litologia e uma breve descrição (Tabela 1)

Figura 12. Mapa simplificado da geologia da área de estudo, com destaque da ocorrência da Formação Irati na Bacia do Paraná

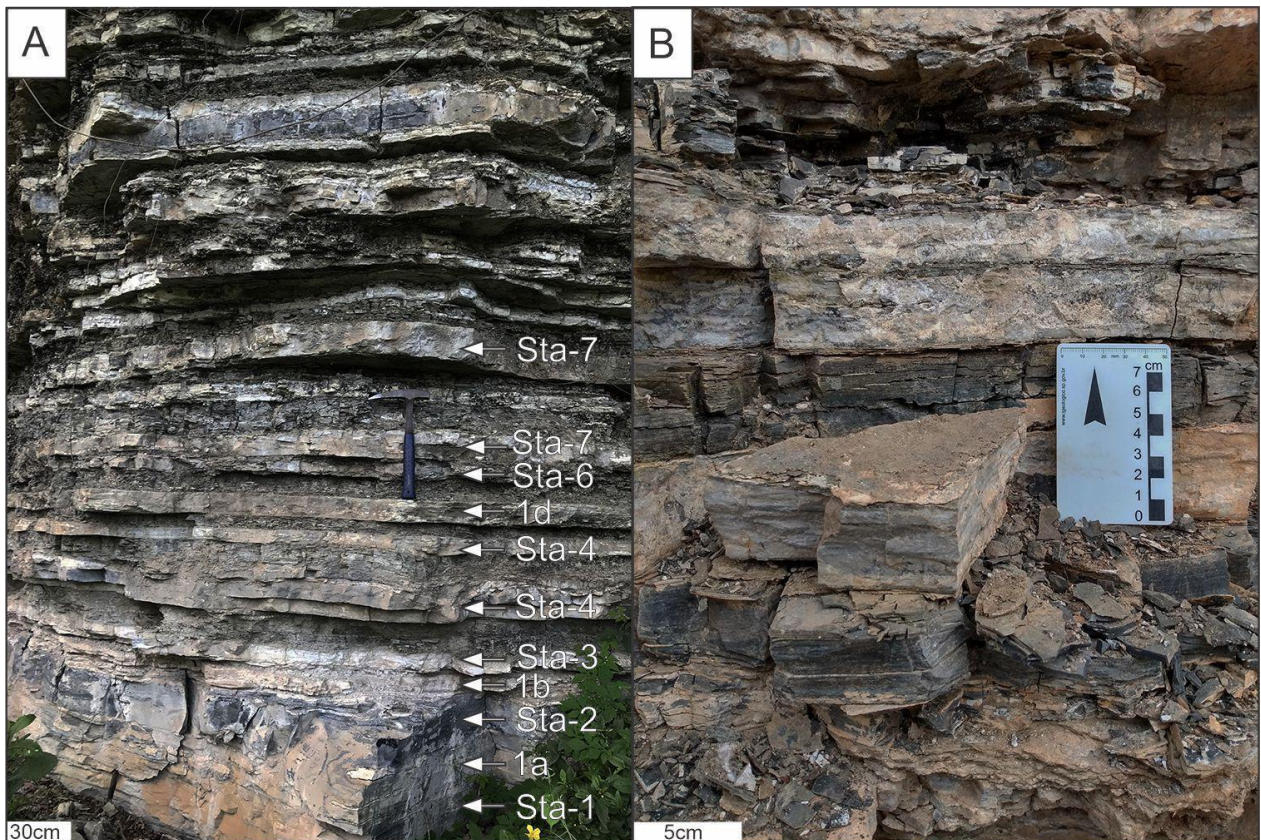


Fonte: Modificado de Milani et al. (1997) e Perrota (2005).

6.1.1. Pedreira Stavias

A seção estratigráfica da pedreira de Stavias possui cerca de 16m de altura, e possui uma intercalação de dois litotipos: folhelhos negros betuminosos e calcários dolomíticos de coloração cinza claro e esbranquiçados. As intercalações são compostas de camadas tabulares variando de 60 cm a 1 cm, com espessuras médias de 12,7 cm (Figura 13A e B). As rochas apresentam laminação plano-paralelo, com ocorrência de nódulos de sílex com calcita de até 3 cm de diâmetro. São observados veios sub-paralelos e subverticais nas camadas, compostos por calcita espática de até 5 mm. Pequenas exsudações de hidrocarbonetos (óleo) e betume foram identificadas nas camadas de calcários, com o fluido ocorrendo preferencialmente em fraturas e zonas de maior fraqueza das rochas. Ocorrem duas soleiras, sendo uma basal a seção e outra pertencente ao topo da seção (Figura 14B).

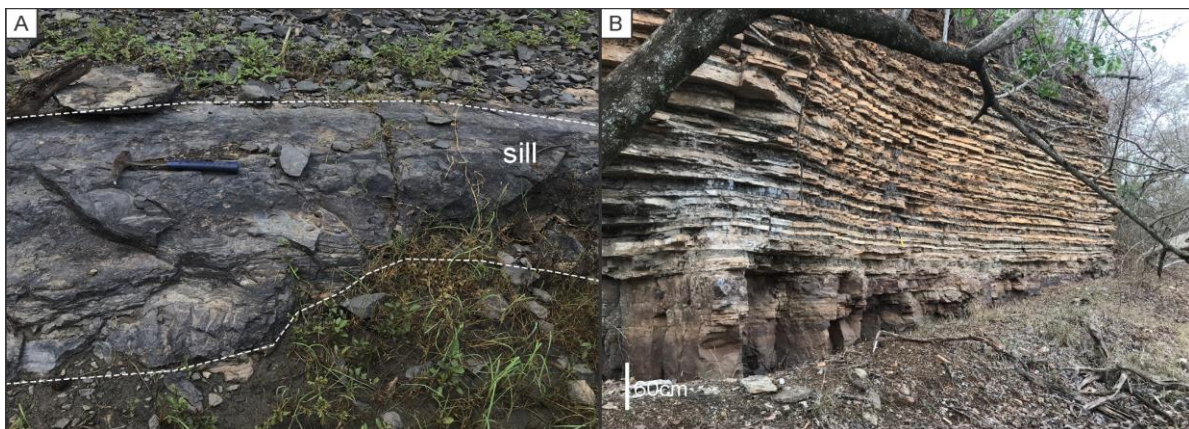
Figura 13. A) Detalhe do afloramento na Pedreira Stavias com posicionamento das amostras. B) detalhe de camadas intercaladas por carbonatos e folhelhos.



Fonte: autor

A zona de contato da soleira basal (Figura 14a) apresenta as duas camadas sedimentares mais espessas da seção. A primeira camada apresenta 65 cm um de folhelho negro metamorfisado ou um metafolhelho. A camada seguinte apresenta 60 cm de espessura e é caracterizada um calcário dolomítico silicificado e recrystalizado, de coloração cinza claro na base da camada e coloração cinza esbranquiçada no topo, com laminação plano-paralela bem-marcada e ocorrência de veios milimétricos preenchidos por calcita. As camadas seguintes caracterizam uma seção rítmica de calcários dolomíticos e calcilutitos intercalados com folhelhos (Figura 14B).

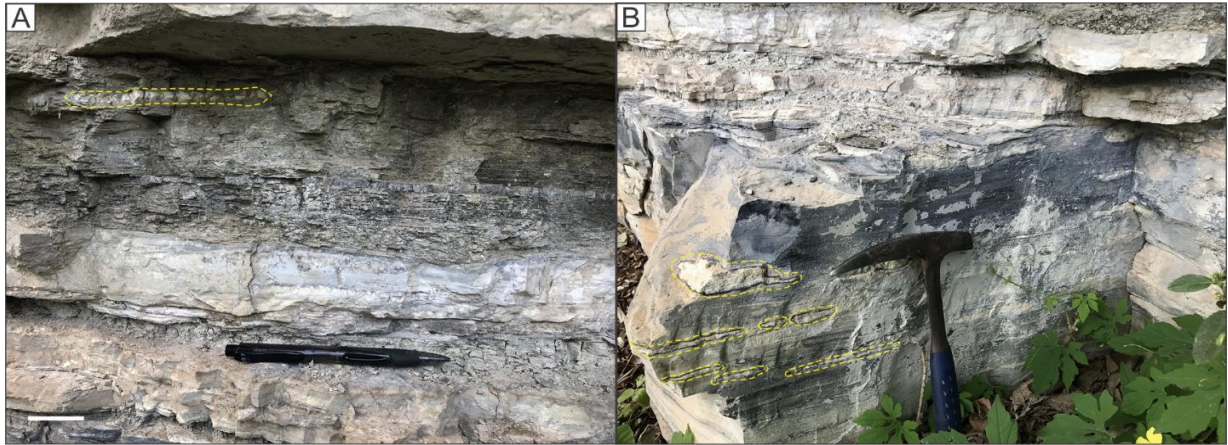
Figura 14. Antiga cava da Pedreira Stavias com exposição de A) intrudida por *sill* de diabásio (da base para o topo). b) intercalações de carbonatos e folhelhos, típicas do Membro Assistência da Fm. Irati.



Fonte: autor

Foi verificada a ocorrência de veios de calcita nas camadas carbonáticas próximas à soleira, de até 5 mm de espessura (Figura 15B). Ademais, são encontradas feições semelhantes a *boudins* compostas por carbonato (Figura 15A).

Figura 15. A) Feição semelhante a *boudins* carbonáticos e B) veios concordantes de calcita destacados em amarelo.



Fonte: autor

6.1.2. Pedreira Partecal

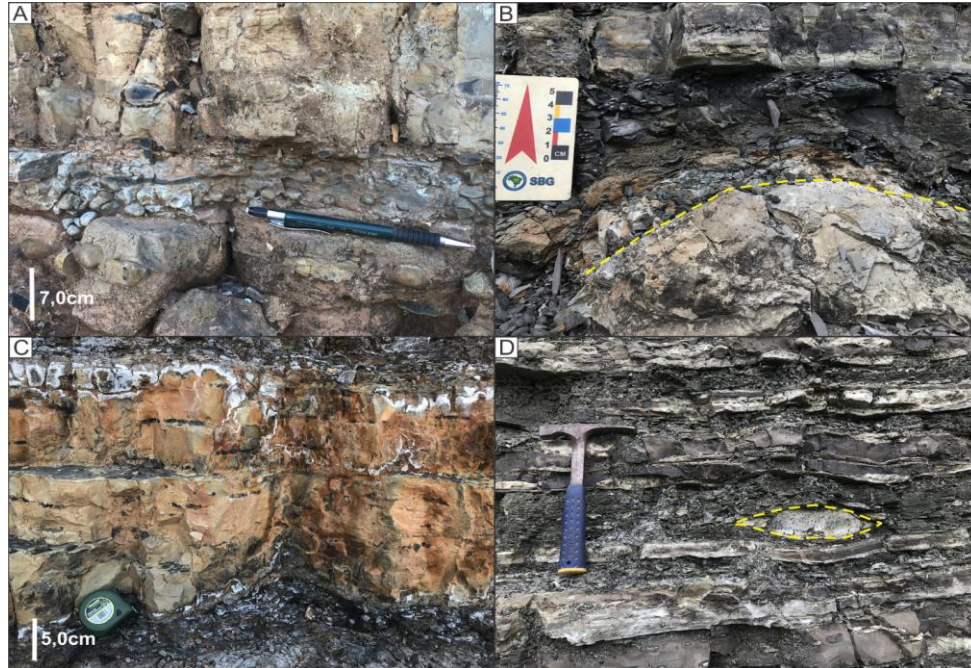
Na antiga cava de mineração da Partecal, ocorrem folhelhos negros pirobetuminosos intercalados com calcários cinza-escuro a brancos dolomíticos maciços e com laminação plano-paralela. O afloramento possui cerca de 21m de espessura, sendo 19 m referentes ao Membro Assistência (Figura 16). As camadas variam de 5 cm a 80 cm de espessura, onde a espessura aumenta da base para o topo (Figura 17B). As camadas apresentam continuidade lateral, mas ocorrem adelgaçamento e espessamento em uma mesma camada carbonática, formando por vezes lentes (Figura 17D).

Figura 16. Afloramento descrito na pedreira Partecal, com destaque em branco para o contato do Membro Assistência com soleira (*sill*) e Formação Corumbataí.



Fonte: autor

Figura 17. Detalhe do afloramento da pedreira Partecal, com A) e C) nódulos de sílex e sílexitos; B) e D) descontinuidade lateral das camadas.



Fonte: autor

Há uma grande ocorrência de nódulos de sílex (bonecas) nas sucessões carbonáticas da pedreira, cujos diâmetros variam de 1 cm a 5 cm (Figura 16A e 16C). Ainda, são observados ao longo da seção, veios sub verticais e paralelos, assim como fraturas preenchidas por hidrocarbonetos (óleo), exsudações de betume nas rochas calcárias. Tais ocorrências estão associadas à presença de pirita e a zonas de fraturas.

Assim como na Pedreira Stavias, ocorrem duas soleiras de diabásio, sendo uma localizada na porção central do afloramento, com aproximadamente 1,5m de espessura, e outra na base do afloramento encoberta (Figura 18 A e B).

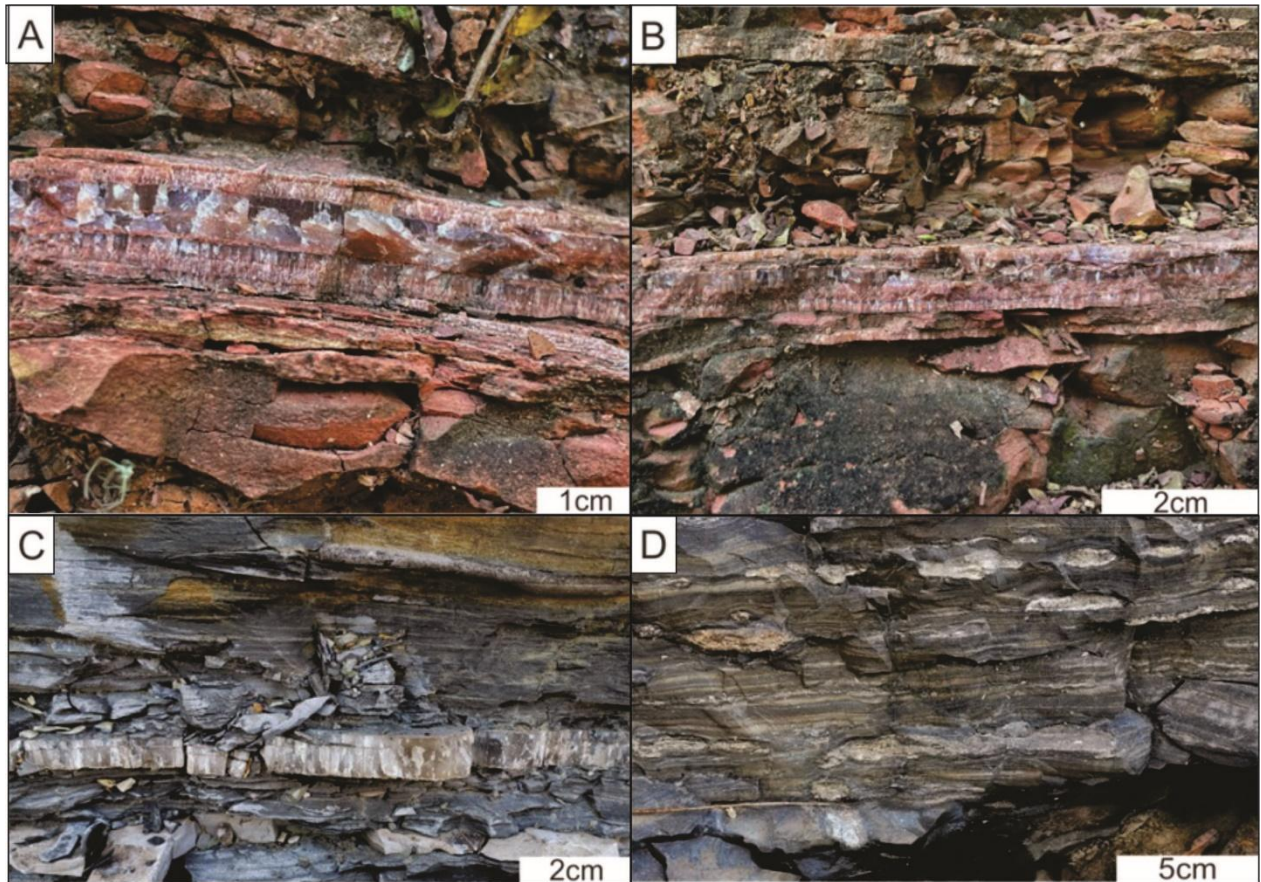
Ressalta-se a ocorrência de veios horizontais de calcita na área de estudo, sendo observada tanto nos siltitos da Formação Corumbataí (Figura 19A e B) como nos carbonatos e folhelhos do Membro Assistência (Figura 19C e D). Estes veios são pouco espessos, em alguns casos ocorrem próximos às soleiras de diabásio, podendo ocorrer como lentes ou como veios horizontais paralelos ao acamamento.

Figura 18. Detalhe do afloramento da pedreira Partecal, com a) soleira (sill) destacado em branco e b) alternância das camadas de folhelho e calcários.



Fonte: autor

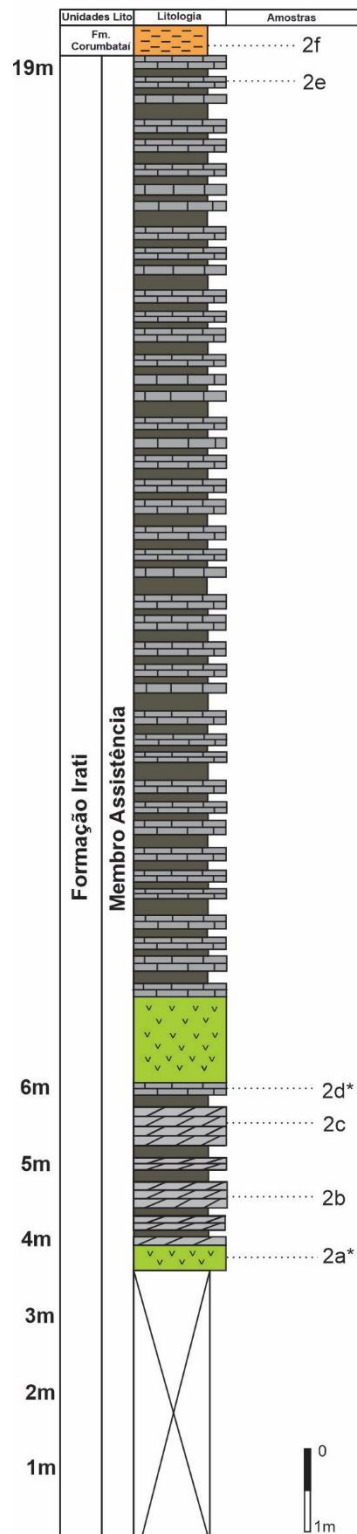
Figura 19. Vista do afloramento de veios horizontais de calcita das formações Corumbataí e Irati, Grupo Passa Dois, Bacia do Paraná. A-B) Múltiplos veios de calcita paralelos ao acamamento nos siltitos da Formação Corumbataí (afloramento de diques clásticos). C) Veio horizontais de calcita paralelo ao acamamento de folhelho no Mb. Assistência em ritmitos da Formação Irati. D) Lentes de calcita em Mb. Assistência paralela ao acamamento e próximo ao contato da soleira de diabásio.



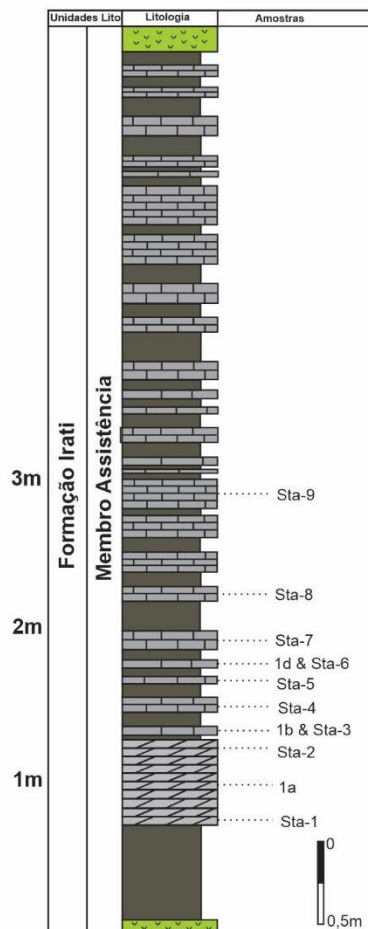
Fonte: autor

Figura 20. Seções estratigráficas

Seção Partecal



Seção Stavias



6.2. Análise microscópica

6.2.1. Descrição petrográfica

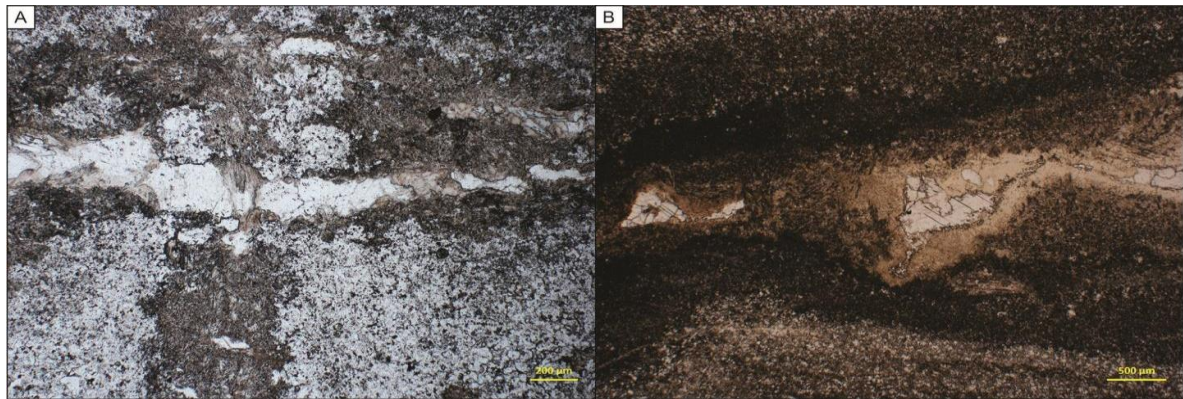
Os calcários do Formação Irati analisados apresentaram características feições de metamorfismo e, por isso, foram descritos como metacalcários. De modo geral, as rochas apresentaram estruturas do tipo laminação plano-paralelo e granulação fina (metacalcilutitos), constituídos por uma alternância de lâminas milimétricas (0,5 a 3mm) de cores cinza claro, cinza escuro e até mesmo branco. Ademais, nota-se que as rochas estão associadas a pequenas lentes e fraturas de até 1cm de diâmetro, preenchidas ou parcialmente preenchidas por calcita.

Para fins descritivos de petrografia, as rochas foram subdivididas baseadas em seus protólitos, considerando aspectos estruturais e mineralógica de rochas metamórficas: I) Clorita-tremolita-diopsídio metacalcário com wollastonita; II) Clorita metacalcário; (III) Diopsídio metacalcários com serpentina; IV) Metacalcilutitos.

6.2.1.1. Clorita-tremolita-diopsídio metacalcário com wollastonita

Em escala macroscópica, as rochas apresentam cores cinza esbranquiçadas e cinza azulado, além de apresentarem feições onduladas, estruturas de apertamento e venulações sub-paralelas e perpendicular às lâminas (Figura 21A e B). Esta litofácies é composta por rochas com maior proximidade da intrusão ígnea, compostas por grãos siliciclásticos e carbonáticos, com laminações milimétricas plano-paralelas. Há também a presença de nódulos e cavidades centimétricos e tabulares, por vezes preenchidos por calcita.

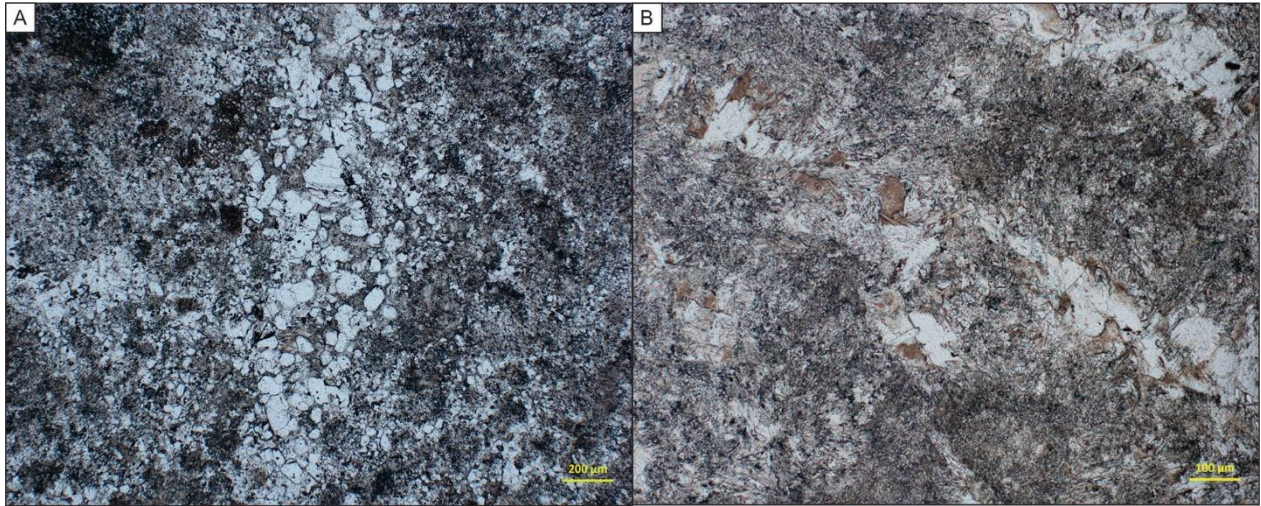
Figura 21. Fotomicrografia de venulações sub-horizontais, correlatas as lâminas a) 1A, e b) 2D, com veios preenchidos por calcita e halos de alteração de composição silicática.



Fonte: autor

A análise petrográfica revelou minerais do tipo piroxênios (diopsídio), anfibólios (tremolita), calcita, clorita, minerais micáceos (biotita e muscovita), material orgânico além de minerais opacos (pirita), apatita e argilominerais magnesianos. Os piroxênios, carbonatos e anfibólios possuem granulação fina a grossa (até 300 μm), no qual o piroxênio ocorre de forma granular em mosaicos, e em alguns locais apresenta forma fibro radial, com cristais subédricos e anédricos e até mesmo geminação de repartição em algumas porções. O piroxênio é o principal constituinte desta litofácies (Figura 22A), sendo a calcita o segundo mineral mais abundante. Na lâmina referente a amostra 1A, identificou-se os grãos de calcita dolomitizados, além de um contato entre os grãos côncavo e convexo, podendo indicar um tipo de compactação anterior à intrusão ígnea. Os grãos de clorita e de argilominerais magnesianos possuem granulação fina e forma fibro radial e ocorrem nas bordas dos veios e nas fases orgânicas das lâminas (Figura 23B e 23C). Ainda, há a presença de pirita granulares de dimensão menor ou igual a 0,1mm, ocorrendo em abundância tanto micro como macroscopicamente.

Figura 22. Fotomicrografia da principal mineralogia que constitui a litofácies Clorita-tremolita-diopsídio metacalcário com wollastonita (amostra 1A), com os minerais A) piroxênio. B) calcita, micas e anfibólio associados em destaque.

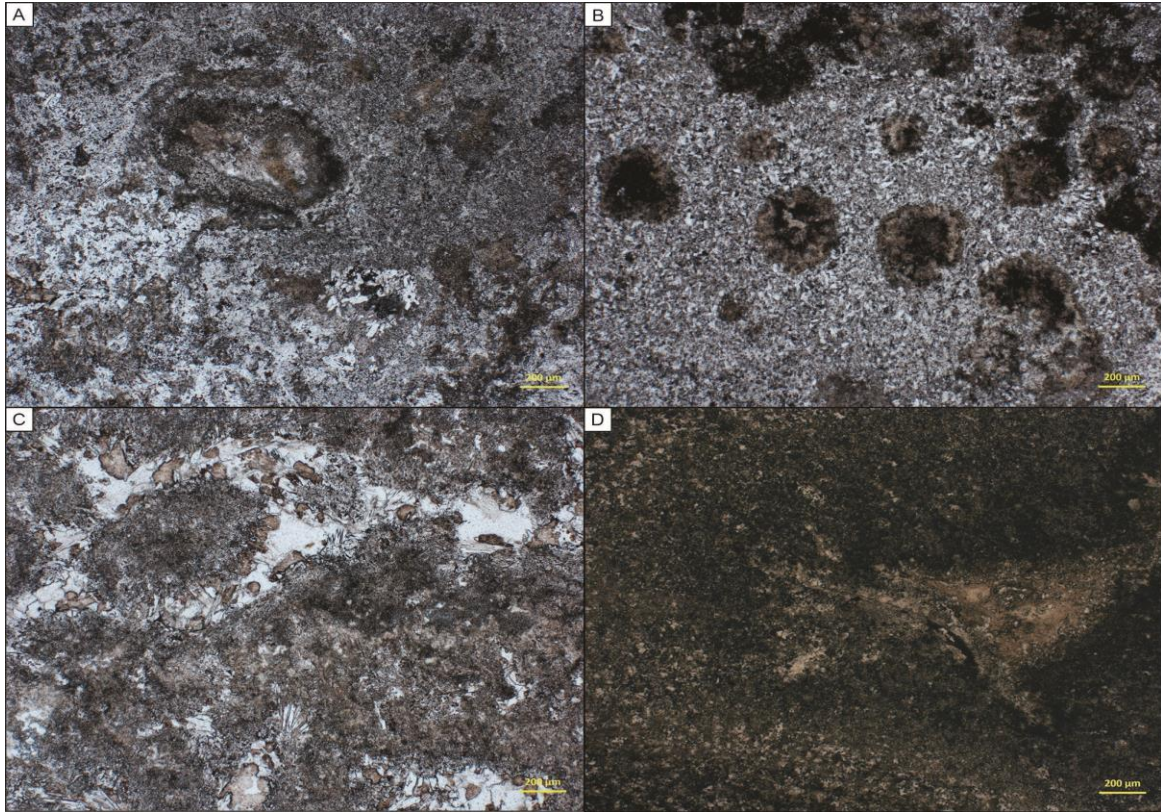


Fonte: autor

As porções mais orgânicas são compostas por material orgânico amorfo e por minerais micáceos. Possuem forma semelhante a oóides (Figura 23A, B e C), com dimensão de até 1mm para aqueles onde é possível individualizar a esfera, nas porções onde não é possível diferenciar, nota-se uma disposição lenticular paralelo às lâminas da rocha. As análises por MEV indicam que estas fases possuem maior concentração de clorita entre outros filossilicatos, podendo apresentar até mesmo talco. Tais estruturas nodulares comparadas a oóides micritizados podem ter uma origem diagenética, associada a dissolução e precipitação da calcita através de passagem preferencial de fluido (Figura 19A e C). Dessa forma, a fase orgânica pode ter sido dissolvida e precipitada pela ação do hidrotermalismo.

Nota-se que as fases de maior granulometria correspondem a venulações e nódulos, correladas porções onde houve maior dissolução e percolação de fluidos (Figura 20C e D). Essas estruturas são preenchidas tanto por calcita como por piroxênios, anfibólios (tremolita), micas e até mesmo apatita. Na lâmina 2d identificou-se uma possível feição de restos esqueléticos próxima a um veio, aparentando uma concha bivalve preenchida (Figura 19d). Tal feição é preenchida por calcita e possui cerca de 2mm.

Figura 23. Fotomicrografia da litofácies fácies Clorita-tremolita-diopsídio metacalcário com wollastonita (amostra 2D). A) Oóide micritizado individualizado. B) Oóides micritizados sob matriz. C) Feição esférica associada à veio. D) Feição similar a concha bivalve preenchida.



Fonte: autor

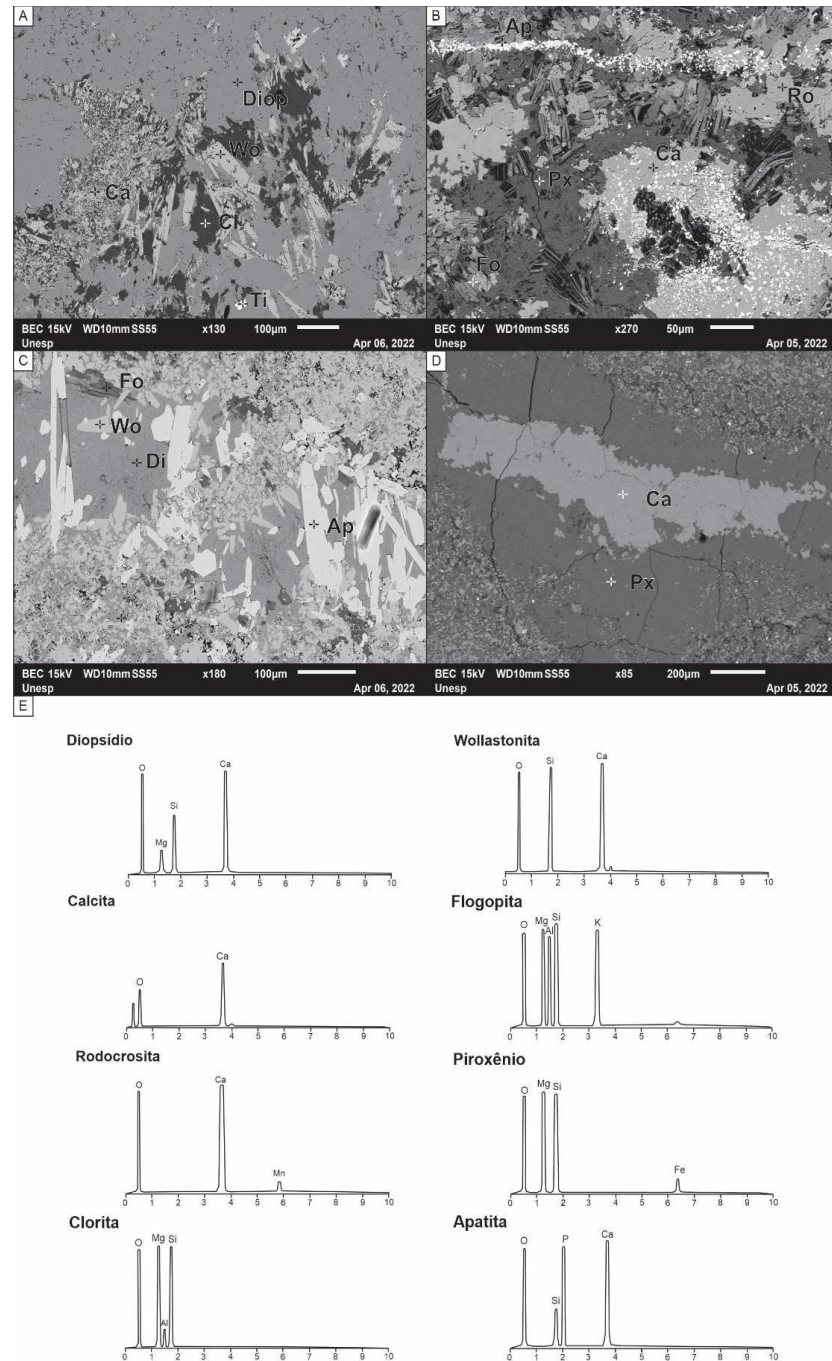
As análises por MEV nas amostras dos afloramentos auxiliaram na identificação dos piroxênios diopsídio e de anfibólios tremolita como minerais mais abundantes (Figura 24A e D). Da mesma forma foi possível confirmar a predominância dos carbonatos calcita e dolomita, com ocorrência de rodocrosita (Figura 24B), destacando-se a calcita como principal carbonato. O mineral apatita e quartzo foram identificados em porções relativas a fases hidrotermais da rocha (Figura 24A), assim como a clorita e outros filossilicatos como biotita, muscovita, wollastonita e flogopita (Figura 24C). Os argilominerais identificados constituem silicatos hidratados de alumínio e magnésio. A identificação de titanita e esfalerita ocorrendo isoladamente nessa fácies sugere temperaturas moderadas, podendo sua origem ser correlata a fases hidrotermais.

6.2.1.2. Clorita metacalcário

Essas rochas são compostas, principalmente, por calcita e dolomita cristalinas, de estrutura maciça e de coloração branca. Em macroescala, observa-se uma característica salificação na rocha, com alterações de coloração marrom. Observa-se microfraturas e pequenas cavidades preenchidas de cor cinza escuro, além de pequenos veios horizontais de calcita (Figura 25).

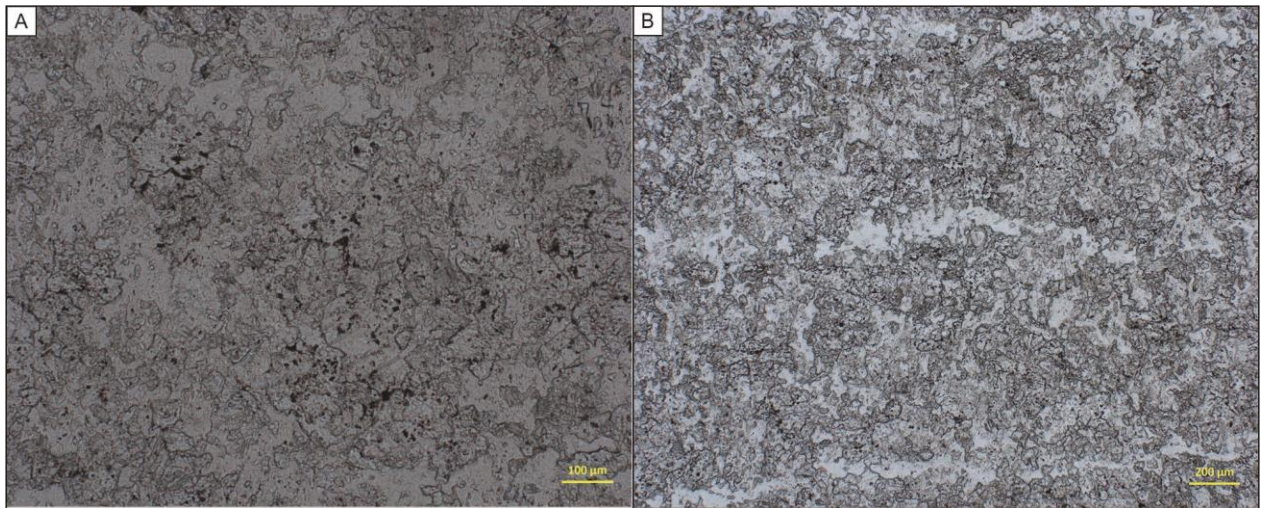
Petrograficamente, apresentam-se homogênea com grãos de dimensão $<0,1\text{mm}$ e com textura granular (Figura 25A). Em termos metamórficos, pode-se atribuir a rocha uma estrutura maciça e uma textura granoblástica. A rocha é composta, principalmente, por minerais calcita e dolomita (75%), clorita (15%) e minerais opacos (10%), além de óxido de titânio em alguns locais (Figura 25B). Os minerais carbonáticos ocorrem dispersos, possuem formas romboédricas, subédricas e anédricas arredondadas. A clorita apresenta-se granular em grande parte da rocha, prismática e drúsica e ocorre na borda dos minerais carbonáticos. Os minerais opacos apresentam-se isolados e dispersos, de forma arredondada e subédrica, de dimensão $<0,1\text{ mm}$ a $0,2\text{ mm}$, alguns grãos apresentam-se alongados.

Figura 24. Fotomicrografias obtidas pelo MEV da principal assembleia mineralógica dos Clorita-tremolita-diopsídio metacalcário com wollastonita, sendo Di (Diopsídio), Ca (Calcita), Ro (Rodocrosita), Cl (Clorita), Wo (Wollastonita); Fl (Flogopita); Px (Piroxênio) e Ap (Apatita). A) e B) Aspecto geral da matriz da lâmina 1a e 2d. C e D) Principal mineralogia dos veios presentes nas lâminas 1a e 2d. E) Espectros gerados pelas análises EDS.



Fonte: autor

Figura 25. Fotomicrografia da fácies clorita metacalcário. A) Aspecto homogêneo dos grãos. B) Detalhe na mineralogia predominante da fácies.



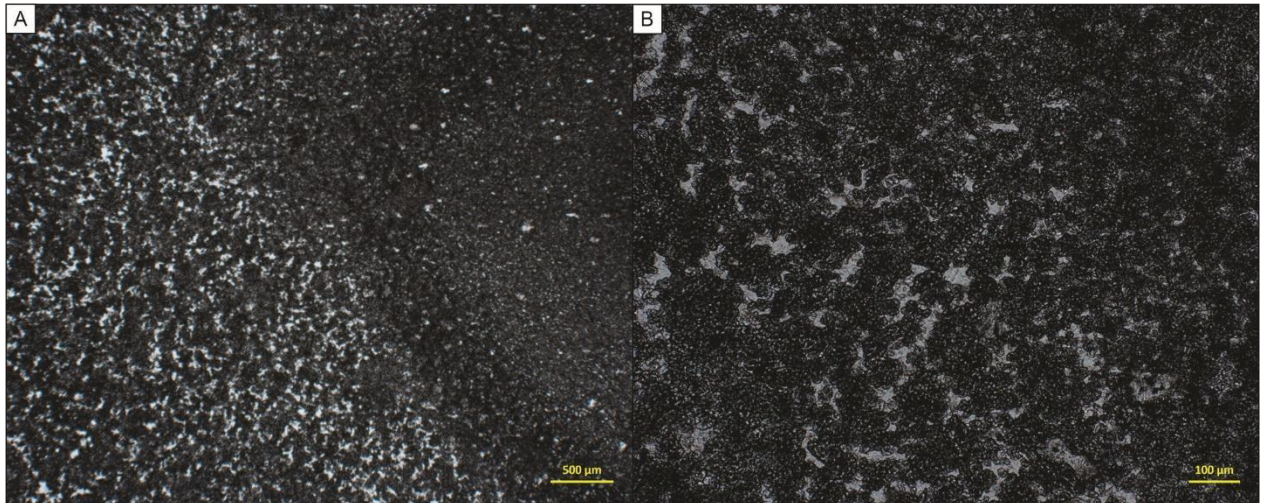
Fonte: autor

6.2.1.3. Diopsídio metacalcários com serpentina

Essas rochas, possuem feições de silicificação com estrutura tipo laminação plano-paralelo de tamanho milimétrico (Figura 26A), com lâminas de cor cinza escuro e cinza escuro. Estas rochas apresentam estruturas onduladas e veios sub-horizontais e subverticais, cavidades preenchidas por calcita.

De modo geral, possui, bem a moderadamente bem selecionadas, com as camadas de tamanho irregular (lenticulares). Em escala microscópica, a estrutura dessas rochas possui um aspecto coagulado (Figura 26b), com grãos finos suportando uma matriz de composição carbonática. É possível identificar os minerais diopsídio (60%), anfibólio (20%), sob contato irregular com a matriz da rocha, carbonatos (15%), clorita e serpentina (4%) e minerais opacos (1%).

Figura 26. Fotomicrografia da litofácies Diopsídio metacalcários com serpentina laminados, com destaque na A) diferença granulométrica da rocha e no B) aspecto coagulado dos grãos.

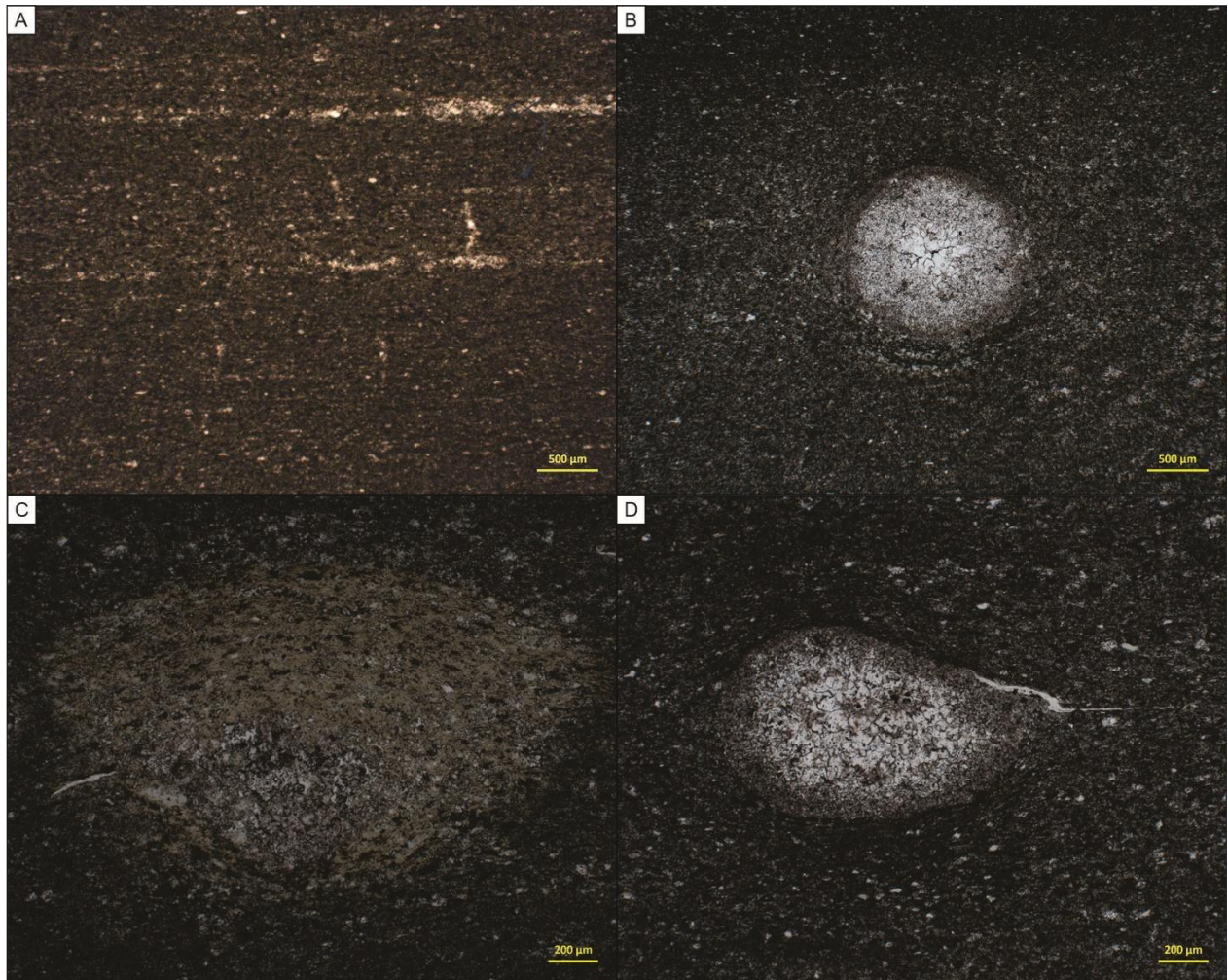


6.2.1.4. Metacalcilutitos

Em termos macroscópicos, essas rochas possuem uma estrutura maciça, coloração preta acinzentada e granulação fina. Há a presença de nódulos arredondados, variando de 1 a 3 mm de diâmetro e de composição carbonática, com auréolas de alteração de coloração esverdeada.

Na análise petrográfica, foi possível observar uma fina laminação plano-paralela, com uma granulação fina e uma boa seleção dos grãos. A matriz da rocha é composta por calcita microcristalina (75%), minerais opacos (15%) e minerais micáceos (10%), do tipo granulares e estirados. É possível observar veios paralelos às lâminas, compostos tanto por minerais opacos e minerais micáceos esverdeados orientados como por calcita, de espessura menor ou igual a 0,1 mm (27A e C). Há a presença de nódulos dispersos nessas rochas, levemente estirados, de comprimento de 1 mm a 2 mm, compostos por calcita espática e minerais opacos concentrados e aglutinados em formato framboidal. Associado aos nódulos (Figura 27B e D) há uma auréola de alteração, de cor amarelo esverdeado, com minerais estirados, orientados e lenticulares, tal como micas, minerais opacos e calcita microcristalina.

Figura 27. Fotomicrografia dos metacalcilutitos posicionados acima da soleira principal. A) Aspecto geral da lâmina de granulação fina. B e D) nódulo carbonáticos sobre a matriz e C) grãos com uma orientação preferencial.



6.2.2. Análises dos isótopos de carbono na fração *bulk* ($\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$) e orgânica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)

A caracterização isotópica resumiu-se à assinatura isotópica do carbono das rochas carbonáticas ao longo dos perfis levantados. Desta forma, as amostras 2A e 1C não foram analisadas por não conterem carbonatos (Tabela 1).

Na pedreira Stavias, os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$ tendem a ser positivos nas camadas mais proximais da soleira, apresentando valores de +2,64 e +5,26‰ VPDB. Nas porções entre soleiras, os valores tendem a variar muito de -19,41 a +9,71‰ VPDB, tendendo ao negativo. Na pedreira Partecal, as assinaturas permanecem negativas, com valores $\delta^{13}\text{C}$ de -7,40 a -0,60‰ VPDB. Assim como nas análises dos carbonatos da pedreira Stavias,

os valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximos às soleiras tendem a ser mais negativos, chegando a valores -7,40 e -6,82‰ VPDB. As assinaturas identificadas nas pedreiras Partecal e Stavias não possuem valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximo, onde este varia de -19,41 a +9,71‰ VPDB (Figura 27).

6.2.3. Carbono Orgânico Total (COT) e Porcentagem de Carbonato (% Carb)

O teor de matéria orgânica de uma rocha é representado pelo Carbono Orgânico Total (COT). Esse valor está relacionado a quantidade, qualidade e a evolução térmica da matéria orgânica contida nas rochas carbonáticas.

Os valores obtidos para as amostras de rochas carbonáticas (Tabela 2) indicaram um baixo percentual de COT. Nas duas seções, os percentuais mais altos correspondem as amostras coletadas na pedreira Stavias. A pedreira Stavias apresentou valores de COT variando entre 0,01% e 0,29%, sendo as amostras com valores de 0,1 % a 0,29% correspondentes a base da seção. Observando a seção estratigráfica, verificou-se uma tendência do teor de matéria orgânica ser < 1% ao longo da seção, com níveis de maior teor alternando com níveis de menor teor. Na pedreira Partecal observou-se valores de COT variando entre 0,03% a 0,08 %, com tendência dos teores menores nas porções mais proximais da intrusão ígnea.

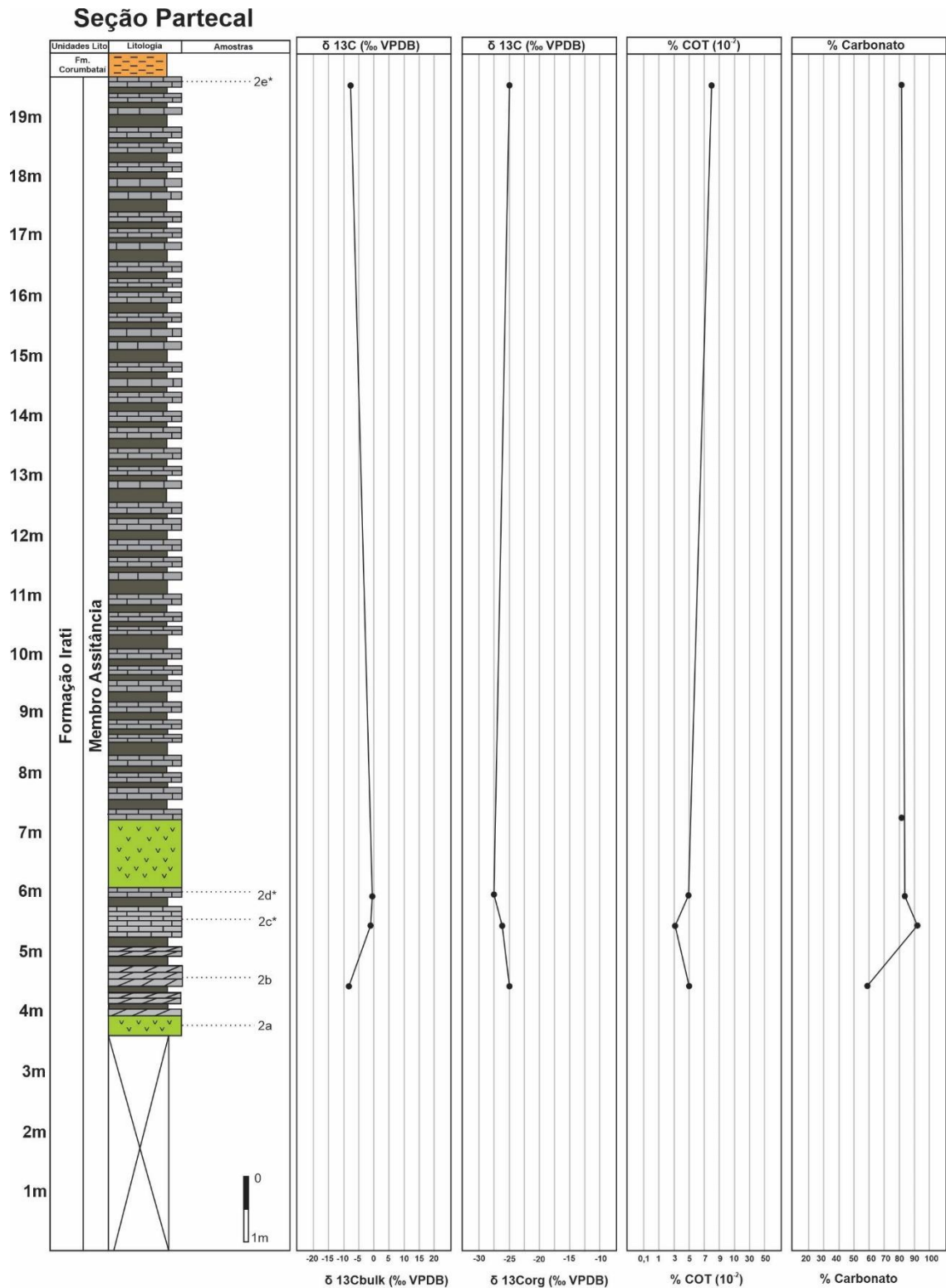
A porcentagem de carbonatos total estimada está especificada nas Figuras 28 e 29 e Tabela 2, com percentuais de 16,12 % a 94,22%. Os maiores teores correspondem a pedreira Partecal e os menores as porções medianas da pedreira Stavias.

Tabela 2. Resultados obtidos pelas análises de Carbono Orgânico Total (COT) e % de carbonato nas amostras de rocha carbonática da Formação Irati.

Amostra	$\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$	DP	Carb (%)	COT (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$	DP
STA -1	+ 2,64	0,60	67,27	0,12	-6,93	0,44
STA-2	-13,90	1,70	33,13	0,02	-25,38	0,04
STA-3	-19,41	0,07	21,56	0,01	-24,55	1,11
STA-4	+ 9,71	0,02	78,84	0,02	-22,81	0,32
STA-5	-8,17	0,23	21,16	0,04	-26,18	0,41
STA-6	-13,26	0,07	19,42	0,04	-26,18	0,41
STA-7	-9,38	0,17	21,16	0,04	-26,46	0,64
STA-8	-6,46	0,16	17,80	0,01	-24,90	0,06
STA-9	+ 5,26	0,13	88,35	0,06	-16,77	0,44
1A	-4,51	0,59	36,41	0,01	-27,36	0,44
1B	-3,58	0,23	66,27	0,29	-8,23	0,22
1D	-10,54	0,96	16,12	0,21	-22,50	0,04
2B	-7,40	0,80	61,90	0,05	-25,73	0,49
2C	-1,95	0,10	94,22	0,03	-26,54	0,18
2D	-0,60	0,08	84,18	0,05	-27,55	0,19
2E	-6,82	0,08	83,23	0,08	-25,20	0,14

DP: desvio padrão

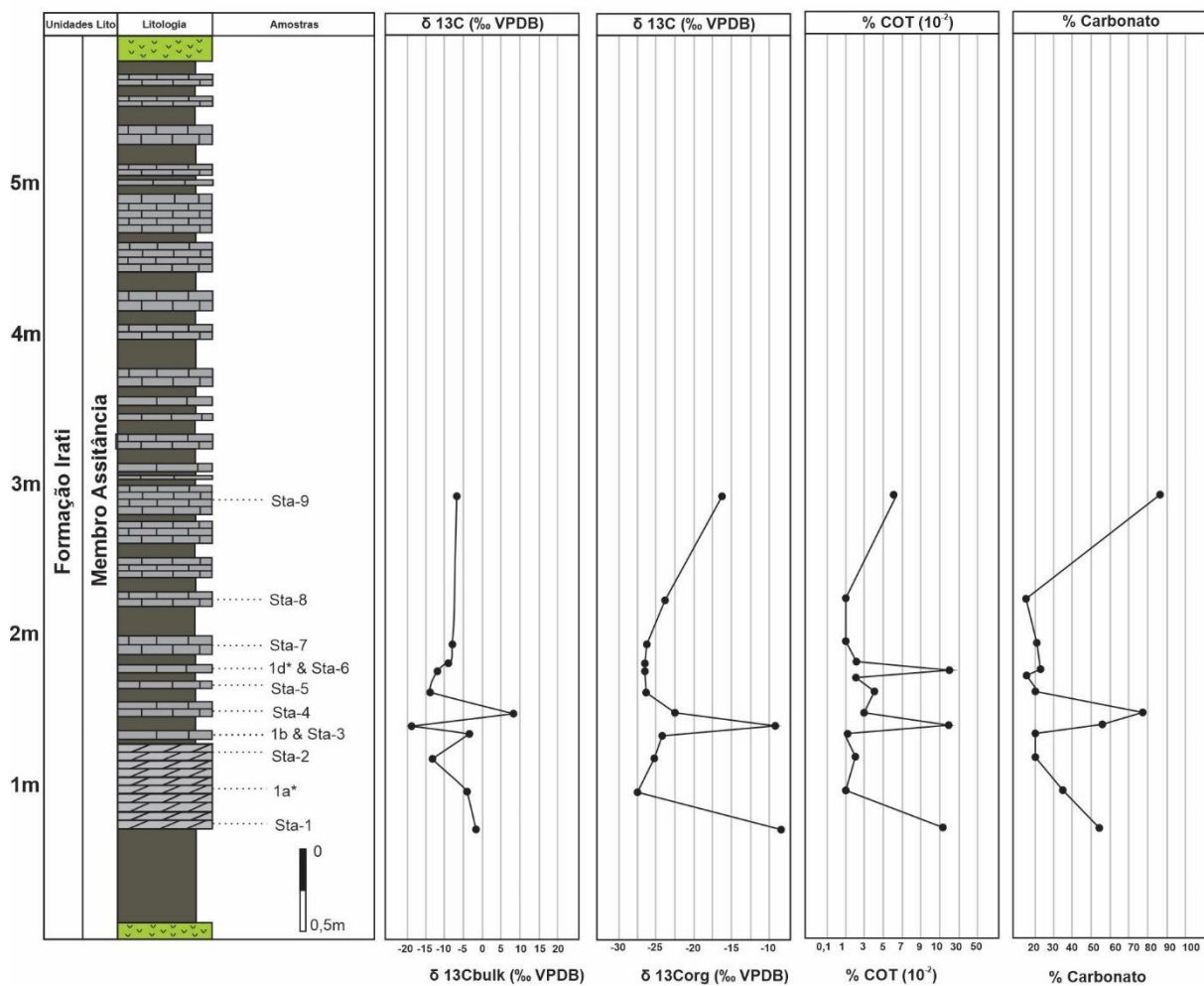
Figura 28. Coluna estratigráfica da pedreira Partecal, com os respectivos isótopos de carbono analisados, porcentagem de carbonato e COT das amostras analisadas.



Fonte: autor

Figura 29. Coluna estratigráfica da pedreira Stavias, com os respectivos isótopos de carbono analisados, porcentagem de carbonato e COT das amostras analisadas.

Seção Stavias



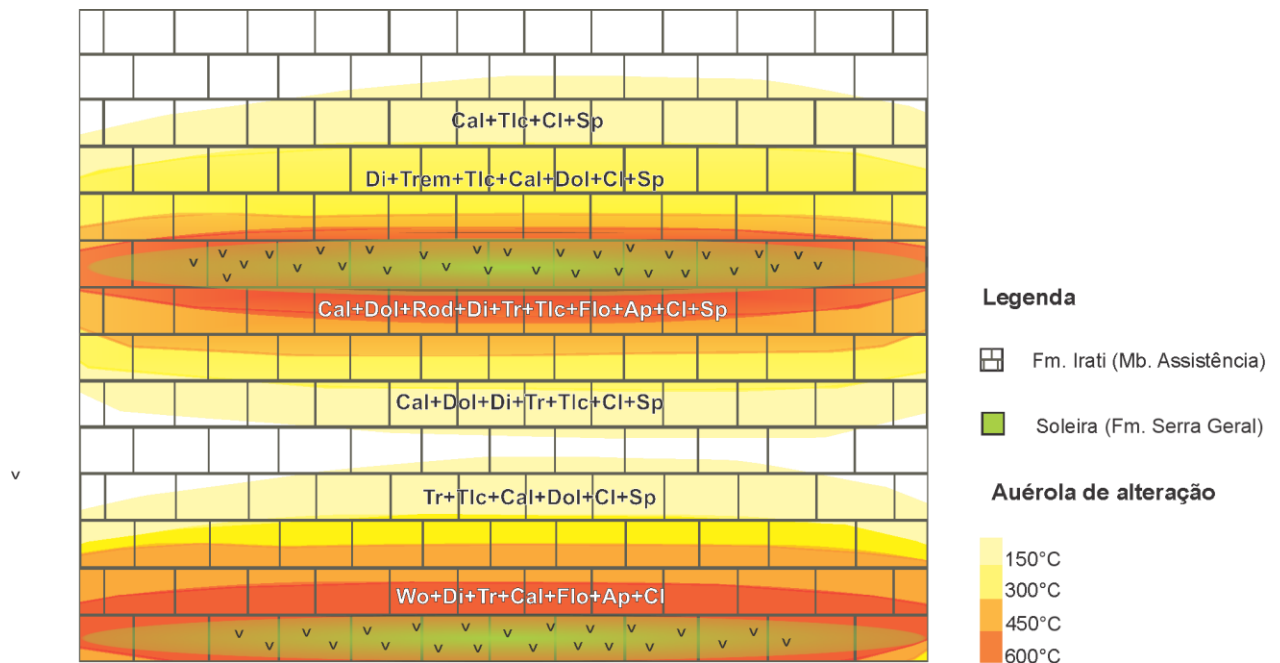
Fonte: autor

7. DISCUSSÃO

7.1. Metamorfismo de contato

A partir dos resultados obtidos pelas análises petrográficas e de MEV das rochas carbonáticas do Membro Assistência, algumas informações sobre a paragênese e os processos metamórficos atuantes nas seções foram inferidas. Em geral, foram identificadas evidências de metamorfismo termal ou de contato, com uma influência de percolação de fluidos hidrotermais. Assim, definiu-se aréolas de alteração (Figura 30), com rochas hospedeiras com feições sedimentares, tais como laminações e matéria orgânica preservadas.

Figura 30. Esquema ilustrando as auréolas de alteração sob as rochas carbonáticas do Mb. Assistência analisada, com a principal assembleia mineral encontrada sob diferentes temperaturas. Wo = Wollastonita; Di = Diopsídio; Tr = Tremolita; Cal = Calcita; Dol = Dolomita; Rod = Rodocrosita; Flo = Flogopita; Cl = Clorita; Sp = Serpentina; Ap = Apatita.



Fonte: autor

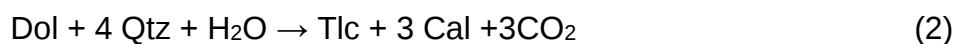
Para se discutir os agentes metamórficos que atingiram as rochas analisadas, buscou-se neste trabalho definir fatores como rocha protólito, tempo, temperatura,

pressão, composição e atividade dos fluidos. Esse metamorfismo é citado na literatura como consequência do contato entre as intrusões ígneas e as rochas da Formação Irati. Seus efeitos têm sido abordados na literatura por Anjos (2008), Souza *et al.* (2008), Oliveira (2012) e Cioccari (2018). Estes autores discutem as intrusões utilizando da avaliação geoquímica e metamórfica dos folhelhos, propondo modelos de maturação da matéria orgânica e de geração de hidrocarbonetos. São poucos os estudos que trazem o ponto de vista das alterações provocadas nas rochas carbonáticas no Irati, como é o caso de Anjos e Guimarães (2008), Souza (2012), Kunrath (2016) e (2019), Castro (2019) e Kunrath *et al.* (2023).

Leinz (1937) *apud* Hachiro (1994) foi um dos primeiros a abordar como os carbonatos da Fm. Irati são afetados por *sills* de diabásio. Tal autor destaca que os carbonatos saturados de betume, com a volatilização, tornaram-se brancos e com uma granulometria mais grosseira. Amaral (1971) relata que as rochas próximas à soleira sofreram um tipo de recristalização, informalmente denominadas aquelas de textura sacaróide de banco dolomítico ou de marmorinas. As marmorinas são classificadas neste trabalho de Grainstones, microscópicamente enquadram-se na fácies Gcc.

Do ponto de vista mineralógico, podemos classificar as rochas que estão em contato com a intrusão como sendo rochas metacarbonáticas, do tipo carbonato-silicáticas. Dessa forma, limitamos as rochas a mármore puros e impuros (FETTES & DESMONS, 2014).

A presença de dolomita apenas nas porções inferiores das seções descritas é também observada na literatura. Anjos e Guimarães (2008) atribuem a ausência de dolomita ao processo de decomposição na formação da calcita e do talco, através da equação 2:



Já Amaral (1971) e Kunrath *et al.* (2023) descrevem o fenômeno de dedolomitização como a substituição da dolomita pela calcita em função da ação térmica das soleiras. Harker (1956) descreve esse processo como parte de condições em que sob uma pressão menor, a dolomita se dissocia, mas apenas em relação à sua parte magnesiânica, de modo que a reação implica na equação 3:



De acordo com Bowen (1940), Tilley (1948) e Spear (1995), o metamorfismo dessas rochas corresponderia a um sistema químico CMS-HC constituído SiO_2 , MgO , CaO , H_2O , CO_2 , com influência da presença de alumínio. Bucher & Grapes (2011) analisou a paragênese mineral do metamorfismo de contato segundo sistema com contribuição carbonática, correlacionando a estabilidade dos minerais em condições carbonáticas puras e impuras (Figura 31 e 32).

Hachiro (1994), assim como Anjos & Guimarães, Kunrath (2016) e Kunrath et al. (2023) identificaram a presença de talco e caracterizaram esse o mineral como indicador do início do metamorfismo de contato por recristalização mimética dos filossilicatos e argilas magnesianas. Utilizando esta interpretação, podemos inferir a seguinte sequência mineral esperada para esse metamorfismo progressivo das porções carbonáticas dolomíticas: talco, tremolita, diopsídio, forsterita, periclásio.

As assembleias mineralógicas observada na fácies Glv e Ppl revelam protólitos carbonáticos impuros, sugerindo que as rochas pretéritas continham sílica (Figura). Constatou-se a presença de diopsídio e tremolita, indicando como possível protólito rochas do tipo dolomitos silicosos (Bucher & Grapes, 2006). Segundo Bucher & Grapes (2011), a formação do piroxênio diopsídio, nesse sistema químico, possui sua gênese relacionada a temperaturas $>650^\circ$ com a seguinte reação:

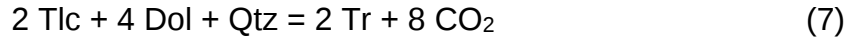
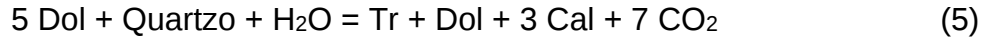


Em contrapartida, Hachiro (1994) interpretou temperaturas de cristalização para o diopsídio de $400 - 525^\circ\text{C}$ para esse tipo de rocha metamocarbonática, considerando uma fração molar X_{CO_2} de $0,2 - 1,0$.

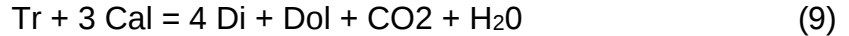
Alguns autores como Anjos & Guimarães (2008) e Castro (2019) relatam a presença de piroxênio apenas acima da soleira, devido ao confinamento dos fluidos acima da intrusão selante. Dessa forma, minerais hidratados tenderiam a ocorrer abaixo da intrusão e os piroxênios acima. No entanto, Kunrath (2016) também observou que o piroxênio se distribui de maneira assimétrica ao longo da seção. Portanto, pode-se considerar a ocorrência assimétrica do piroxênio tanto parte da porção superior das soleiras basais como parte das condições propícias de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ dos fluídos hidrotermais.

A tremolita ocorre em associação ao diopsídio na fácies Glv e em associação com a serpentina e a clorita na fácies Ppl (Figura 28). Segundo Bucher & Grapes (2006) a

formação da tremolita pode ser condicionada tanto através da dolomita (Equação 6), em condições hidratadas, como através do talco em condições mais secas (Equação 7 e 8).



Utilizando a série metamórfica progressiva admitida, a formação do anfibólio estaria condicionada a formação primária do talco. Dessa forma, o talco estaria diretamente ligado a protólitos dolomíticos silicosos, com temperaturas entre 300 - 470°C, considerando a reação descrita na equação 2 sob pressões de até 2 Kbar. Considerando essas proposições, sugere-se que a formação da tremolita associada às reações associadas à presença de talco (Equação 8 e 9). Através da progressão do talco para a tremolita, o aumento da temperatura teria, possivelmente, também desenvolvido o diopsídio através das reações descritas pelo sistema CMS-HC:



Essa sequência de reações, estabelecidas para o halo de alteração, com aumento da temperatura torna-se dependente da relação dolomita:quartzo presente no protólito, determinando as fases que serão formadas. Para as fases presentes nos metacalcários com predomínio de diopsídio e tremolita, a dolomita forma-se em excesso, ou seja, a associação esperada para essas porções seriam a Tr-Dol-Cal (Candia et al., 2003). Analisando o diagrama isobárico T-CO₂ de Bucher & Grapes (2006) (Figura 28) o diopsídio formado próximo ou em contato com os corpos ígneos só poderia ser formado pelas seguintes reações de alta temperatura:

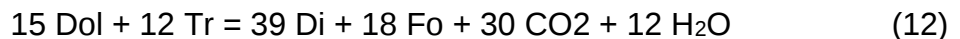
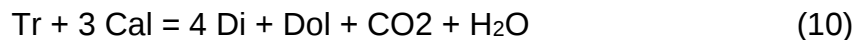
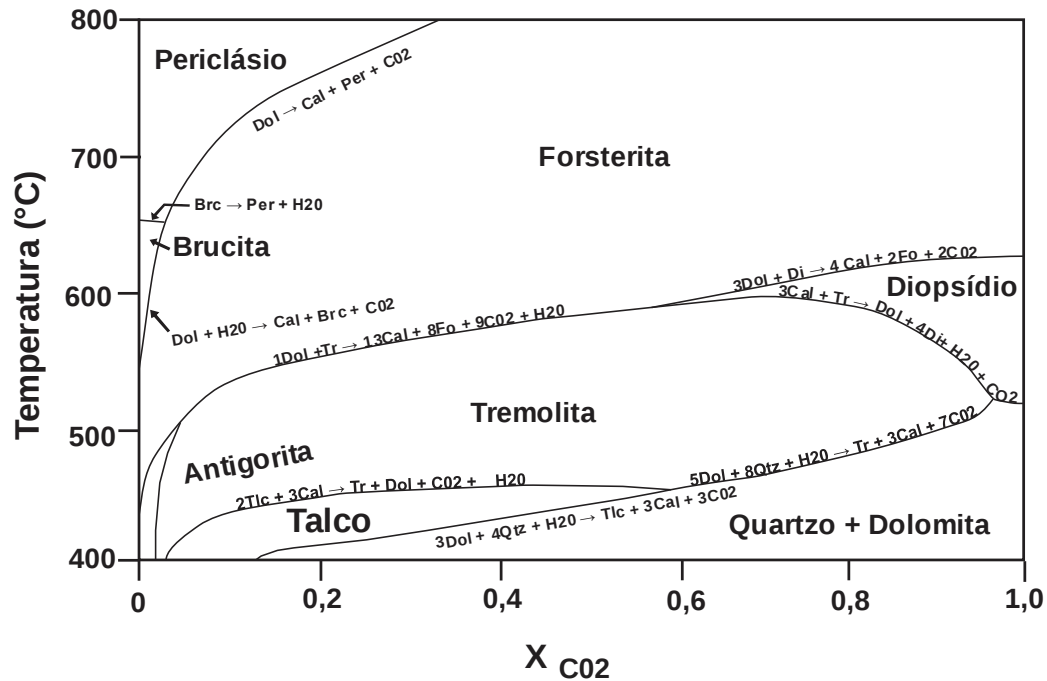


Figura 31. Diagrama isobárico T-XCO₂ para dolomita mármore com excesso de dolomita e calcita a 2 kbar (auréolas de alteração).



Fonte: Modificado de Bucher & Grapes (2006)

Apesar da reação acusar a formação da forsterita, a ausência do mineral poderia indicar que não houve condições de temperatura suficientes (>800°C) para a olivina ocorrer em equilíbrio com o diopsídio ou que a pressão de H₂O não foi suficiente para se formar o mineral. Condições de CO₂ elevadas também poderiam inviabilizar a ocorrência desses minerais (BUCHER e GRAPES, 2006). Hachiro (1994) interpreta em seu estudo que o escape da fração volátil das intrusões na Formação Irati teve seu escape tanto pela encaixante como pelas vesículas e amígdalas encontradas no topo da formação. Isso pode indicar que o CO₂ desse sistema é relacionado a dissociação térmica dos carbonatos, como prevista pelas reações supracitadas.

A serpentina também foi observada nessas rochas por Kunrath (2016), que associou a mudança da coloração bege para verde como parte do processo de

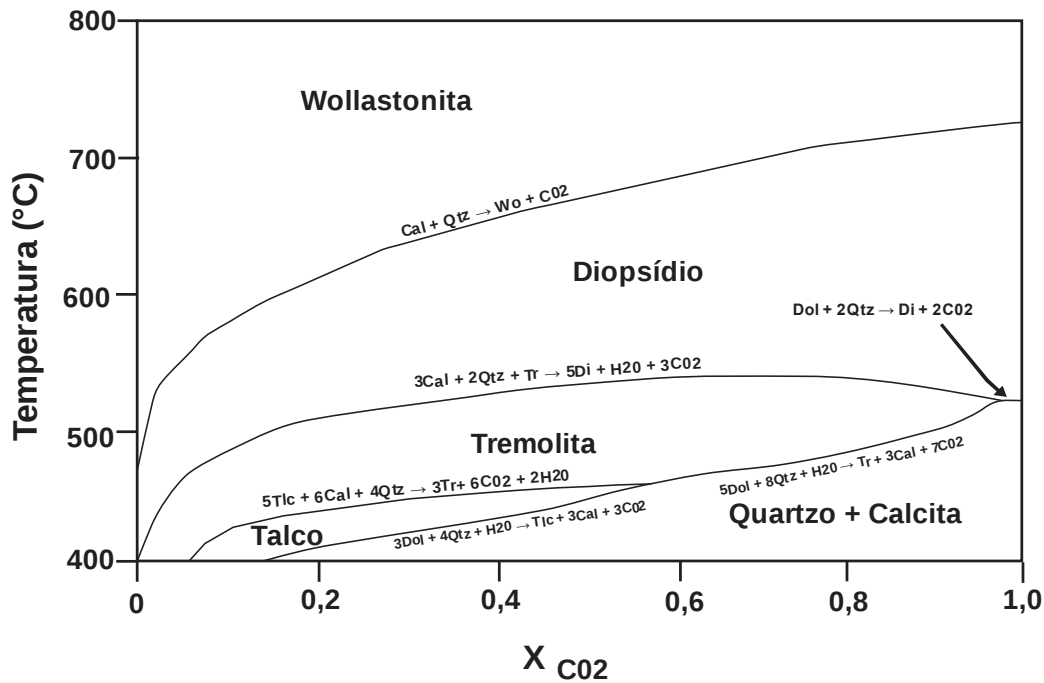
serpentinização. O filossilicato ocorre associado a tremolita e a clorita em porções mais distais da soleira (amostras 1D, Figura 25), caracterizando as porções de menor temperatura da auréola metamórfica.

A flogopita, rodocrosita e a apatita são produto do metamorfismo termal dos dolomitos impuros. A ocorrência desses minerais indica que, provavelmente, a composição da fase fluida do sistema foi controlada por sedimentos ricos também em KCl (BUCHER & GRAPES, 2011).

Os metacalcários localizados nas porções mais distal da auréola de alteração, possuem um provável protólito carbonático puro. A progressão do metamorfismo nas fases em que o quartzo e a calcita ocorrem em excesso possui relação direta com a associação Tr-Cal-Qtz. Assim, a sequência mineral esperada é: Talco, Tremolita, Diopsídio, Wollastonita e Calcita + Quartzo. A presença de minerais hidratados nessa fase, como a tremolita, pode ter sua origem relacionada aos sedimentos pretéritos à intrusão. Isso porque o magma basáltico possui baixa quantidade de água em sua composição (<0,1%).

De acordo com o diagrama isobárico T-CO₂ de Bucher & Grapes (2006), com o aumento da temperatura onde o protólito é caracteristicamente calcítico, o diopsídio só poderia ser formado através das equações 8 e 9.

Figura 32. Diagrama isobárico T-XCO₂ para calcita mármore com excesso de calcita e quartzo a 2 kbar (auréolas de alteração).



Fonte: Modificado de Bucher & Grapes (2006)

A reação (Equação 13) que representa a formação de wollastonita nos mármore não depende de um componente magnesiano, o que sugere que o quartzo prevaleceu como a fase em excesso durante o ápice do campo de temperatura do halo. A ocorrência do silicato de cálcio está restrita a venulações observadas microscopicamente, indicando que a calcita desse protólito entrou em equilíbrio com o fluido rico em sílica.



A wollastonita representa o ápice metamórfico das rochas em contato com a intrusão básica. A fase fluida rica em CO_2 , experimentou uma diluição pelos demais fluidos infiltrantes, permitindo apenas reações em temperaturas abaixo de 600°C . A formação restrita desse mineral provavelmente pode ser explicada pela baixa quantidade de fluidos aquosos, já que os magmas básicos são praticamente anidros (BAUMFARTNER & FERRY, 1991).

Ademais, foi possível observar, a partir da cristalinidade da matriz carbonática e da granulometria dos grãos, a mudança na textura das fácies à medida que se afasta das intrusões. As venulações (Figura 16) e veios (Figura 14) observados petrograficamente e macroscopicamente, podem ter sua origem relacionada à percolação dos fluidos magmáticos. Castro (2019) interpreta que, após a dissolução das dolomitas primárias no

Irati, não houve um preenchimento volumoso de gás ou óleo. Dessa maneira, a diagênese contribuiu com o preenchimento dessa porosidade gerada e precipitou argilominerais magnesianos e calcita diagenética. Os nódulos descritos também são descritos por Castro (2019) como pós-diagênese. Sugere-se que a formação desses nódulos pode estar relacionada à temperatura que as rochas distantes da intrusão atingiram.

7.2. Efeitos do metamorfismo de contato no $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$ e no $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$

A utilização de dados de $\delta^{13}\text{C}$ deve considerar a ação de processos deposicionais, perturbações diagenéticas e meteóricas. A avaliação desses dados deve considerar se as assinaturas isotópicas se mantêm primárias. Isto é, se o carbonato não possui sinais de recristalização, concentrações siliclásticas e alterações meteóricas. No ambiente deposicional em que os carbonatos estavam submetidos a um equilíbrio químico com as águas do ambiente, a relação isotópica tende a ser a mesma do ambiente aquoso. Desta forma, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ devem refletir na razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de carbono inorgânico dissolvido em água (VEIZER, 1983).

No entanto, observa-se que os valores primários de isótopo de C tendem a ser modificados com a ocorrência de metamorfismo. No caso de rochas carbonáticas impuras, essas modificações são mais propícias, em função das trocas isotópicas entre as diferentes fases minerais, tal como os silicatos (FARGUNAR *et al.*, 1993; CASTRO *et al.*, 2005).

Considerando o processo de combustão do método de determinação de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$), é inviável afirmar que as amostras apresentaram os valores mais preservados de carbonatos. Dessa forma, deve se levar em conta uma mistura na proporção de carbonatos e matéria orgânica na combustão das amostras durante as análises. Os valores encontrados nos carbonatos do Membro Assistência das razões isotópicas em rocha total $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$ apresentam variações de -19,41 a + 5,26‰. Essas variações podem estar relacionadas a tanto a processos relacionados aos fluidos hidrotermais como uma influência da matéria orgânica contida nas rochas (Kunrath *et al.*, 2023). Kunrath *et al.* (2023), a partir dos resultados obtidos por Kunrath (2016, 2019)

obteve valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$ entre -18,45 e - 8,82‰ em análises isotópicas na pedreira Partecal. A mesma obteve valores $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ com uma covariância negativa, resultado de uma decarbonatação e intensa fluidização na região onde ocorreu a intrusão.

A presença de fluidos ricos em CO_2 entre as intrusões nesse sistema pode explicar a heterogeneidade nos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$. A associação metamórfica, marcada pela presença de minerais silicáticos, tal como o diopsídio, sugere que as reações de volatilização tenham modificado as assinaturas primárias (Kunrath et al., 2023; Agirrezabala et al. 2014). A produção de silicatos de cálcio e magnésio neste sistema pode estar relacionada ao aumento de $\delta^{13}\text{C}$ no sistema, isso por conta da liberação de CO_2 pela reação química (Kunrath, 2016). Nesse caso, a devolatilização de CO_2 teria ocorrido tanto nas zonas entre e acima das soleiras, colocando em equilíbrio isotópico as reações em temperaturas entre 200° - 270°C (Castro et al., 2005).

Oliveira & Santos (2003) correlacionaram os fatores que controlam as variações isotópicas em rochas submetidas a processos hidrotermais. Dentre os fatores, destacam-se mecanismos de transporte, temperatura e reatividade da rocha. Dessa forma, as variações isotópicas do Membro Assistência estariam associadas a interações das rochas com fluidos de caráter não homogêneos. Isso porque os fluxos hidrotermais entre planos de acamamento sub-horizontais e falhas tenderiam a induzir reações químicas e isotópicas heterogêneas (Castro, 2019).

As assinaturas de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ encontradas para o Membro Assistência, em rochas afetadas por uma intrusão ígnea, variam de -6,93 a -27,55‰ VPDB. A avaliação do $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ é uma ferramenta

7.3. Efeitos do metamorfismo de contato no COT e no % Carb

O COT é uma ferramenta geoquímica comumente utilizada para avaliar rochas geradoras, normalmente em folhelhos. A média do teor de COT calculado para o Membro Assistência é 0,65 %, com valores que indicam que as rochas afetadas pela intrusão básica são pobres em termos de geração (PETERS, 1994).

Santos et. al. (2003) descreve a interação geoquímica entre a soleira e as rochas encaixantes do Mb. Assistência como limitada, interpretando a transferência de calor entre a intrusão e as rochas sedimentares ocorre por condução.

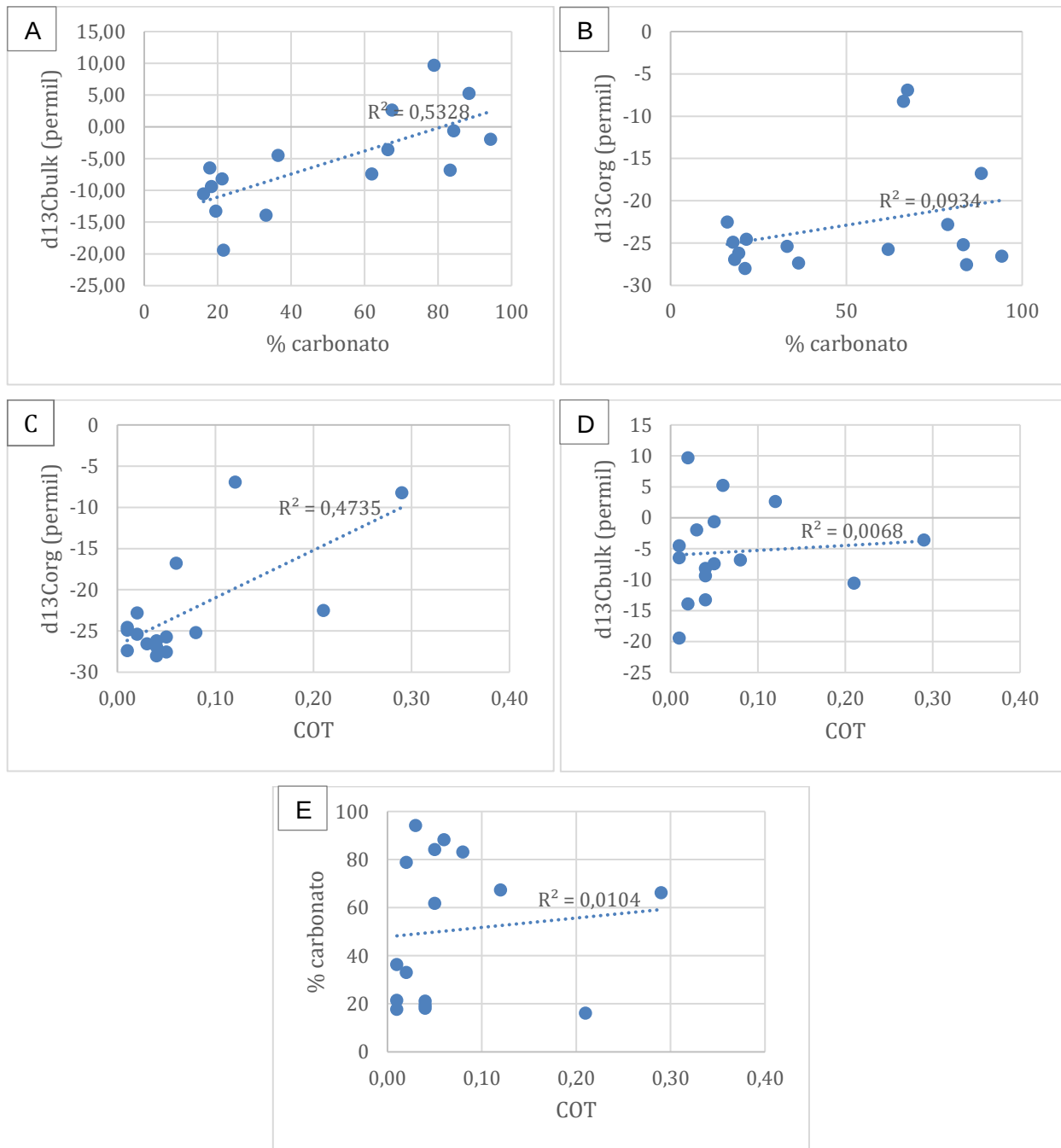
Rocha (2011) observou um perceptível aumento do teor de COT tanto das rochas carbonáticas como dos folhelhos do Membro Assistência, em função do aumento da distância da rocha intrusiva. Da mesma forma, as análises nas pedreiras Staviás e Partecal revelam um aumento pouco perceptível nos teores de COT de rochas mais distantes do sill. Isso pode indicar que o calor imposto pelas intrusões foi capaz de exaurir tanto a matéria orgânica como os hidrocarbonetos líquidos, convertendo a matéria orgânica em hidrocarbonetos gasosos (ROCHA, 2011).

Uma tendência positiva no percentual de carbonato com o aumento da matéria orgânica foi verificada por Gama (2011), no qual obteve valores de 1% a 2,5% de COT para intercalações carbonáticas e siliciclásticas do Membro Assistência. Os valores de COT demonstraram que a matéria orgânica tende a acompanhar o aumento da porcentagem carbonática onde a recristalização das rochas é menos aparente.

Com base em gráficos apresentados na figura 31, foi observado uma correlação positiva no aumento do percentual de carbonatos com os valores de C_{bulk} (Figura 31A). A alta correlação entre a porcentagem de carbonato e a os valores de $\delta^{13}C_{bulk}$ indica que as assinaturas isotópicas se tornam mais positivas com o enriquecimento de carbonatos. Já o $\delta^{13}C_{org}$, quando comparado com a porcentagem de carbonato fica explícita a baixa correlação entre esses dos dois parâmetros. A devolatilização de CO_2 pode explicar os valores heterogêneos de $\delta^{13}C_{org}$ nessas rochas.

Analisando os gráficos de isótopos estáveis e COT foi, também, possível observar uma alta correlação entre os valores de COT e o $\delta^{13}C_{org}$, o que demonstra que o COT acompanha os valores negativos dos isótopos da porção orgânica. A baixa correlação encontrada entre os valores de COT e o $\delta^{13}C_{bulk}$ demonstra que o processo que exauriu a matéria orgânica, possivelmente, também alterou as assinaturas primárias de carbono. Dessa forma, baixa dispersão do COT (Figura 31C e D) sugere que a fração orgânica pode não estar associada a decarbonatação que, possivelmente, tornou os valores negativos dos isótopos. Essa tendência corrobora com a ideia de que o teor de COT é reduzido pela degradação térmica da matéria orgânica para formar CO_2 (LYER *et al.*, 2018).

Figura 31. Gráficos de correlação entre os dados obtidos, sendo a) $^{13}C_{bulk}$ vs. % carbonatos; b) $^{13}C_{org}$ vs % carbonatos; d) $^{13}C_{org}$ vs COT e e) $^{13}C_{bulk}$ vs COT.



De modo geral, avaliando os gráficos de correlação, pode-se caracterizar as rochas afetadas pelo metamorfismo de contato em diferentes intensidades de interação fluido-rocha. No entanto, pode-se afirmar que os valores altamente negativos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$ estão diretamente relacionados a composição dos fluidos magmáticos. Valley et al. (1986) descreve que em ambientes afetados por processos de alta temperatura, com alta quantidade de metano (CH_4) nos fluidos magmáticos, as assinaturas isotópicas de

carbono tendem a tornar-se bem leves. O autor relata que o metano gerado durante a diagênese tende a ter valores de $\delta^{13}\text{C} < -30,0$. A presença de metano nesse sistema poderia ser explicada também pela degradação da matéria orgânica ocasionada pela ação térmica da soleira, enriquecendo os fluidos no composto orgânico durante a interação fluido-rocha.

8. CONCLUSÃO

As rochas carbonáticas do Membro Assistência afetadas por soleiras de composição básica, resultantes do magmatismo Serra Geral, sofreram reequilíbrios mineralógicos e texturais, além de mudanças geoquímicas e orgânicas. A intrusão básica provocou um metamorfismo de contato do tipo hornfels, formando uma auréola de alteração, com altas temperaturas (~600°C).

Para as rochas metacarbonáticas, identificou-se associações minerais de Talco - Tremolita - Diopsídio – Calcita, com reações metamórficas derivadas, principalmente, de protólitos dolomitos silicosos. Além desses minerais, foram identificados minerais neoformados, como wollastonita, flogopita, apatita, clorita, serpentina e rodocrosita, característicos de rochas carbonáticas sob influência magmática. Sugere-se que, para uma melhor investigação petrogenética das rochas metassedimentares da Formação Irati, realize-se análises de caráter petroquímicos, como Difração de Raios-X e de Microscopia Eletrônica.

Observou-se que a utilização de isótopos estáveis de C é útil em estudos de identificação das fontes da fase fluida, nos processos de interação fluido-rocha e na estimativa de temperaturas aparentes. No entanto, considerou-se a amostragem pobre e, por esse motivo, recomenda-se futuras análises com uma maior malha amostral.

As análises de isótopos estáveis de carbono apresentaram valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$ de -7,40 a -0,60 ‰ VPDB para a pedreira Partecal e -19,41 a +9,71 ‰ VPDB para a pedreira Staviás. Além disso, foram obtidos valores de isótopos estáveis de carbono de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ de -25,20 a -27,55 ‰ VPDB para a pedreira Partecal e -6,93 a -27,36 ‰ VPDB para a pedreira Staviás. Os principais processos que podem ter sido responsáveis pela variação isotópica de C no Membro Assistência são: a) metamorfismo seguido de devolatilização de CO_2 e b) interação carbonato-fluido produzido pelo fluxo hidrotermal.

A utilização de isótopos estáveis de C em conjunto com dados de COT e de % carbonato se mostrou útil na identificação de uma relação direta entre: a) COT e fração orgânica dos isótopos estáveis de $\delta^{13}\text{C}(\text{Corg})$ e b) % carbonato e isótopos estáveis de C em rocha total ($\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$)

Os valores de COT encontrados nas rochas carbonáticas do Membro Assistência variam de 0,01 a 0,29%, com tendência a se tornarem mais baixos próximos a intrusão. Sugere-se que a tendência do teor de COT nessas rochas carbonáticas é ser reduzido por conta da degradação térmica da matéria orgânica para formar o CO_2 , principalmente em fases carbono-silicáticas.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGIRREZABALA, L. M., PERMANYER, A., SUÁREZ-RUIZ, I., DORORRONSORO, C. *Contact metamorphism of organic-rich mudstones and carbon release around a magmatic sill in the Basque-Cantabrian Basin, western Pyrenees*. **Organic Geochemistry**. vol. 69, p. 26-35, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.01.014>

ALFERES, C.; RODRIGUES, E.; PEREIRA, E. Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, na área de São Mateus do Sul (PR), Brasil. *Geochim. Bras.*, v.25, n.1, p. 47-54. 2012.

ALMEIDA, F.F.M. Distribuição regional e relações tectônicas do magmatismo pós-Paleozóico no Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 16, n. 4, p. 325 – 349, 1986.

ANJOS, C.W.D. **Fatores condicionantes na gênese dos argilominerais dos folhelhos negros e pelitos associados da Formação Irati no Norte da Bacia do Paraná**. Tese (Pós-doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, p.124, 2008.

AMARAL, S. E. A. **Geologia e Petrologia da Formação Irati (Permiano) no Estado de São Paulo**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo, 1967.

Amaral, S.E. **Sobre os dolomitos e o processo da dedolomitização na Formação Irati (Permiano) do Estado de São Paulo**. Boletim do Instituto de Geociências, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 6, 21-23, 1971. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-8978.v6i0p21-32>.

ARAÚJO, L. M. **Análise da Expressão Estratigráfica dos Parâmetros de Geoquímica Orgânica e Inorgânica nas Sequências Depositionais do Irati**. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 307, 2001.

ARAÚJO, C.C.; YAMANO J.K. ROSTIROLLA S.P.; MADRUCCI V.; TANKARD A. Tar Sandstones in the Parana Basin of Brazil: Structural and Magmatic Controls of Hydrocarbon Charge. **Marine and Petroleum Geology**, vol. 22, p. 671- 685, 2005.

ARAÚJO C.C.; YAMAMOTO J.K., ROSTIROLLA S.P. Arenitos Asfálticos na Bacia do Paraná: Estudo das Ocorrências no Alto Estrutural de Anhembi. **Boletim de Geociências da Petrobras**, vol. 14, n.1, p.47-70. 2006.

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. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [S.L.], v. 562, p. 103-110, 2021.

BAUMGARTNER L.P., FERRY J.M. A model for coupled fluid-flow and mixed-volatile mineral reactions with applications to regional metamorphism. **Contrib Mineral Petrol**, vol. 106, p.273-285. 1991.

BOWEN, N. L. Progressive metamorphism of siliceous limestone and dolomite. **The Journal of Geology**, vol. 48, n. 3, p. 225-274, 1940.

BUCHER, K.; GRAPES, R. Petrogenesis of metamorphic rocks. **Springer Science & Business Media**, 2006.

CASTRO, G. L.; PARENTE, C. V.; VERISSIMO, C. U. V.; SIAL, A. N.; GARCIA, M. G. M.; SANTOS, R. V.; MELO, R. C.; SANTOS, A. A. Isótopos de carbono e oxigênio dos mármore associados com o depósito fósforo uranífero de Itataia, Ceará. **Revista Brasileira de Geociências**, [s. l], v. 2, n. 35, p. 199-208, jun. 2005.

CASTRO, A. M. **Determinação das alterações provocadas pelas intrusões cretáceas nos calcários da Formação Irati**. Tese (Doutorado) - Pós- graduação em Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

CAGLIARI, J.; SERRATT, H.; CASSEL, M. C.; SCHMITZ, M. D.; CHEMALE JUNIOR, F. New high-precision U-Pb zircon age of the Irati Formation (Paraná Basin) and implications for the timing of the Kungurian anoxic events recorded in southern Gondwana. **Gondwana Research**, [S.L.], vol. 107, p. 134-145, 2022.

CIOCCARI, G.M. **Interpretação geoquímica e modelagem térmica na geração atípica de hidrocarbonetos - um exemplo na Formação Irati, Bacia do Paraná.** Phd thesis. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p.198, 2018. <http://hdl.handle.net/10183/178411>

CIOCCARI, G. M.; MIZUSAKI, A. M. P. SISTEMAS PETROLÍFEROS ATÍPICOS NAS BACIAS PALEOZOICAS BRASILEIRAS: uma revisão. **Geociências**, São Paulo, v. 38, n. 2, p. 367-390, 2019.

DAEMON, R.F. & QUADROS, L.P. Bioestatigrafia do Neopaleozóico da Bacia do Paraná. In: **Congresso Brasileiro de Geologia**, ed. 24, Anais, SBG, Brasília. p.359-412,1970.

FARQUHAR J., CHACKO T., FROST B.R. Strategies for high-temperature oxygen isotope thermometry: a worked example from the Laramie anorthosite complex, Wyoming, USA. **Earth Planet. Sci. Lett.**, vol.117, p. 407-422, 1993.

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**, [S.L.], v. 46, n. 3, p. 377-393, 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/2317-4889201620160001>.

GRASSINEAU, N. V. High-precision EA-IRMS analysis of S and C isotopes in geological materials. *Applied Geochemistry*, [S.L.], v. 21, n. 5, p. 756-765, 2006.

HACHIRO, J. **Litotipos, associações faciológicas e sistema no Estado de São Paulos da Formação Iratis depocisionais.**191 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

HACHIRO, J. **O Subgrupo Irati da Bacia do Paraná.** 1996. 248 f. Tese (Mestrado) - Curso de Geologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

HARKER, Alfred. **Metamorphism:** a study of the transformations of rock-masses. 4. ed. Londres: University Of Cambridge, p. 358, 1956.

HOLANDA, W.S., **Mineralogia da Formação Irati e suas implicações paleoambientais, paleoclimáticas e estratigráficas na Bacia do Paraná, região de Sapopema Paraná**. Rio de Janeiro. São Paulo. Dissertação de Mestrado. IG - UERJ. p. 59-151. 2019.

HOLZ, M.; FRANÇA, A.B.; SOUZA, P.A.; IANNUZZI, R.; ROHN, R. 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**, 29, 381–399. 2010.

HUNT, J.M. Petroleum Geochemistry and Geology. Ed. **Freeman**, 2 ed., p. 743, 1995.

KILLOPS, S.D.; KILLOPS, V.J. An Introduction to Organic Geochemistry. Longman, **Scientific & Technical**. New York, p.265, 1994.

KUNRATH, Rafaela Ferreira; MIZUSAKI, Ana Maria Pimentel; CIOCCARI, Giovani Matte. Thermal Influence of Sills in the Chemostratigraphy and Mineralogy of Carbonate Rocks from the Irati Formation, Paraná Basin. **Ssrn**, [S.L.], p. 1-47, mar. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4388314>.

KUNRATH, R. F. **Influência térmica de soleiras ígneas no resultado de razões isotópicas do oxigênio e do carbono em carbonatos - um exemplo no Membro Assistência da Formação Irati (Bacia do Paraná)**. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

KUNRATH, R. F. **Químioestratigrafia dos carbonatos da Formação Irati no leste do Estado de São Paulo, Bacia do Paraná**. 64 f. TCC - Curso de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

KULLERUD, K., 2007. Disponível em: http://webgeology.alfaweb.no/webgeology_files/brazil/metamorph.html Acesso em: Maio de 2023.

PENNA, R., ARAÚJO, S., GEISLINGER, A. , SANSONOWSKI. R., OLIVEIRA, L, ROSSETO, J., MATOS, M. Carbonate and igneous rock characterization through reprocessing, FWI imaging, and elastic inversion of a legacy seismic data set in Brazilian

presalt province. **The Leading Edge, special section: case studies: conventionals.** vol. 38, n. 1, p. 11-24. 2019.

LEINZ, Notas preliminares e estudos. vol. 7 p. 13-16, 1937.

LIMA, B. E. M., ROS, L. F. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. **Sedimentary Geology.** vol. 383, p. 55-81, 2019.

LOUTIFI, I.S.; PEREIRA, E.; RODRIGUES, R.; CARDOZO, C.L. Controle tectonoestratigráfico dos processos de geração, migração e trapeamento do Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito, na região carbonífera de Santa Catarina. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 18, p. 271-290, 2010.

MACHADO, F. B.; NARDY, A. J. R.; MELO, R. P.; OLIVEIRA, M. A. F.; SQUISATO, E.. As rochas intrusivas da Formação Serra Geral na porção Leste da bacia do Paraná no Estado de São Paulo: Aspectos petrográficos e geoquímicos. **Geociências**, São Paulo, v. 1, n. 24, p. 5-7, jun. 2005.

MARTINS, C. M. S.; CERQUEIRA, J. R.; RIBEIRO, H. J. P.; GARCIA, K. S.; SILVA, N. N.; QUEIROZ, A. F. S. 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**, [S.L.], v. 100, p. 102-130, jun. 2020.

MENDES, J.C. Recorrência de fácies no Grupo Passa Dois (Permiano) observada no perfil Irati-Relógio, Paraná. **Boletim Soc. Bras. Geol.**, v. 11, p. 74-81. 1963.

MILANI, E.J. **Bacia do Paraná: possibilidades petrolíferas da calha central**, In: Seminário de Interpretação Exploratória - SINTEX, Petrobrás/DEPEX. Anais, Rio de Janeiro. p. 35-44. 1989.

MILANI, E. J.; **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica Fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental.** Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p.255, 1997.

MILANI, E.J.; FRANÇA, A.B. & SCHNEIDER, R.L. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da PETROBRÁS**, v.8, p.69-82. 1994.

MILANI, E. J.; MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, B. A. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007.

MILANI, E. J.; ZALÁN, P. V. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South American. Episodes, **Journal of International Geoscience**. v. 22, p. 199-205. 1999.

MORAES REGO, L. F.; Notas sobre a Geomorfologia de São Paulo e suas gêneses. **Instituto Astronômico e Geofísico**, P.43, 1932.

OLIVEIRA, C.G., SANTOS R.V. Isotopic domains controlled by transtensional and transpressional sectors in the auriferous Diadema shear belt, northern Brazil. J. **South American Earth Sciences**. vol. 16, p. 513-522, 2003.

OLIVEIRA, A.F., 2012. Paleotemperaturas e paleofluidos da Formação Irati na borda Leste da Bacia do Paraná: implicações para a geração e migração de hidrocarbonetos. Master dissertation. Programa de Pós-graduação em Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, p.115, 2012.

OISHI, A.A.; PEREIRA, E.; BASTOS, L.PH.; FRAGOSO, D.G.C.F. Facies analysis applied to Irati Formation in the Northern area of the Paraná basin, Goiás state - a contribution for a depositional model. **Journal of Sedimentary Environment**, v. 4. n.1, p. 72-89, 2019.

PETERS, K.E., & CASSA, M. R. Applied source rock geochemistry: Chapter 5: Part ii. essential elements. [N.L.]. 1994.

PHILPOTTS, A., & AGUE, J. Principles of igneous and metamorphic petrology. **Cambridge University Press**. 2009.

RICCOMINI, C. **Tectonismo gerador e deformador dos depósitos sedimentares pós-gondwânicos da porção centro-oriental do estado de São Paulo e áreas vizinhas.**

Tese (Livre-Docência), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 100, 1995.

ROCHA, Ygor dos Santos *et al.* Caracterização geoquímica em uma seção da Formação Irati na porção norte da Bacia do Paraná e avaliação do efeito térmico provocado pela intrusão de rochas ígneas. **Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, p. 1-26, dez. 2011.

ROCHA, H. V.; SANT'ANNA, L. G.; RODRIGUES, C. F.A.; MENDES, M.; PEREIRA, Z.; LOPES, G.; FERNANDES, P.; PEREIRA, E.; TASSINARI, C.C.G.; SOUSA, M. J.. The paleoenvironmental and thermal histories of the Permian Irati Formation shale in the Paraná Basin, Brazil: an integrated approach based on mineralogical and organic imprints. **Marine And Petroleum Geology**, [S.L.], v. 154, p. 106328, ago. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2023.106328>.

RODRIGUES, R., PEREIRA, E., BERGAMASCHI, S., AFERES, C. L. F. Carbon Isotope Stratigraphy of Organic Matter: Irati Formation, Lower Permian of Paraná Basin. **In: VII Simpósio Sul-Americano de Geologia Isotópica**, Anais, Brasília, p.1-3, 2010.

RODRIGUES, R.; PEREIRA, E.; BERGAMASCHI, S.; BASTOS, L.P.H. Stable isotopes as a tool for stratigraphic studies: Insights from the Brazilian sedimentary record. **Stratigraphy & Timescales**, p. 133–164. 2019.

SANTOS NETO, E.V. **Caracterização geoquímica e paleoambiente deposicional de sequência carbono-pelítica superior da Formação Irati no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná**. Rio de Janeiro. Dissertação de mestrado. IG - UERJ. 1993.

SANTOS, R. V.; DANTAS, E. L.; OLIVEIRA, C. G.; ALVARENGA, C. J. S; ANJOS, C. W. D.; GUIMARÃES, E. M.; OLIVEIRA, F. B.. Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation. **Journal of South American Earth Sciences**, [S.L.], v. 28, n. 1, p. 14-24, 2009.

SANTOS NETO, E.V. **Caracterização geoquímica e paleoambiente deposicional de sequência carbono-pelítica superior da Formação Irati no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná.** Rio de Janeiro. Dissertação de mestrado. IG - UERJ. 1993.

SENGER, K., MILLETT, J., PLANKE, S., OGATA, K., EIDE, C. H., FESTØY, M., GALLAND, O., JERRAM, D. A. Effects of igneous intrusions on the petroleum system: a review. **First Beak I**, v. 35, p. 47 –56. 2017.

SPEAR, F. S. Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths. **Mineralogical Society of America Monograph**, p. 352-356, 1995.

SPÖTL, Christoph; VENNEMANN, Torsten W. Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals. **Rapid Communications In Mass Spectrometry**, [S.L.], v. 17, n. 9, p. 1004-1006, 31 mar. 2003.

SOARES, P.C. Elementos estruturais da parte nordeste da Bacia do Paraná: classificação e gênese. Congresso Brasileiro de Geologia, 28, Porto Alegre. Anais. Porto Alegre: **Sociedade Brasileira de Geologia**. v. 4, p.107-121, 1974.

SOUZA, I. V. A. F. de; MENDONÇA FILHO, J. G.; MENEZES, T. R. Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas em um horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 2, p. 138 - 148, 2008

SOUZA, M. C. **Litofácies, geoquímica inorgânica e quimioestratigrafia das rochas carbonáticas do Membro Assistência da Formação Irati - Permiano da Bacia do Paraná.** Dissertação de Mestrado.Universidade Federal do Paraná. 231p, 2012.

TEIXEIRA, C. A. S. **Evolução térmica e paleofluidos dos folhelhos da Formação Serra Alta na borda leste da Bacia do Paraná.** Dissertação de mestrado. Pós-graduação em Geoquímica e Geotectônica. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2014.

TEIXEIRA, C.A.S.; BELLO, R.M.S.; ALMEIDA, N.S.; PESTILHO, A.; BROCHSZTAIN, S.;QUEIROZ, T.B.; ANDRADE, L.S.; GREGÓRIO JÚNIOR, D.F.; SAWAKUCHI, A.O.

Hydrocarbon generation in the Permian Irati organic-rich shales under the influence of the early cretaceous Paraná Large Igneous Province. **Marine And Petroleum Geology**, [S.L.], v. 117, p. 104410, jul. 2020.

THOMAZ FILHO, A.; CORDANI, U.G.; KAWASHITA, K. Aplicação do método Rb-Sr na datação de rochas sedimentares argilosas da Bacia do Paraná. In: **Congresso Brasileiro de Geologia**, 29, Anais, SBG. Ouro Preto, v.1, p.289-302.1976.

THOMAZ-FILHO A., MIZUSAKI A.M.P., Antonioli L. Magmatism and Petroleum Exploration in the Brazilian Paleozoic Basins. **Marine and Petroleum Geology**, vol. 25, p.143- 151. 2008.

TUCKER, M.E. Sedimentary Petrology: an Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks. **Blackwell Scientific Publications**, Oxford. 1991.

TILLEY, C. E. Earlier stages in the metamorphism of siliceous dolomites (With Plates XVII and XVIII.). **Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society**, v. 28, n. 200, p. 272-276, 1948.

WARREN, Lucas Veríssimo; ASSINE, Mario Luis; SIMÕES, Marcello Guimarães; RICCOMINI, Claudio; ANELLI, Luís Eduardo. A Formação Serra Alta, Permiano, no centro-leste do Estado de São Paulo, Bacia do Paraná, Brasil. **Brazilian Journal Of Geology**, [S.L.], v. 45, n. 1, p. 109-126, mar. 2015.

XAVIER, Pedro L.A.; SILVA, Aurélio F.; SOARES, Marina B.; HORN, Bruno L.D.; SCHULTZ, Cesar L. *Sequence stratigraphy control on fossil occurrence and concentration in the epeiric mixed carbonate-siliciclastic ramp of the Early Permian Irati Formation of southern Brazil*. **Journal Of South American Earth Sciences**, [S.L.], v. 88, p. 157-178, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2018.08.014>.

ZÁLAN P.V.; WOLFF S.; CONCEIÇÃO J.C.J.; ASTOLFI M.A.M.; VIEIRA I.S.; APPI V.T.; ZANATTO D.A. Tectônica e sedimentação da Bacia do Paraná. In: SBG, SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, Curitiba, v.3, p.441-477, 1987.

