

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Geologia

**ANÁLISE PALEOAMBIENTAL DOS ESTROMATÓLITOS DE SANTA
ROSA DE VITERBO: MORFOLOGIA E GEOQUÍMICA DE
OCORRÊNCIAS SINGULARES DE MICROBIALITOS NO PERMIANO DA
BACIA DO PARANÁ**

Gabriel Correa Antunes

Prof. Dr. Lucas Veríssimo Warren

Dra. Juliana Okubo

Rio Claro (SP)

2019

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

GABRIEL CORREA ANTUNES

ANÁLISE PALEOAMBIENTAL DOS ESTROMATÓLITOS DE
SANTA ROSA DE VITERBO: MORFOLOGIA E GEOQUÍMICA
DE OCORRÊNCIAS SINGULARES DE MICROBIALITOS NO
PERMIANO DA BACIA DO PARANÁ

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

2019

GABRIEL CORREA ANTUNES

ANÁLISE PALEOAMBIENTAL DOS ESTROMATÓLITOS DE SANTA
ROSA DE VITERBO: MORFOLOGIA E GEOQUÍMICA DE
OCORRÊNCIAS SINGULARES DE MICROBIALITOS NO PERMIANO DA
BACIA DO PARANÁ

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

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Lucas Veríssimo Warren (orientador)

Prof. Dra. Rosemarie Rohn

Prof. Dr. Luciano Alessandretti

Rio Claro, ____ de _____ de _____.

Assinatura do(a) aluno(a)

assinatura do(a) orientador(a)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, ao meu orientador Lucas V. Warren por todas as conversas, esclarecimentos e perguntas.

Agradeço à Juliana Okubo e Lucas Inglez por todo o auxílio que me prestaram ao longo deste trabalho, sendo essenciais para a conclusão do mesmo.

À minha namorada, Beatriz Picelli, por estar ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus amigos de sala e principalmente de mapeamento, Suelen e Luan, por todas as conversas e experiências juntos

À minha família, por todo o apoio que foi me dado.

À professora Rosemarie Rohn, por ceder imagens e auxiliar no desenvolvimento do trabalho.

Aos professores Anelize Bahniuk e Daniel Poiré pelas parcerias nas análises geoquímicas.

E agradeço à FAPESP, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Microbialitos são depósitos biossedimentares carbonáticos formados pela ação de microbiotas bentônicas e ocorrem sob variadas formas dependendo de seu ambiente de formação, batimetria, condições hidrodinâmicas ou mesmo da comunidade bacteriana presente. Os microbialitos do Permiano da Bacia do Paraná, especialmente aqueles descritos na Formação Irati, são ainda pouco estudados do ponto de vista de sua morfologia, geoquímica e paleoecologia. Desta forma, o presente trabalho buscou preencher esta lacuna no conhecimento geológico e caracterizar o paleoambiente em que os microbialitos de Santa Rosa de Viterbo, Membro Assistência (Formação Irati) se desenvolveram. Na área estudada foram definidas 9 fácies sedimentares distintas: i) arenito muito fino bioturbado; ii) brecha carbonática; iii) *grainstone* peloidal; iv) *boundstone* com laminação plano-paralela; v) *boundstone* pseudo-colunar; vi) *boundstone* com laminação convexa; vii) *boundstone* com laminação convexa à parabólica/turbinada; viii) marga; e ix) siltitos laminados. As variações morfológicas sugerem deposição em um ambiente marcado por mudanças importantes na energia hidráulica, taxa de sedimentação e/ou espessura da lâmina d'água. A partir da análise morfológica dos estromatólitos também foi possível identificar uma forte orientação preferencial dos mesmos na direção NE/SW, sugerindo uma paleolinha de costa com direção aproximada NW/SE. A análise de isótopos de C e O e geoquímica de elementos maiores e traço possibilitou identificar alguns padrões interessantes nos microbialitos, entre os quais: i) o *trend* de variação isotópica do C (valores crescentes da razão $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) corrobora parcialmente com o modelo deposicional aceito para a Fm. Irati; ii) o *trend* de variação isotópica do O indica diminuição da temperatura e da salinidade da água em direção ao topo; iii) as razões Ca/Mg baixas ao longo de toda a sucessão sugerem que ocorreu, ao menos, dolomitização parcial nos carbonatos durante a diagênese; iv) as razões Mn/Sr e Fe/Sr se enquadram em limites definidos na literatura indicando que não há alteração pós-deposicional dos valores originais. Esta afirmativa é corroborada pelos dados de razões Eu/Eu* que não sugerem alteração significativa por fluidos hidrotermais; v) presença de pirita juntamente com uma anomalia positiva de As e aumento de Fe para o topo da sucessão indica espessamento da lâmina d'água e ambiente progressivamente mais redutor. As razões Ce/Ce* também indicam fundo pouco oxidado ou anóxico; e vi) razões Rb/Sr relativamente elevadas no topo da sucessão correspondem ao período de maior aporte de terrígenos na bacia.

Palavras chave: Microbialitos. Geoquímica. Paleoambiente.

ABSTRACT

Microbialites are carbonate biosedimentary deposits formed by the action of benthic microbiots and occur in various forms depending on their formation environment, bathymetry, hydrodynamic conditions or even the present bacterial community. The Permian microbialites of the Paraná Basin, especially those described in the Irati Formation, are still poorly studied from the point of view of its morphology, geochemistry and paleoecology. Thus, the present work sought to fill this gap in geological knowledge and to characterize the paleoenvironment in which Santa Rosa de Viterbo microbialites, Assistência Member (Irati Formation), developed. In the studied area, 9 distinct sedimentary facies were described: i) very fine bioturbated sandstone; ii) carbonate breccia; iii) peloidal grainstone; iv) boundstone with plane-parallel lamination; v) pseudo-columnar boundstone; vi) boundstone with convex lamination; vii) boundstone with convex to parabolic lamination; viii) marl; and ix) laminated siltstones. Morphological variations suggest deposition in an environment marked by significant changes in hydraulic energy, sedimentation rate and/or water depth. From the morphological analysis of the stromatolites it was also possible to identify a strong preferential orientation in the NE/SW direction, suggesting an approximate NW/SE paleo-coastline. The analysis of isotopes of C and O and geochemistry of larger and trace elements made it possible to identify some interesting patterns in microbialites, including: i) the trend of isotopic variation of C (increasing $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio) partially corroborates the accepted depositional model for Fm. Irati; ii) the isotopic variation trend of O indicates a decrease in water temperature and salinity towards the top; iii) Low Ca/Mg ratios throughout the succession suggest that at least partial carbonate dolomitization occurred during diagenesis; iv) Mn/Sr and Fe/Sr ratios are inside the limits defined in the literature, indicating that there is no post-depositional alteration from the original values. This statement is corroborated by data from Eu/Eu* ratios that suggests absence of significant alteration by hydrothermal fluids; v) the presence of pyrite, along with a positive As anomaly and increase of Fe towards the top of the succession indicates a great increase in water depth and a progressively more reducing environment. Ce/Ce* ratios also indicate low oxidized or anoxic bottom; and vi) relatively high Rb/Sr ratios at the top of the succession correspond to the period of greatest input of terrigens in the basin.

Keywords: Microbialites. Geochemistry. Paleoenvironment.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	7
2. OBJETIVOS	10
3. MATERIAIS E MÉTODOS	10
4. GEOLOGIA REGIONAL	14
4.1. Bacia do Paraná.....	14
4.2. Aspectos geológicos da Formação Irati.....	15
4.2.1. Considerações gerais	15
4.2.2. Subdivisões.....	16
4.2.3. Contatos com as unidades litoestratigráficas verticalmente contíguas.....	17
4.2.4. Ambiente de deposição	17
5. MICROBIALITOS.....	18
5.1. Formação de depósitos biosedimentares (microbialitos)	20
5.2. Principais morfotipos de microbialitos.....	21
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
6.1. Descrição e interpretação das fácies.....	24
6.2. Considerações paleoambientais: energia do sistema, taxa de sedimentação e espessura da lâmina d'água	32
6.3. Aferição do sinal isotópico original e alteração pós-deposicional.	35
6.4. Avaliação do sinal isotópico de C e O e geoquímica de elementos traços.....	40
6.5. Espécies minerais e geoquímica de elementos maiores	46
7. CONCLUSÕES.....	48
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
ANEXOS.....	58
ANEXO A – Tabela de valores de isótopos de C e O.....	59
ANEXO B – Tabelas de valores de elementos maiores, menores e traços	60
ANEXO C - Tabela de valores de medidas de direção do alongamento preferencial dos estromatólitos	63
ANEXO D – Tabela de valores de ETRs normalizados pelo PAAS	64

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Microbialitos são depósitos biossedimentares que se formam como resultado da atividade de comunidades microbianas bentônicas (CMBs), aprisionando e acumulando sedimento detrítico e formando condições apropriadas para a precipitação mineral (BURNE & MOORE, 1987). Um requisito primordial para a formação dos microbialitos é a colonização de um substrato por uma comunidade bentônica fundadora, formada geralmente por cianobactérias, arqueias e bactérias redutoras de sulfato. Após a colonização da superfície, a comunidade continua a se estabilizar no substrato através da produção de EPS (*Extracellular Polymeric Substance* ou Substância Polimérica Extracelular) ou biofilme (REID *et al.*, 2000). A macroestrutura dos microbialitos é resultado, portanto, do desenvolvimento de comunidades formadoras em um determinado ambiente, no qual aspectos como energia e batimetria do meio (entre outros) determinam o morfotipo da bioconstrução (e.g. colunar, dômico, estratiforme, entre outros, ver HOFMANN, 1973).

Estromatólitos e outros tipos de microbialitos (eg. trombólitos e estruturas sedimentares induzidas por atividade microbiana, MISS) ocorrem em diversos níveis do Grupo Passa Dois, unidade permiana da Bacia do Paraná (MEGLHIORATTI, 2006). Tais ocorrências incluem, na Formação Irati, o campo de estromatólitos gigantes de Santa Rosa de Viterbo (Figura 1), no nordeste do Estado de São Paulo (RICARDI-BRANCO *et al.*, 2006), e estromatólitos silicificados nas regiões de Goiás e Mato Grosso (FAIRCHILD *et al.*, 1985).

A Formação Irati é a unidade basal do Grupo Passa Dois da Bacia do Paraná (SCHNEIDER *et al.*, 1974) e abrange uma área de aproximadamente 1.000.000km², ocupando no Brasil, parte dos estados de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo e Rio Grande do Sul (SCHNEIDER *et al.*, 1974; HACHIRO, 1996). Tal unidade subdivide-se em dois membros (SCHNEIDER *et al.*, 1974), Taquaral (inferior) e Assistência (superior) e é classicamente caracterizada por uma sucessão de siltitos e argilitos cinza-escuros a pretos, folhelhos pretos (betuminosos ou não), intercalados com rochas carbonáticas (dolomíticas ou calcárias) e finas lentes de sílex nodular (HACHIRO, 1991). O sistema deposicional da Formação Irati é usualmente descrito como um ambiente marinho restrito, progressivamente mais salino em direção

ao topo, caracterizando importantes eventos de anoxia na Bacia do Paraná (HACHIRO, 1996; RICARDI-BRANCO *et al.*, 2006).

Os estromatólitos são considerados organismos que somente se proliferam em locais nos quais o ambiente é nocivo a outras formas de vida ou em nichos abandonados devido à alguma crise biótica (FISCHER & ARTHUR, 1977). Devido à essa característica, a presença de microbialitos no Membro Assistência (ver Tabela 1) sugere um ambiente ecologicamente estressante, que impossibilitou a ocupação de nichos bentônicos por consumidores primários, os quais poderiam por ventura preda as esteiras microbiais.

Os microbialitos do Permiano da Bacia do Paraná ainda são muito pouco estudados do ponto de vista de sua geoquímica e paleoecologia. Ainda que exista uma bibliografia quanto as características macroscópicas gerais dos estromatólitos de Santa Rosa de Viterbo (FAIRCHILD *et al.*, 1985; RICARDI-BRANCO *et al.*, 2006, ROHN *et al.*, 2015; CALLEFO *et al.*, 2018), inexistem estudos focados na análise geoquímica isotópica e elementar destas bioconstruções.

Deste modo, pretendeu-se neste Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) realizar um estudo integrado (*multi-proxy*) envolvendo a análise morfológica, geoquímica e paleontológica destes depósitos, buscando definir com maior precisão as características paleoambientais vigentes durante a formação dos microbialitos. Como resultado dessa abordagem buscou-se identificar variações paleoambientais importantes, tais como: i) modificações nas taxas de soterramento de matéria orgânica, ii) variações no ciclo do carbono e na atividade fotossintetizante, e iii) oscilações na temperatura, salinidade e profundidade da água em que se depositaram os microbialitos.

Além de importantes inferências paleoambientais, ressalta-se a importância do estudo de microbialitos para a Geologia do Petróleo (WILSON, 1975), devido à sua capacidade de constituir reservatórios de hidrocarbonetos pela presença de porosidades primárias e secundárias. Nestes termos, este TCC também se insere na linha de pesquisa que busca análogos ambientais e deposicionais para a formação de reservas importantes de petróleo e gás em microbialitos, à exemplo das reservas petrolíferas do Pré-Sal brasileiro.

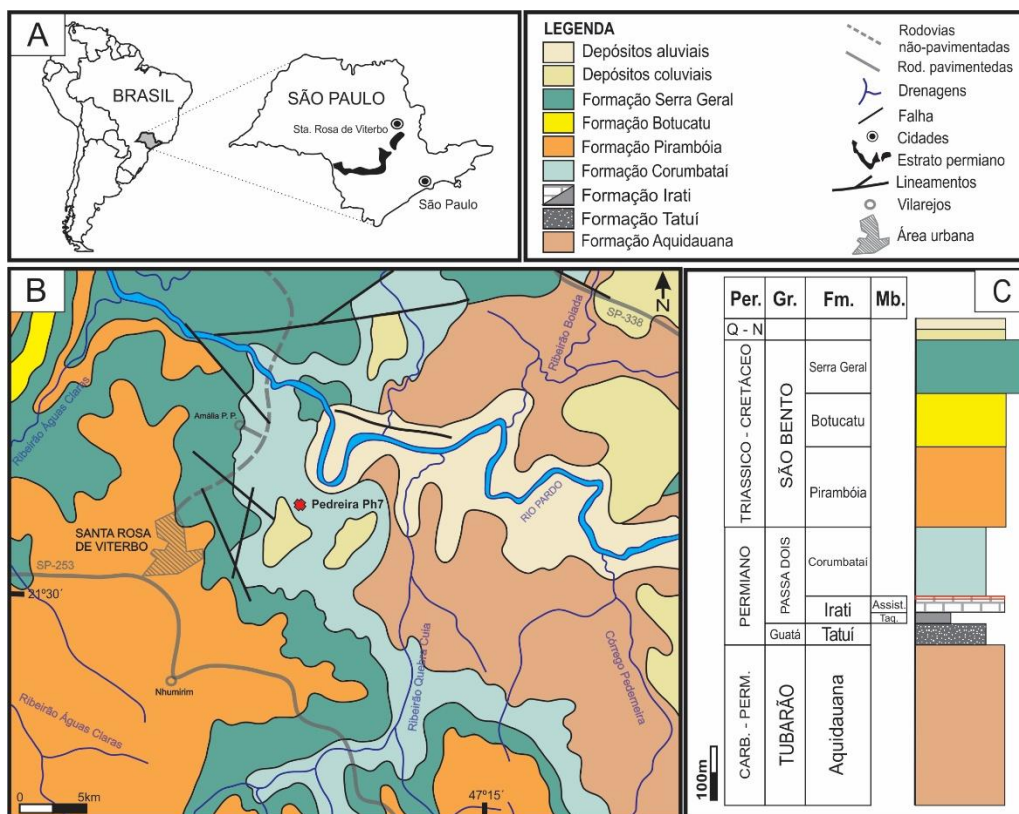


Figura 1: A – Localização da cidade de Santa Rosa de Viterbo no Estado de São Paulo; B - Mapa geológico regional (Modificado de IPT, 1981) e localização da pedreira Ph7; C – Seção colunar esquemática destacando a posição estratigráfica da ocorrência em estudo (espessuras estimadas com base em SCHNEIDER *et al.*, 1974).

Tabela 1: Ocorrências de microbialitos na Formação Irati (com base em RICARDI-BRANCO *et al.*, 2006, CALÇA, 2008 e ANJOS, 2008).

Ponto	Localidade	Estado	Coordenadas	Unidade Litoestratigráfica	Descrição da ocorrência	Descrição da Localização	Litologia
1	Paraisolândia	SP	UTM (WGS84) 23K 0221267/7505392	Formação Irati, Mb. Assistência.	Microfósseis ocorrem como massas volumosas e densas de microorganismos fotossintetizantes bentônicos preservados <i>in situ</i> , capazes de formar esteiras microbianas e construir pequenos estromatólitos.	Afloramento à margem do córrego Ribeirão Paraíso, próximo à usina abandonada Dedina de Açúcar.	Nível composto por folhelhos escuros, carbonato e sílex, comumente em camadas convolutas.
2	Fartura	SP	UTM (WGS84) 22K 670942/9936452	Formação Irati, Mb. Assistência.	“	Pedreira localizada a aproximadamente 2km a leste da Rodovia Tomas Magalhães (SP 287).	“
3	Fartura	SP	UTM (WGS84) 22K 659601/7379464	Formação Irati, Mb. Assistência.	“	Pequeno corte de estrada à cerca de 1km da Rodovia Tomas Magalhães (SP 287).	“
4	Taguai	SP	UTM (WGS84) 22K 649149/7399109	Formação Irati Mb. Assistência	“	Afloramento em corte de estrada, a norte da Rodovia Alfredo de Oliveira Carvalho (SP 249).	“
5	Sta. Rosa do Viterbo	SP	21°9'03"S – 47°32'11"W	Formação Irati, Mb. Assistência.	Ocorrem grandes estruturas estromatolíticas com mais de 3 metros de altura e forma de domos.	À aproximadamente 5 km da cidade, na pedreira PH7.	Camada Bairrinho, constituída por um banco de carbonatos dolomíticos com 3 metros de espessura em média.
6	Alto Garças	MT	/	Formação Irati, Mb. Assistência.	Estromatólitos pseudo-cilíndricos e levemente ramificados, com colunas de 1 a 4cm de comprimento.	Pedreiras Ruaro	Nível de estromatólitos intercalado entre camadas de folhelhos negros e dololitos cinza claros.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal do presente trabalho foi a reconstituição paleoambiental do ambiente de formação dos estromatólitos do campo de Santa Rosa de Viterbo, tendo como base a descrição macro e microscópica destas bioconstruções, a descrição das fácies sedimentares associadas e a caracterização geoquímica isotópica (C e O) e elementar dos depósitos microbiais carbonáticos. A integração destas técnicas buscou definir a evolução das condições hidrodinâmicas e geoquímicas do corpo d'água em que os microbialitos se formaram, envolvendo variações de energia, batimetria, oxigenação e temperatura. Deste modo, para atingir o objetivo principal deste projeto, os seguintes objetivos secundários foram propostos:

- Estabelecer inferências e interpretações paleoecológicas baseadas na análise morfológica das macro e microfácies microbiais, bem como a partir dos dados geoquímicos obtidos;
- Interpretação paleoambiental do sistema deposicional dos níveis estratigráficos detentores de fácies microbiais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os principais métodos que foram utilizados para o desenvolvimento do presente TCC buscaram viabilizar a caracterização morfológica, geoquímica e isotópica (C e O) dos microbialitos de Santa Rosa de Viterbo, almejando estabelecer a interpretação paleoambiental detalhada da unidade portadora destes depósitos. Desse modo, para a composição desse trabalho utilizou-se os seguintes métodos:

Leitura e análise crítica de bibliografia

A pesquisa bibliográfica foi realizada em duas etapas, compreendendo o levantamento da literatura referente aos temas de interesse e a leitura crítica da mesma. Foi dada especial atenção aos estudos focados em aspectos estratigráficos e sedimentológicos da Formação Irati, descrição e classificação de fácies e microfácies microbiais e carbonáticas, descrição morfológica de microbialitos e estudos voltados à interpretação dos dados geoquímicos elementares e de isótopos de carbono e oxigênio e aplicabilidade dos mesmos para análises paleoambientais em rochas carbonáticas, especialmente os microbialitos.

Análise de mapas, fotografias aéreas e imagens de sensores remotos

No intuito de identificar os melhores afloramentos, rotas de acesso e auxiliar na delimitação das unidades litológicas, foram utilizadas cartas plani-altimétricas e produtos de sensoriamento remoto, como por exemplo imagens *Landsat*, SRTM e àquelas disponíveis no *software* livre *Google Earth®*, além do reconhecimento das principais exposições das camadas contendo microbialitos.

Trabalho de campo

A etapa de trabalho de campo teve duração de quatro dias e contemplou a coleta de dados referentes aos microbialitos *in loco*, bem como a caracterização morfológica dos mesmos e descrição de fácies e associações de fácies sedimentares. Foi também realizado o registro fotográfico dos diferentes litotipos e feições sedimentares e também o georreferenciamento por meio de GPS de cada ocorrência analisada. Nessa etapa também foi realizada a coleta de amostras para posterior confecção de seções polidas e lâminas petrográficas, bem como para as análises geoquímicas pretendidas.

Aquisição de seções colunares e análise de fácies sedimentares

Fácies sedimentar é compreendida como um corpo de rocha individual caracterizado por seus atributos físicos, não confinado a uma posição estratigráfica e definido a partir de critérios descritivos (MIALL 1996). As fácies sedimentares foram inicialmente descritas macroscopicamente em campo, priorizando a identificação de características diagnósticas, como geometria do depósito, estruturas, organização interna, mineralogia e textura dos grãos. Para esta etapa, foi empregada a nomenclatura de fácies proposta por Miall (1996), na qual são utilizadas siglas compostas por uma, duas ou três letras, sendo a primeira maiúscula, referente à litologia do depósito, e a segunda (e terceira, quando houver) relacionada à estrutura sedimentar presente. Para a interpretação paleoambiental, fácies geneticamente relacionadas foram agrupadas como associações de fácies. Os dados obtidos em campo foram então organizados e representados através de: i) documentação fotográfica para cada fácies identificada; ii) confecção de esquemas e fotomosaicos de afloramentos; iii) montagem de seção colunar vertical em escala de semi-detalhe (1:20).

Descrição macroscópica e microscópica dos microbialitos

A descrição macroscópica e a petrografia das lâminas delgadas de rochas carbonáticas se baseou nos protocolos de Dunham (1962), Embry & Klovan (1971) e Demicco & Hardie (1994). Esta foi realizada a partir de seções polidas analisadas em microscópio binocular petrográfico modelo Zeiss Axio Imager A.2 e lupa binocular modelo Zeiss SteREO Discovery V.12 do laboratório de microscopia do Centro de Geociências Aplicadas ao Petróleo – UNESPetro, UNESP campus Rio Claro. A descrição macroscópica das fácies microbiais foi realizada principalmente em campo e se baseou nas classificações de Buick *et al.* (1981), Riding (2000) e na recente proposta de Fairchild & Sanchez (2015).

Análise de isótopos de Carbono e Oxigênio

As amostras foram escolhidas em campo a partir de avaliação visual, buscando porções não alteradas ou fraturadas. O teste *in loco* para identificação de calcita e dolomita foi realizado a partir da pulverização da amostra, aquecimento e ataque com ácido clorídrico (HCL 10%). Todos os exemplares coletados foram posicionados estratigraficamente. Após a etapa de seleção das áreas de amostragem, foi realizada em laboratório a extração de pequenas porções de amostras pulverizadas de rochas com broca milimétrica diamantada, que foram então acondicionadas em recipientes herméticos do tipo *eppendorff*. As análises de isótopos de C e O foram realizadas no LAMIR - Laboratório de Análise de Minerais e Rochas, da Universidade Federal do Paraná em Curitiba.

Segundo procedimento usual para a análise isotópica de elementos leves, inicialmente se conduziu a extração do gás CO₂ de amostras pulverizadas a partir da reação com ácido fosfórico 100% à temperatura constante de 25°C durante 24 ou 72 horas, dependendo da razão entre material calcítico e dolomítico. Após a extração do gás, este foi purificado criogenicamente a partir de uso de armadilha química de nitrogênio líquido e álcool, a fim de se retirar a água gerada durante a reação do carbonato e o ácido. A amostra de gás foi então analisada em espectrômetro de massa SIRA II de dupla admissão e coletor triplo calibrado segundo padrões internacionais e a partir da referência interna do laboratório (padrões internacionais NBS19, IAEA-CO-1, IAEA-CO-8, IAEA-CO-9, NBS18). Os resultados foram aqui apresentados na notação “*per mil*”, referentes ao padrão VPDB (Viena – “*Pee Dee Belemnite*”).

Análise geoquímica mineral e elementar (elementos maiores e traço)

A caracterização mineral das amostras foi realizada por difratometria de raios X no Centro de Investigaciones Geológicas, Universidade de La Plata, Argentina. As amostras foram analisadas pelo método do pó, em um difratômetro modelo X'Pert PRO com ânodo de Cu ($k\alpha=1.5403 \text{ \AA}$) que operou a 40 mA e 40 kV.

Os teores de elementos maiores foram determinados de acordo com análise química semiquantitativa total por espectrometria de fluorescência de raios X. A análise foi realizada pelo espectrômetro PANalytical MiniPal4, no LAMIR - Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), da Universidade Federal do Paraná em Curitiba. Os resultados são exibidos na forma de óxidos e normalizados para 100%.

Os teores de elementos traços e terras raras foram determinados no Centro de Investigaciones Geológicas, Universidade de La Plata, na Argentina, via ICP-MS, utilizando um equipamento Perkin Elmer, modelo NexIon 300X. Sobre cerca de 50mg da amostra foi dissolvida a fração carbonática adicionando 5ml de HNO₃ a 25%, sendo posteriormente aquecida em uma placa de aquecimento a 30°C por meia hora. Conforme exigido para a medição por ICP-MS, para obter uma solução de HNO₃ a 1%, foram adicionados 0,5ml do mesmo, levando a um volume final de 50ml. A amostra resultante foi enviada para o espectrômetro. Além das características elementares e as implicações destas para a interpretação deposicional e paleoambiental dos minerais carbonáticos, a análise geoquímica de elementos maiores (em especial Mg, Mn, Fe e Ca) e traços (Sr e Rb), visou determinar principalmente as razões entre Mn/Sr e Fe/Sr para aferir o grau de alteração diagenética e intempérica dos carbonatos amostrados. Este procedimento é fundamental, já que alterações de cunho pós-deposicional poderiam alterar os valores iniciais de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. A avaliação das razões entre Mn/Sr e Fe/Sr se baseou no comportamento dos elementos, já que durante condições de intemperismo o Sr e o Na são mais facilmente expelidos de carbonatos, ao passo que o Fe e o Mn são incorporados (BRAND & VEIZER 1980).

Os dados de ETRs foram normalizados para o *Post-Archean Australian Shale* (PAAS) de Taylor & McLennan (1985). A normalização é uma prática comum, pois remove as variações naturais nas concentrações absolutas de ETRs e permite uma comparação com a composição de ETRs da crosta superior, para a qual o folhelho é considerado um indicador (*proxy*, TOSTEVIN *et al.*, 2016).

4. GEOLOGIA REGIONAL

4.1. Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná está localizada no Centro-Leste da América do Sul e cobre uma área aproximada de 1.600.000 km², abrangendo o Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai (onde é chamada de Chaco-Paraná). No Brasil, a bacia ocupa a maior parte dos estados de São Paulo, Paraná e Santa Catarina e Rio Grande do Sul, além de partes das regiões sudoeste de Minas Gerais, sul de Goiás, sudeste do Mato Grosso do Sul e extremo sul do Mato Grosso (Figura 2). No total, a área ocupada em território brasileiro atinge 1.300.000 km², segundo Zalán *et al.* (1990), Milani & Thomaz Filho (2000) e Milani (2004).

A bacia pode ser classificada como uma sinéclise, ou seja, uma bacia intracratônica de forma ovalada, de grandes extensões e pequenas espessuras, com camadas apresentando mergulho reduzido para sua porção central. Seu contorno atual é definido por limites erosivos relacionados em grande parte, à história geotectônica meso-cenozoica do continente sulamericano. Possui eixo maior NNE-SSW, com uma espessura máxima em torno dos 7 mil metros nas proximidades de seu depocentro na atual calha do Rio Paraná (MILANI *et al.*, 2007).



Figura 2: Localização da Bacia do Paraná na América do Sul segundo Milani & Thomaz Filho (2000) e Milani (2004).

A abrangência temporal da bacia é representada por sucessões sedimentares e vulcânicas das eras Paleozoica, Mesozoica e Cenozoica. Milani (1997) reconheceu nesse registro estratigráfico seis Supersequências, cada uma delas materializando intervalos

temporais com algumas dezenas de milhões de anos de duração delimitados por superfícies de discordância de caráter regional. São elas: Supersequência Rio Ivaí (Neordoviciano-Eosiluriano), Supersequência Paraná (Devoniano), Supersequência Gondwana I (Neocarbonífero-Neopermiano, particularmente importante por conter a Formação Irati, foco deste trabalho), Supersequência Gondwana II (Meso e Neotriássico), Supersequência Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo), e Supersequência Bauru (Cretáceo).

4.2. Aspectos geológicos da Formação Irati

4.2.1. Considerações gerais

A Formação Irati é a unidade basal do Grupo Passa Dois da Bacia do Paraná (SCHNEIDER *et al.* 1974). A unidade abrange uma área de aproximadamente 1.000.000km², ocupando, no Brasil, porções dos estados de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo e Rio Grande do Sul (SCHNEIDER *et al.*, 1974; HACHIRO, 1996). Fora dos limites nacionais, a Fm. Irati ocorre na Bacia do Chaco-Paraná, nos territórios da Argentina, Uruguai e Paraguai (HACHIRO, 1996).

Segundo Hachiro (1996), os afloramentos mais representativos da Fm. Irati são encontrados entre o sudeste do Mato Grosso e sul de Goiás na borda norte/nordeste da Bacia do Paraná, enquanto que suas exposições orientais e meridionais se dispõem em uma faixa descontínua e estreita na forma de um “S”, que parte do município de Santa Rosa de Viterbo (SP) e se estende em direção ao sul do Brasil, atingindo inclusive o território uruguaio.

A Formação Irati subdivide-se em dois membros (SCHNEIDER *et al.*, 1974): Taquaral (inferior) e Assistência (superior) e é classicamente caracterizada por uma sucessão de siltitos e argilitos cinza-escuros a pretos, folhelhos pretos (betuminosos ou não), intercalados com rochas carbonáticas (dolomíticas ou calcíticas) e finas lentes de sílex nodular (HACHIRO, 1991). Destaca-se a presença de mesossaurídeos, répteis que também são encontrados na Formação Whitehill, da Bacia do Karoo, na África do Sul, além da Formação Huab, da Bacia do Huab, Namíbia (FAURE & COLE, 1999). Tal correlação foi utilizada como um dos primeiros e principais argumentos paleontológicos a favor da Teoria da Deriva Continental (DU TOIT, 1937). A Bacia Huab na Namíbia é caracterizada por depósitos mistos carbonáticos-siliciclásticos (HOLZFÖRSTER *et al.*, 2000) e pode ser considerada a extensão ocidental da Bacia do Paraná na África, a partir

da região de Torres (STOLLHOFEN *et al.*, 2000). Devido à estas similaridades, as reconstituições paleogeográficas mais aceitas (FAURE & COLE, 1999) representam o “mar Irati” como um enorme corpo d’água isolado, sem comunicação com o oceano, mas abrangendo porções internas do paleocontinente Gondwana (atuais continentes sul-americano e africano).

Recentemente, Santos *et al.* (2006), com base no método de datação U-Pb SHRIMP em zircões presentes em cinzas vulcânicas em ocorrências no município de São Mateus do Sul, PR, obtiveram idade de $278,4 \pm 2,2$ Ma para a Formação Irati, posicionando-a na Idade Kunguriana (Época Cisuraliana, Permiano).

4.2.2. Subdivisões

O Membro Taquaral tem ocorrência generalizada na Bacia do Paraná e é composto por folhelhos siltosos cinza-escuros, pouco carbonosos e não-betuminosos, com espessura variando de 5 a 10m nas porções marginais a até 30m nas porções centrais da bacia (SCHNEIDER *et al.*, 1974; HACHIRO, 1996). Sua porção basal é essencialmente terrígena, com raríssimas e localizadas intercalações de rochas carbonáticas entre folhelhos siltosos. A única estrutura sedimentar observada em tal unidade é a laminação plano-paralela em siltitos e planos de fissibilidade em folhelhos (SCHNEIDER *et al.*, 1974; HACHIRO, 1991).

Hachiro (1991) descreve o Membro Assistência como constituído de folhelhos pretos, betuminosos, argilitos cinza-escuros e rochas carbonáticas, geralmente dolomíticas. As rochas carbonáticas podem apresentar-se bastante silicificadas, ocorrendo inclusive associadas à nódulos de sílex (informalmente chamados de “bonecas”) característicos da unidade no Estado de São Paulo. Ainda segundo Hachiro, há um maior desenvolvimento dos leitos carbonáticos do Mb. Assistência da região norte do Paraná em direção a São Paulo, enquanto que as intercalações de folhelhos betuminosos se tornam menos espessas e com menor teor de matéria orgânica. A principal estrutura sedimentar encontrada nas camadas de folhelho são os planos de fissibilidade, ao passo que nos carbonatos localmente se observam marcas onduladas, laminação cruzada e convoluta, oólitos, brechas e laminação microbial (SCHNEIDER *et al.*, 1974). À exemplo do Membro Taquaral, o Membro Assistência também ocorre de forma generalizada na Bacia do Paraná, com espessuras variando entre 15 e 40m (SCHNEIDER *et al.*, 1974).

4.2.3. Contatos com as unidades litoestratigráficas verticalmente contíguas

No sul do Brasil, o contato inferior da Fm. Irati é estabelecido entre o Membro Taquaral e a Formação Palermo, caracterizado como concordante (SCHNEIDER *et al.*, 1974). Entretanto, no Estado de São Paulo, o Mb. Taquaral faz contato com a Formação Tatuí, sendo o mesmo marcado por uma superfície transgressiva (ARAÚJO, 2001). Esta superfície ocorreria imediatamente acima de camadas conglomeráticas denominadas de Camada Ibicatu, encontrada na margem E-NE de São Paulo, marcando uma importante discordância regional (HACHIRO, 1996).

O Membro Assistência apresenta contato superior com a Fm. Serra Alta nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, e com a Fm. Corumbataí em São Paulo, Goiás e Mato Grosso, sendo geralmente classificados como concordantes em todos os casos descritos (SCHNEIDER *et al.*, 1974). Porém, segundo Warren *et al.* (2015), o contato superior da Fm. Irati é localmente delimitado por uma desconformidade erosiva (diastema), marcada pela mudança drástica de fácies predominantemente carbonáticas para depósitos arenosos basais da Fm. Serra Alta.

O contato entre os Membros Taquaral e Assistência é concordante (SCHNEIDER *et al.*, 1974) e segundo Hachiro (1996), é marcado pelo aparecimento dos folhelhos betuminosos do Mb. Assistência, sendo também definido pelo aparecimento das primeiras camadas de carbonatos mais espessas.

4.2.4. Ambiente de deposição

O ambiente de deposição da Formação Irati é geralmente descrito como um ambiente com condições de mar restrito, progressivamente mais salino em direção ao topo, caracterizando importante evento de anoxia na Bacia do Paraná (HACHIRO, 1996; RICARDI-BRANCO *et al.*, 2006). As características litológicas e sedimentares do Membro Taquaral indicam deposição em ambiente de águas calmas, abaixo do nível de base de ondas de tempestade (SCHNEIDER *et al.*, 1974). A ocorrência de rochas siliciclásticas e carbonáticas alternadas no Membro Assistência representa uma situação particular. A produção e a acumulação carbonática são fortemente controladas pelo ambiente, possuindo condições extremamente específicas para a sedimentação. Segundo a hipótese mais aceita quanto ao ambiente deposicional (AMARAL, 1967, 1971; HACHIRO 1996), a alternância de carbonatos e folhelhos deve refletir oscilações

climáticas – ora condições secas, ora mais úmidas. Neste modelo, as fases mais chuvosas e úmidas possivelmente proporcionavam um aporte maior de sedimentos e nutrientes à bacia, gerando uma proliferação de fitoplâncton. No início das fases mais secas, modificações químicas na água e diminuição da chegada de nutrientes teriam causado a mortalidade em massa do fitoplâncton acumulando, portanto, matéria orgânica no fundo anóxico da bacia devido à restrição do corpo d'água e à estratificação pela salinidade. Devido ao clima mais seco e à água salina também se formaram colônias de cianobactérias que geraram estromatólitos e outros microbialitos, a exemplo daqueles encontrados no município de Santa Rosa de Viterbo, no Estado de São Paulo (FAIRCHILD *et al.*, 1985; RICARDI-BRANCO *et al.*, 2006; ROHN *et al.*, 2015). Localmente, acumulações de evaporitos também eram geradas devido à restrição e alta salinidade da bacia, corroborando também para a interpretação de deposição em um ambiente árido (SCHNEIDER *et al.*, 1974).

5. MICROBIALITOS

Microbialitos são depósitos biossedimentares que se formam como resultado da atividade de comunidades microbianas bentônicas (CMBs), aprisionando e acumulando sedimento detrítico e formando condições apropriadas para a precipitação mineral (BURNE & MOORE, 1987).

Autores como Riding (2000) e Dupraz *et al.* (2006) consideram a formação de microbialitos um processo biologicamente mediado e dependente do ambiente já que a litificação precoce é essencial para a acreção e a preservação dessas estruturas.

Tipicamente, microbialitos e esteiras microbianas apresentam uma estruturação interna que pode ser dividida em três zonas distintas (SCHOPF, 1992, Figura 3):

- 1) Superfície de crescimento (*growth surface*): representa a camada mais superior da esteira. Esta camada é formada principalmente por cianobactérias, que produzem oxigênio através da fotossíntese, e por outras bactérias estritamente aeróbicas. Possuem várias formas, sendo as mais comuns: coccoidal, elipsoidal, filamentosa e espiralada. O oxigênio produzido na esteira é utilizado pelas bactérias aeróbicas e o oxigênio restante é liberado na atmosfera (MARGULIS *et al.*, 1981; SCHOPF, 1992).
- 2) Sub-esteira ou zona intermediária (*undermat*): corresponde a uma fina camada localizada logo abaixo da superfície de crescimento. Organismos taxonômica e

metabolicamente distintos estão presentes nesta camada, como bactérias com metabolismo fotossintético não-aeróbico e aeróbios facultativos. É nesta zona que ocorre a litificação precoce dos microbialitos. O oxigênio na zona intermediária é bastante restrito, e é consumido em sua totalidade pelos raros microorganismos aeróbicos lá existentes (SCHOPF, 2001).

- 3) Zona anóxica (*oxygen-depleted zone*): corresponde a toda porção abaixo da sub-esteira, sendo caracterizada, pela ausência de oxigênio. Esta zona é, portanto, dominada por bactérias anaeróbicas, arqueias e protoarqueias especialmente aquelas com metabolismo metanogênico, ou seja, organismos quimiotróficos que reduzem sulfato e produzem metano, o que imprime no registro geológico carbonático um sinal isotópico (MARGULIS *et al.*, 1981; GROTZINGER & KNOLL, 1999; SCHOPF, 2001).

Tendo em vista que essa estruturação tripartite reflete, de modo geral, o hábito fototático da comunidade microbiana, podem ser feitas duas generalizações importantes para a interpretação destes depósitos no registro geológico: em primeiro lugar, infere-se que a rocha portadora se formou dentro da zona fótica, em ambientes de profundidade inferior a 200m. Em segundo lugar, como as laminações estromatolíticas convexas são originalmente voltadas para cima, elas auxiliam na identificação de topos e bases de depósitos, estejam eles perturbados ou não (SCHOPF, 1992).

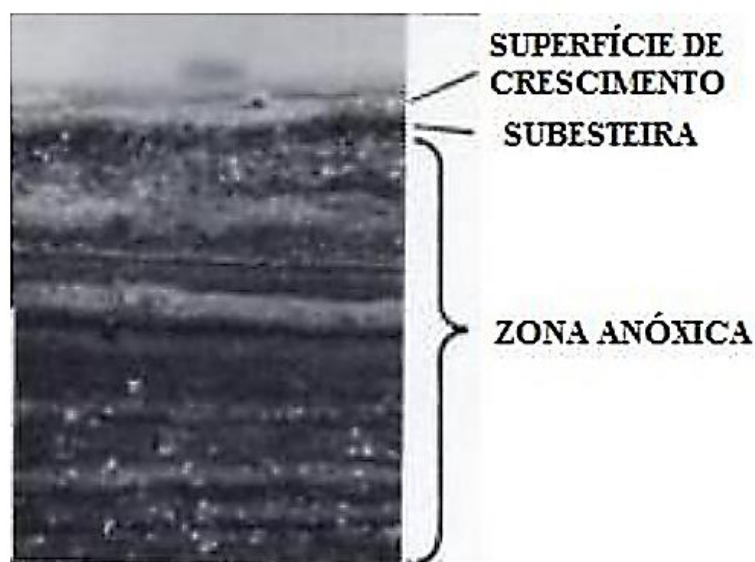


Figura 3: Estruturação de microbialitos de Laguna Mormona Figueroa, Baja California, México. As lâminas totalizam 2cm de espessura (Extraído de BADARÓ, 2013).

5.1. Formação de depósitos biosedimentares (microbialitos)

Um requisito primordial para a formação dos microbialitos é a colonização de um substrato por uma comunidade bentônica fundadora, formada geralmente por bactérias ou cianobactérias. Após a colonização da superfície, a comunidade continua a se estabilizar no substrato através da produção de EPS (Substância Extracelular Polimérica) ou biofilme (REID *et al.* 2000). EPS ou biofilme são estruturas polissacarídicas complexas que contém enzimas, lipídios, DNA extracelular, proteínas e ácidos nucleicos. São estruturas adesivas que, junto das comunidades bacterianas, formam a esteira microbiana (DUPRAZ *et al.* 2009). O EPS possui diversas funções dentro da esteira microbiana, tais como transporte e reserva de nutrientes em períodos de escassez, coesão e proteção contra raios UV (DUPRAZ *et al.* 2009).

A incorporação de material mineral junto à matéria orgânica das CMBs (Comunidades Microbianas Bentônicas) é essencial para a preservação dos microbialitos no registro geológico e pode ocorrer por diversos processos, inclusive pela incorporação superficial de material particulado pela superfície pegajosa do EPS (*binding*), até mesmo em superfícies íngremes (FAIRCHILD, 2015).

Através da mucilagem, as cianobactérias são capazes de deslizar em direção à fonte de luz ou afastar-se dela para proteção; essa movimentação é chamada de movimento fototático. O movimento fototático é o principal responsável pelo aprisionamento (*trapping*) de sedimento, outro processo de incorporação de matéria mineral à esteira. Se o sedimento recobre a esteira microbiana e bloqueia a luz, as cianobactérias podem migrar através do sedimento para colonizar acima dessa camada. Se as cianobactérias não conseguem transpassar a camada de sedimento, a colônia morre soterrada, podendo o sedimento ser novamente colonizado por novas cianobactérias. Com a migração e a propagação da nova camada de sedimento pelas cianobactérias da superfície de crescimento, o sedimento fica então aprisionado e os microorganismos que habitam a zona intermediária colonizam a camada recém-disponível. Os microorganismos da zona anóxica também migram, se estabelecendo na camada antes habitada pelos microorganismos da zona intermediária (SCHOPF, 2001).

Além disso, a precipitação de minerais como calcita e dolomita no interior das esteiras é outro mecanismo que pode assegurar a preservação e litificação do microbialitos, podendo ocorrer de duas formas: mineralização inorgânica e organomineralização. A mineralização inorgânica ocorre com a precipitação sem controle

biológico, na presença ou na ausência das comunidades bentônicas, geralmente em condições específicas de temperatura, pH e saturação de CaCO_3 (DUPRAZ *et al.*, 2009). A organomineralização é a principal responsável pela litificação e posterior preservação dos microbialitos e pode ser bioinduzida e/ou bioinfluenciada. A precipitação bioinduzida ocorre quando os processos metabólicos dos microorganismos nas esteiras, tanto heterótrofos como autótrofos, aumentam a alcalinidade e/ou o grau de saturação do meio (elevada quantidade de cálcio livre), propiciando a nucleação e precipitação de grãos de minerais carbonáticos. Por exemplo, durante a fotossíntese aeróbica das cianobactérias e anaeróbica de certas bactérias, o CO_2 pode ser consumido mais rapidamente do que a difusão pode restituí-lo, o que aumenta a alcalinidade local e favorece a precipitação do carbonato. A redução contínua de sulfato por bactérias anaeróbicas (dia e noite, ao contrário da fotossíntese) também pode proporcionar efeito semelhante (DUPRAZ *et al.*, 2009; SPADAFORA *et al.*, 2010; FAIRCHILD, 2015).

Quando bioinfluenciada, a organomineralização é resultado de uma precipitação independente da presença de microorganismos vivos no local, dependendo apenas da presença de matéria orgânica degradada. Esta oferece, passivamente, sítios para a nucleação de cristais formados por processos abióticos (DUPRAZ *et al.*, 2009; SPADAFORA *et al.*, 2010; GLUNK *et al.*, 2011; FAIRCHILD, 2015).

5.2. Principais morfotipos de microbialitos

Os microbialitos são basicamente diferenciados por suas formas macroscópica e mesoscópica (RIDING, 2000; SRIVASTAVA, 2004; RIDING, 2011). De acordo com Hofmann (1969), Hoffman (1976) e com trabalhos mais atuais (RIDING, 2011; BOSAK *et al.* 2013; FAIRCHILD, 2015), a morfologia macroscópica dos microbialitos têm origem na interação entre o ambiente e as esteiras microbianas, enquanto os fatores biológicos se manifestam predominantemente nas escalas micro e mesoscópicas. Por isso, o estudo dos microbialitos pretéritos revela informações sobre o meio em que essas estruturas se formaram, bem como sobre as comunidades responsáveis por sua construção. A morfologia macroscópica reflete os fatores ambientais atuantes durante a formação do microbialito, ao passo que as morfologias mesoscópica e microscópica indicam interações do próprio ecossistema microbiano com o meio ambiente (BOSAK *et al.*, 2013). Portanto, a forma final do microbialito e sua estrutura interna nada mais são do que reflexos dos processos sedimentares (variações hidrodinâmicas, taxa de

sedimentação, luminosidade, turbulência da água, entre outros) aos quais tal corpo foi submetido durante sua formação (FAIRCHILD, 2015).

São cinco os principais tipos de microbialitos: estromatólitos, trombólitos, oncóides, dendrólitos e leiólitos. Devido ao foco deste trabalho, decidiu-se aqui detalhar os três primeiros tipos.

- Estromatólitos

Segundo a definição de Schopf (2006), o termo estromatólito refere-se a estruturas sedimentares acrescionárias, finamente laminadas, megascópicas e calcárias, produzidas pela atividade de comunidades bentônicas de microorganismos secretores de mucilagem, principalmente procariontes fotoautotróficos.

Diferentes condições de desenvolvimento, sejam elas ambientais ou internas, resultam em estromatólitos com diferentes formas, tamanhos, laminações e microestruturas, cujo estudo detalhado desses atributos permite a sua classificação (SRIVASTAVA, 2004). São frequentemente compostos por carbonatos de cálcio e magnésio, mas alguns consistem em óxidos de ferro e manganês, sílica opalina ou chert, minerais fosfáticos, ou areia quartzosa (WALTER, 1977).

Sua zona de crescimento tende a seguir o contorno da camada subjacente, porém eventualmente a morfologia da laminação pode mudar em função de eventos que levam à interrupção de sua continuidade e/ou mudanças em seu relevo. Logan *et al.* (1964) classificou as formas de estromatólitos com base na geometria em três tipos básicos: i) estromatólitos LLH, ou domos lateralmente interligados que podem ser da forma C (domos próximos) ou forma S, (domos espaçados); ii) estromatólitos SH ou colunares e pseudocolunares; e iii) estromatólitos SS, correspondentes aos oncóides. Posteriormente, Grotzinger (1989) caracterizou as diferentes formas de estromatólitos de acordo com seu ambiente de ocorrência, sugerindo um padrão de modificação de formas em função do ambiente deposicional e condições hidrodinâmicas vigentes (Figura 4).

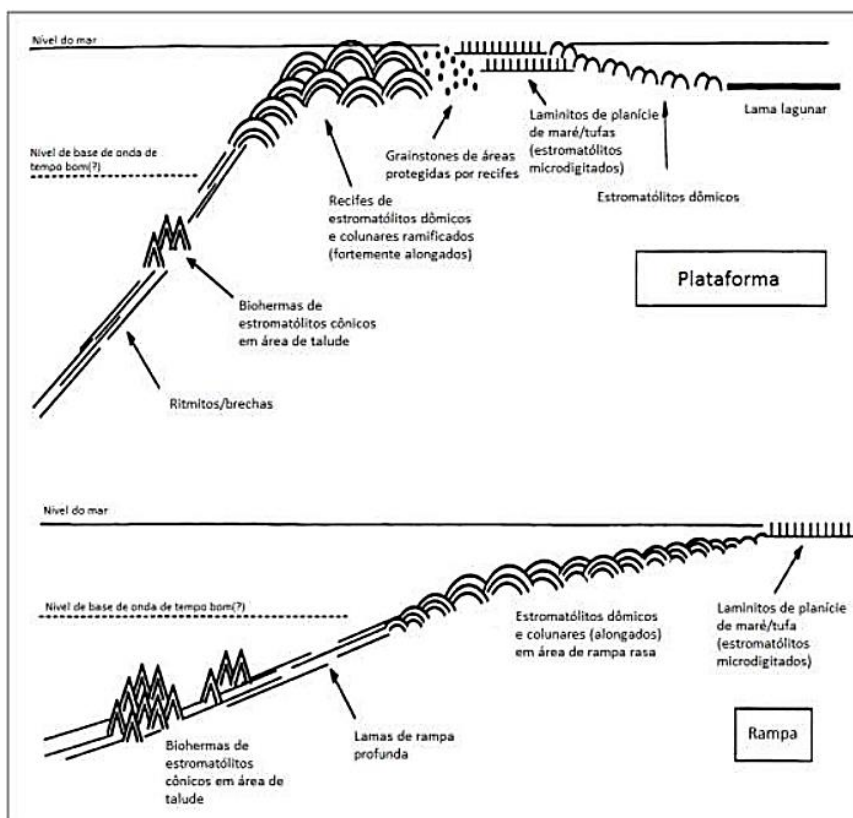


Figura 4: Morfologia dos estromatólitos em função do ambiente sedimentar (Extraído de ROMERO, 2015).

- Trombólitos

São depósitos microbianos bentônicos carbonáticos com forma macroscópica semelhante a estromatólitos, porém sem laminação interna, caracterizados por uma textura grumosa (AITKEN, 1967; RIDING, 2000; 2011). Ocorrem principalmente em ambientes rasos e de alta energia e são diferenciados em dois tipos: trombólitos formados a partir de microorganismos calcificados e trombólitos em aglutinações “grossas” (RIDING, 2000; 2011).

- Oncóides

Oncóides são estruturas laminadas de forma subesférica, ovoide, lobada ou achatada, com laminação concêntrica. Crescem soltos e móveis na interface água/sedimento e na coluna d’água, e atingem tamanhos entre 1 mm à 6 cm (HOFMANN, 1969; BURNE & MOORE, 1987). Este morfotipo é composto por um (mononucleado), dois ou mais núcleos (polinucleado) de naturezas diversas e um envelope laminado alternando lâminas claras e escuras, compostas principalmente por cianobactérias filamentosas (DAHANAYAKE, 1977). São típicos, mas não exclusivos, de ambientes de alta energia e águas rasas (FLUGEL, 2010).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Descrição e interpretação das fácies

Durante a etapa de campo, foram identificadas, descritas e interpretadas nove distintas fácies sedimentares (Figuras 6 e 12 e Tabela 2), sendo seu empilhamento estratigráfico (sucessão vertical) mostrado na seção colunar da Figura 13.

A porção basal da seção colunar descrita na porção leste da pedreira pH7, de Santa Rosa de Viterbo, é constituída por uma camada tabular de aproximadamente 10cm de espessura composta por um arenito muito fino (Fácies Amf), de coloração acinzentada, que apresenta intensa bioturbação e alta densidade de ocorrências de icnofósseis.

O banco carbonático inicia-se em uma camada tabular de 15cm de espessura de uma brecha carbonática (Fácies Bc) formada por clastos angulosos, contendo também cristais de gipsita em forma de espadas e nódulos de sílica. Esse nível é sucedido por uma camada de *grainstone* peloidal de 60cm de espessura que apresenta laminação cruzada por corrente, evidenciando transporte de material na fração areia fina (Fácies Gp).

Petrograficamente, o *grainstone* é composto principalmente por pelóides, com uma pequena proporção de matriz micrítica. Bioclastos curvos observados apenas em lâmina ocorrem dispersos como parte do arcabouço, com tamanho variando entre 0,5 e 1mm (aproximadamente), comumente com concavidade para baixo, sendo interpretados como prováveis carapaças desarticuladas de crustáceos (Figura 5). Essas apresentam-se com material original preservado ou parcialmente micritizadas, mas não recristalizadas. Os poros são preenchidos por cimento espático, que acompanha as bordas dos grãos ao seu redor, indicando o preenchimento de uma porosidade primária durante a mesodiagênese.

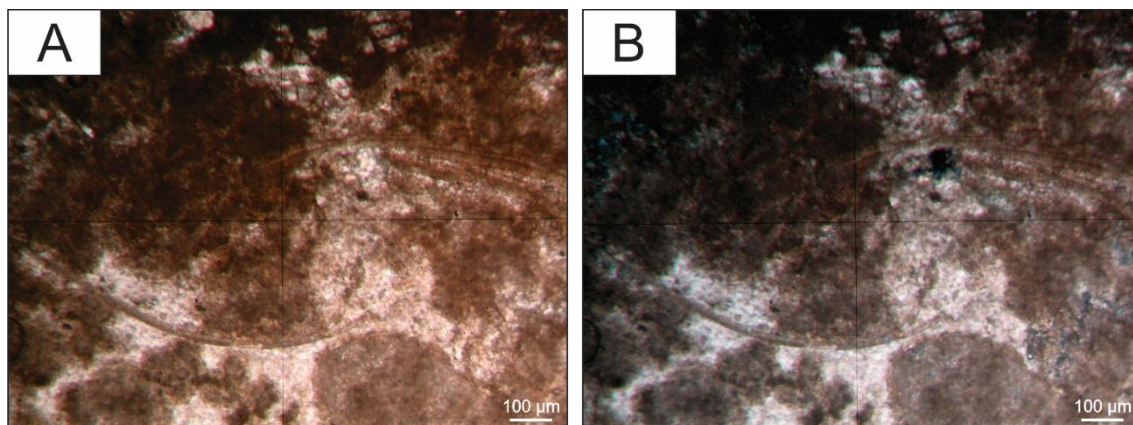


Figura 5: Fotomicrografia do grainstone peloidal, com destaque para carapaças de crustáceos bivalves desarticuladas e micritizadas. A) Nicóis descruzados; B) Nicóis cruzados.

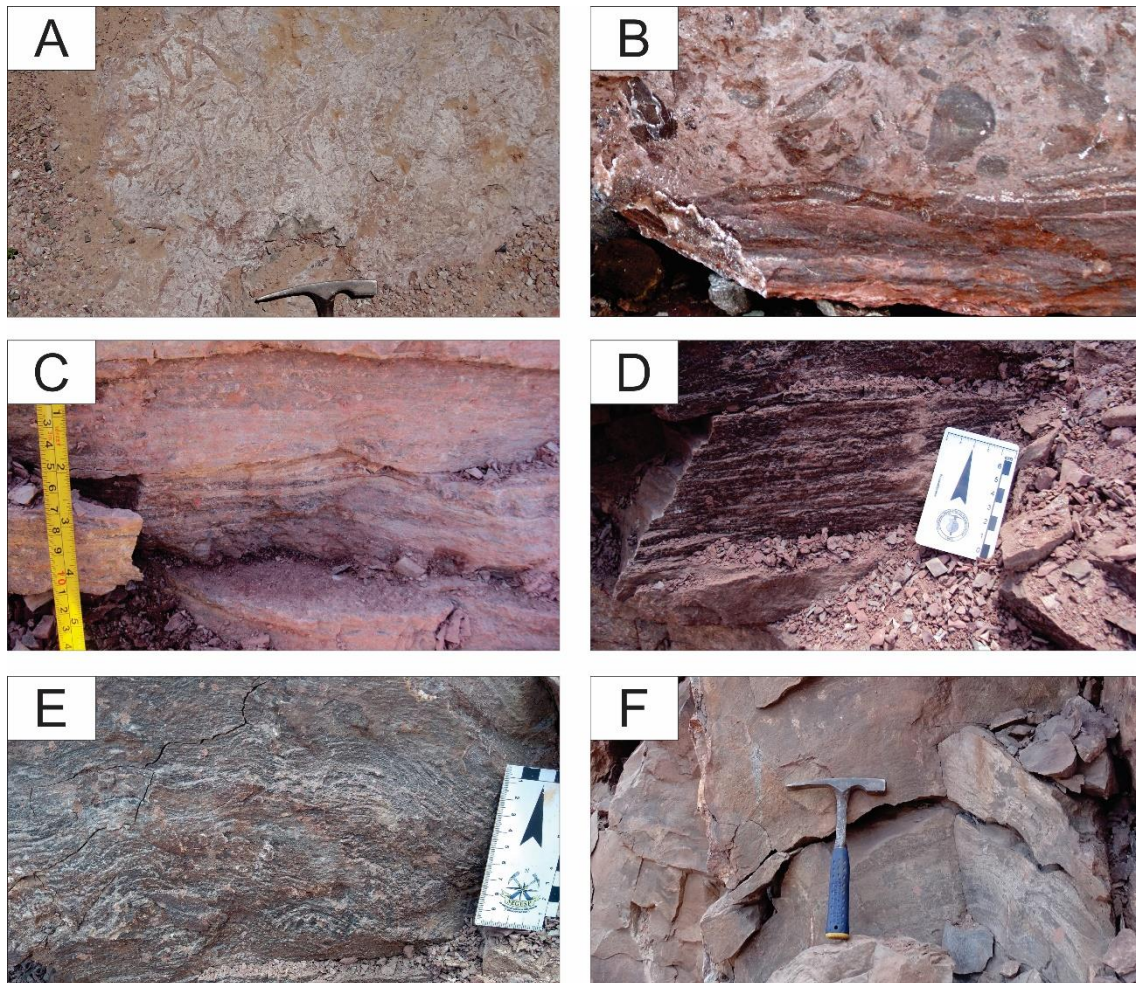


Figura 6: Fácies sedimentares da seção levantada: (A) Amf, arenito muito fino, acinzentado, com intensa bioturbação (em planta); (B) Bc, brecha carbonática formada por clastos angulosos e nódulos de sílica; (C) Gp, *grainstone* peloidal, com laminação cruzada por corrente; (D) Bpp, *boundstone* microbial muito fino com laminação plano paralela, localmente suavemente ondulada; (E) Bpc, *boundstone* microbial dômico com estrutura interna pseudo-colunar; e (F) Blc, *Boundstone* microbial dômico com laminação convexa simples.

Logo acima do *grainstone* surgem os microbialitos, inicialmente representados por uma camada tabular de aproximadamente 35cm de um *boundstone* muito fino, com laminação plano-paralela com algumas suaves ondulações localizadas, de relevo sinóptico muito baixo e grande continuidade lateral (Fácies Bpp). Ao microscópio, observa-se que tal fácies é composta essencialmente por matriz micrítica, de coloração marrom escura. Seu caráter microbial é evidenciado pelo aspecto finamente laminado do acamamento. A quantidade de pelóides é visivelmente menor do que na fácies de *grainstone*. A presença de grãos de quartzo e minerais opacos também é muito pequena. A porosidade é variável, distribuindo-se de forma heterogênea com porções nas quais espaços originalmente vazios e preenchidos por cimento espático são determinados pelo

arranjo fracamente empacotado dos grãos de pelóides. Em outros, a porosidade parece ser determinada por padrões de fraturamento que em parte aproveita a direção do acamamento formando bandas de até 1mm de espessura preenchidas por cimento calcítico (Figura 7). Fraturas submilimétricas de aspecto sinuoso ocorrem ainda dispersas no pacote. Tais feições podem indicar o desenvolvimento de uma porosidade secundária e alta incidência de recristalização. É notável também a presença de bioclastos, em sua maior parte carapaças desarticuladas de crustáceos, com material original parcialmente preservado e graus variados de recristalização.

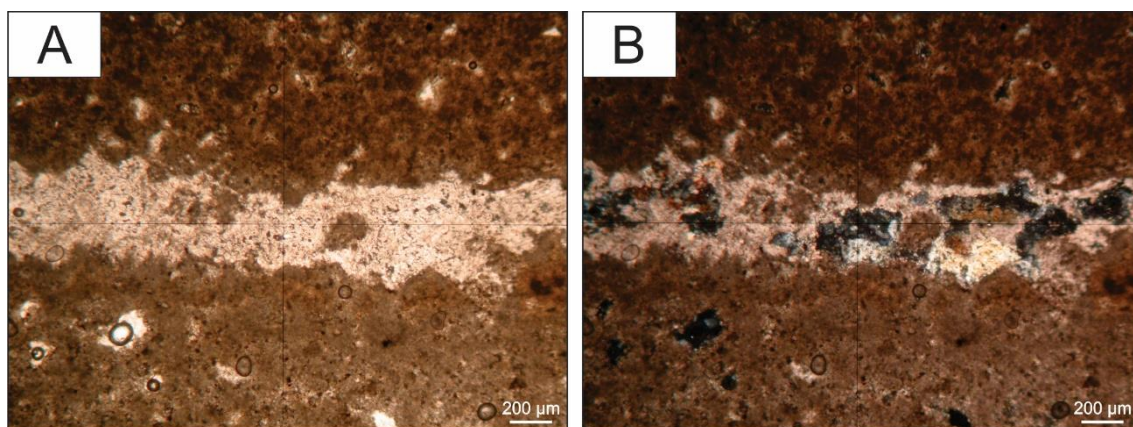


Figura 7: Fotomicrografia do boundstone plano-paralelo, com destaque para uma faixa de alta porosidade preenchida por cimento. A) Nicóis descruzados; B) Nicóis cruzados.

Os corpos dômicos no geral são alongados e se apresentam muito próximos uns aos outros, chegando a ser contíguos, constituindo um grande biostroma. A porção dômica da sucessão microbialítica é constituída por um *boundstone* internamente subdividido nas seguintes fácies, cujas espessuras podem variar lateralmente:

- i) Os 70cm (aproximadamente) mais basais dos domos possuem estrutura pseudo-colunar (Fácies Bpc), gerando duas ordens de curvatura laminar. As pseudo-colunas se desenvolvem com convexidade moderada e possuem poucos centímetros de espaçamento entre si;
- ii) Os 15cm (aprox.) acima são estruturados por uma laminação convexa simples (Fácies Blc), de apenas uma ordem, simétrica e com superfície de crescimento moderadamente a muito convexa;
- iii) Os próximos 10cm (aprox.) em direção ao topo dos domos volta a ser estruturado em pseudo-colunas (Fácies Bpc), para as quais a descrição anterior também é válida;

- iv) Os 80cm (aprox.) superiores dos domos são estruturados novamente por uma laminação convexa (Fácies Blcp), porém esta evolui para uma geometria parabólica, de alta convexidade, conferindo um relevo sinóptico maior que o da fácies convexa inferior.

Ao microscópio, foram descritas as lâminas SRV 7, 9, 11 e 12 da sucessão de estromatólitos dômicos. Tal sucessão se apresenta composta quase que totalmente por matriz micrítica de coloração marrom escura e aspecto homogêneo. A estrutura microbial finamente laminada é bem marcada (Figura 8). A presença de grãos (pelóides) também é observada, constituindo uma textura micropeloidal (ROHN *et al.*, 2015). Existem variações no tamanho dos pelóides (de 75 a 200 μ m, aproximadamente) e no volume de matriz nas lâminas, o que acaba influenciando no grau de porosidade das mesmas. Faixas de maior porosidade e feições de recristalização ocorrem em alguns níveis, porém não atingem a intensidade observada na fácies plano-paralela. O cimento possui aspecto homogêneo em relação ao tamanho dos cristais, salvo raras exceções onde esse parece aumentar em direção ao centro dos poros. Pequenos grãos de quartzo e minerais opacos ocorrem acompanhando a laminação e dispersos pelas lâminas, aumentando em quantidade em direção ao topo. Carapaças e outros bioclastos possuem geralmente, tamanho que varia entre 0,5 e 1,5mm, e encontram-se micritizados ou preservados na maioria dos casos, embora existam exemplares recristalizados.

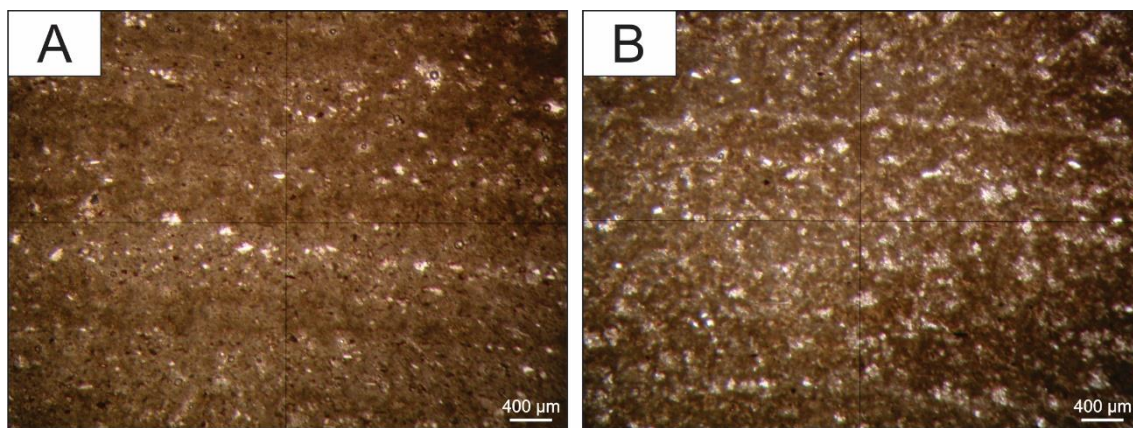


Figura 8: Fotomicrografia representativa da sucessão dômica, com destacando a laminação microbial e as diferenças de porosidade de acordo com o empacotamento e a matriz. Nicóis descruzados. A) Lâmina SRV7; B) Lâmina SRV9.

No topo da fácies dômica (SRV12), minerais opacos e quartzo ocorrem de maneira generalizada ao longo da lâmina, em quantidade muito maior do que foi observado nas amostras anteriores (Figura 9). Estruturas de cimentação e recristalização

se misturam aos grãos nos planos de laminação. Portanto, notam-se claramente grandes mudanças em relação às amostras de níveis inferiores.

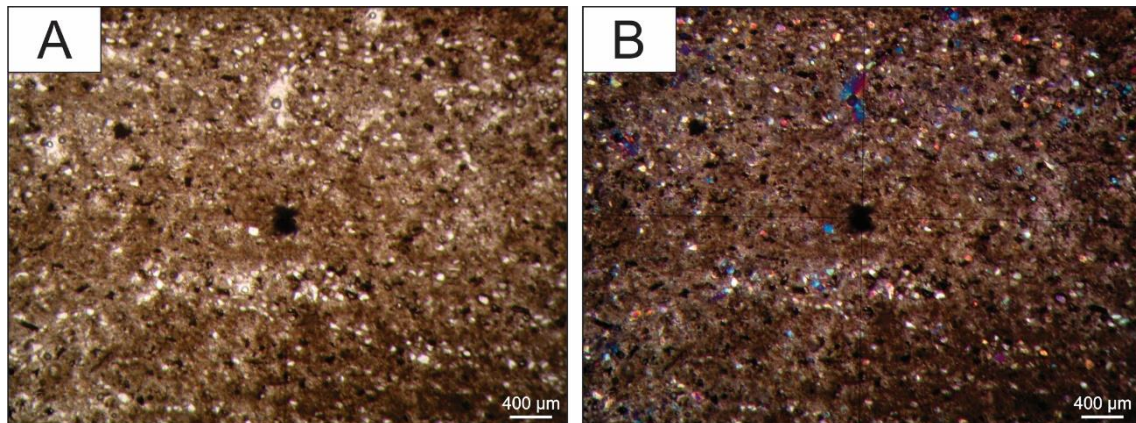


Figura 9: Fotomicrografia do topo da sucessão dômica (Lâmina SRV12), com destaque para o alto teor de opacos e quartzo. A) Nicóis descruzados; B) Nicóis cruzados.

Acima e entre os domos estromatolíticos, ocorre uma margem acinzentada (Fácies M), cuja espessura varia de ~20cm (acima dos domos) a até 50cm (entre os domos).

Petrograficamente, tal fácies se assemelha muito com o topo dos estromatólitos (SRV12), devido à grande abundância de grãos de quartzo e minerais opacos, que se dispõem preferencialmente nos planos de laminação, podendo ocorrer também dispersos na matriz. Tais grãos apresentam tamanho variado (semelhante à variação observada nos pelóides), assim como formato, que varia de anguloso a arredondado (Figura 10). Carapaças recristalizadas de crustáceos e outros bioclastos não identificados ocorrem imersos na matriz micrítica, juntamente com grãos de pelóides.

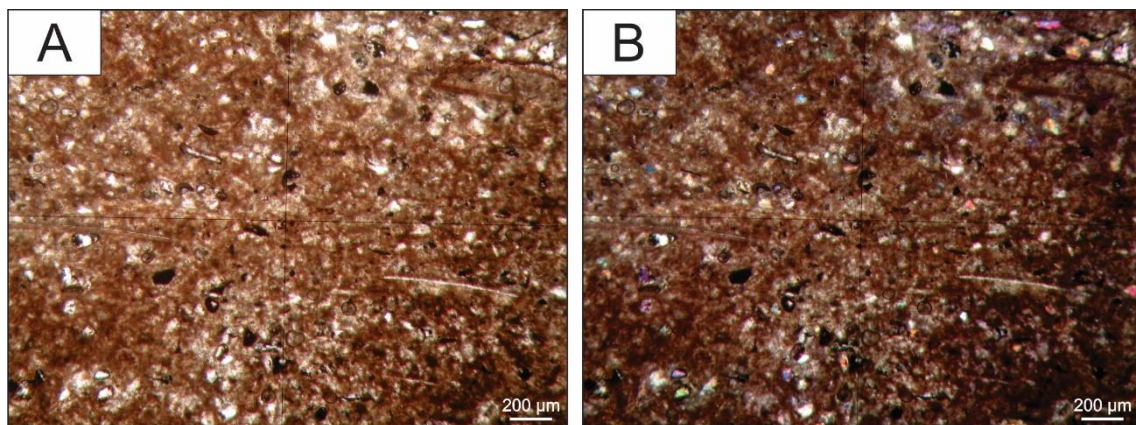


Figura 10: Fotomicrografia da margem (Lâmina SRV13), com destaque para o alto teor de quartzo e opacos, marcando a consolidação do aporte de terrígenos. A) Nicóis descruzados; B) Nicóis cruzados.

Ocorrem acumulações de restos desarticulados de mesossaurídeos, em sua maior parte costelas e vértebras, nas fácies de brecha (Bc), no *grainstone* (Gp), na margem (M) e no material que preenche os espaços entre os domos em sua porção basal, semelhante à

marga. Rohn *et al.* (2015), notaram a presença de conjuntos de vértebras parcialmente articuladas (Figura 11) presentes nos depósitos de preenchimento da região entre os domos microbiais, bem como nas margas do topo da sucessão.

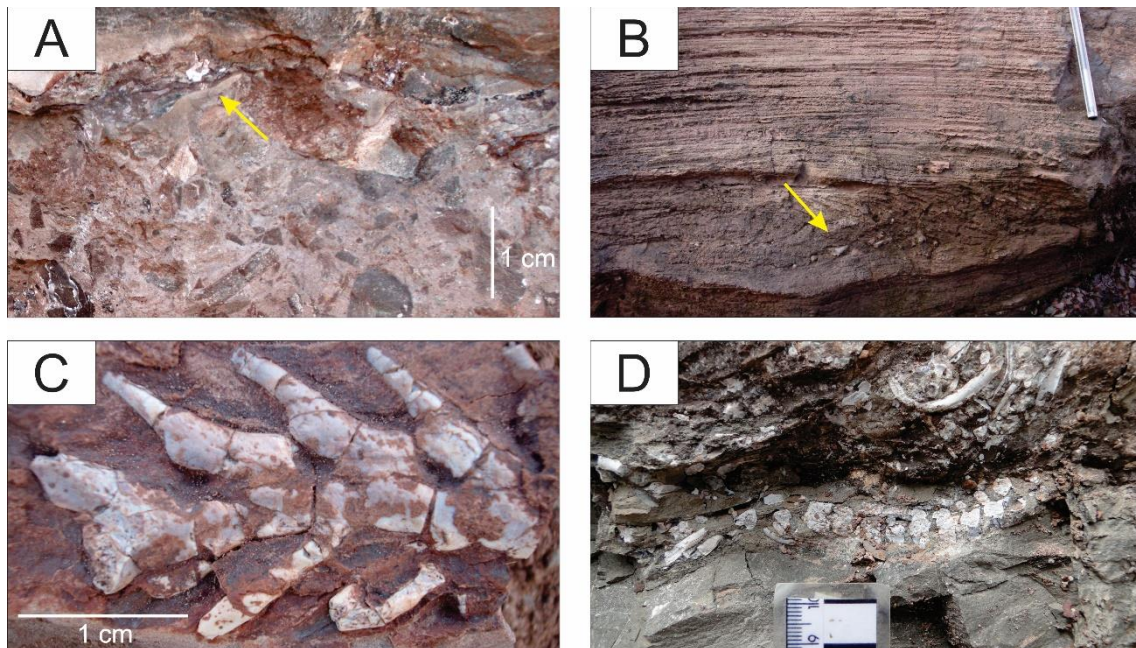


Figura 11: A) Brecha carbonática (Bc) com vértebra isolada de mesossauro; B) Ossos de mesossauros no grainstone (Gp); C) Vértebras de mesossauros articuladas na marga (A, B e C extraídos de ROHN *et al.*, 2015); D) Ossos de mesossauros parcialmente articulados no material da porção basal entre os domos (imagem cedida por Rosemarie Rohn).

Esse fato, juntamente com a presença de vértebras com processos morfológicos delicados bem preservados, sugere pouco ou nenhum retrabalhamento de pelo menos parte dos restos de mesossauros.

Por fim, os siltitos laminados avermelhados da Formação Corumbataí (Fácies SI) recobrem toda a sucessão, sem ossos de mesossaurídeos.

Na tabela 2, as fácies se encontram organizadas e descritas de forma sucinta, e são associadas ao respectivo processo deposicional.

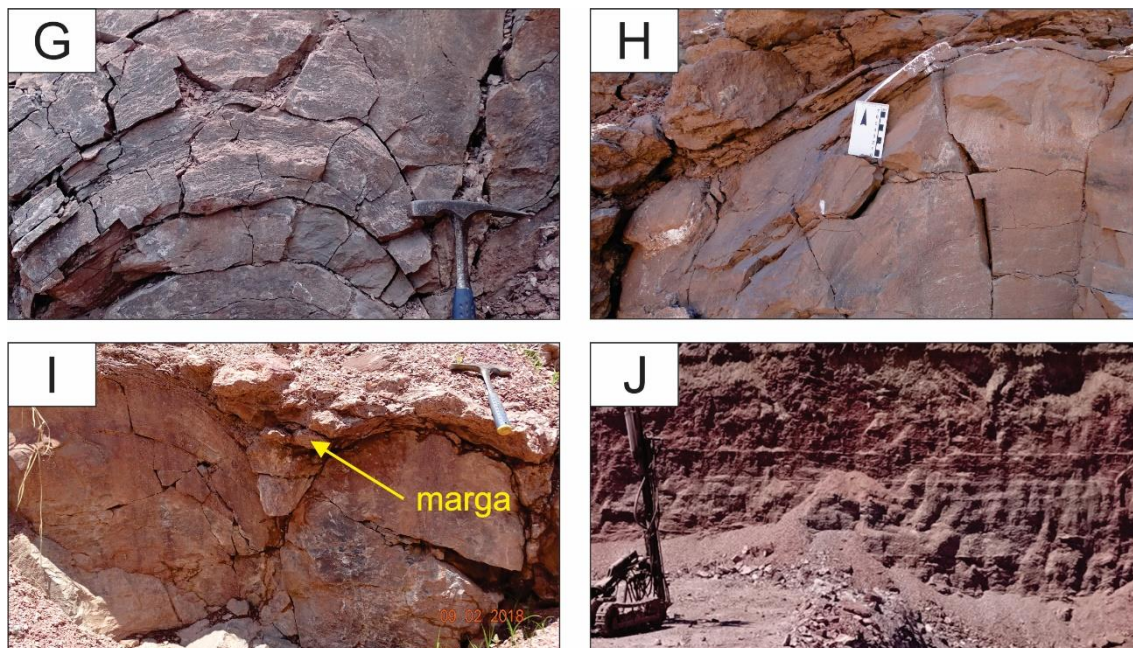


Figura 12: Fácies sedimentares da seção levantada (cont.): (G) Bpc, *boundstone* microbial dômico com estrutura interna pseudo-colunar; (H) Blcp, *boundstone* microbial dômico com laminação convexa simples evoluindo para parabólica; (I) M, marga entre os domos estromatolíticos; e (J) Sl, siltito laminado.

Tabela 2: Sigla, Nome, Descrição e Interpretação breve das fácies sedimentares e microbiais identificadas na etapa de campo (T: Formação Tatuí; I: Formação Irati; C: Formação Corumbataí).

Sigla	Nome	Descrição	Interpretação
Amf (T)	Arenito muito fino	Arenito muito fino, acinzentado, com intensa bioturbação e ocorrência de icnofósseis. Ausência de estruturas sedimentares.	Cruzadas indicam transporte. Condições de fundo oxidante.
Bc (I)	Brecha carbonática	Brecha carbonática formada por clastos angulosos, com cristais de gipsita em forma de espada e nódulos de sílica.	Brecha formada por processos evaporíticos.
Gp (I)	<i>Grainstone</i> peloidal	<i>Grainstone</i> peloidal, com laminação cruzada por corrente.	Migração de marcas onduladas devido a ação de correntes de fundo e remobilização de sedimento carbonático na fração areia fina.
Bpp (I)	<i>Boundstone</i> com laminação plano paralela	<i>Boundstone</i> microbial muito fino com laminação plano paralela, suavemente ondulada localmente.	A estrutura plano-paralela indica águas muito rasas e baixa energia.
Bpc (I)	<i>Boundstone</i> pseudo-colunar	<i>Boundstone</i> microbial dômico com estrutura interna pseudo-colunar.	Espessamento da lâmina d'água e aumento geral da energia do sistema.
Blc (I)	<i>Boundstone</i> com laminação convexa	<i>Boundstone</i> microbial dômico com laminação convexa simples.	Possível queda da taxa de sedimentação.
Blcp (I)	<i>Boundstone</i> com laminação convexa á parabólica	<i>Boundstone</i> microbial dômico com laminação convexa simples, evoluindo para parabólica/turbinada.	Espessamento da lâmina d'água e aumento gradativo na energia e na taxa de sedimentação.
M (I)	Marga	Rocha de composição silico-carbonática, com grande acumulação de ossos de mesossauros.	Sedimentação mista e grande aporte de siliciclásticos, que matam as CMBs.
Sl (C)	Siltito laminado	Siltito laminado, avermelhado, com intenso pastilhamento.	Deposição por suspensão em condições de águas calmas.

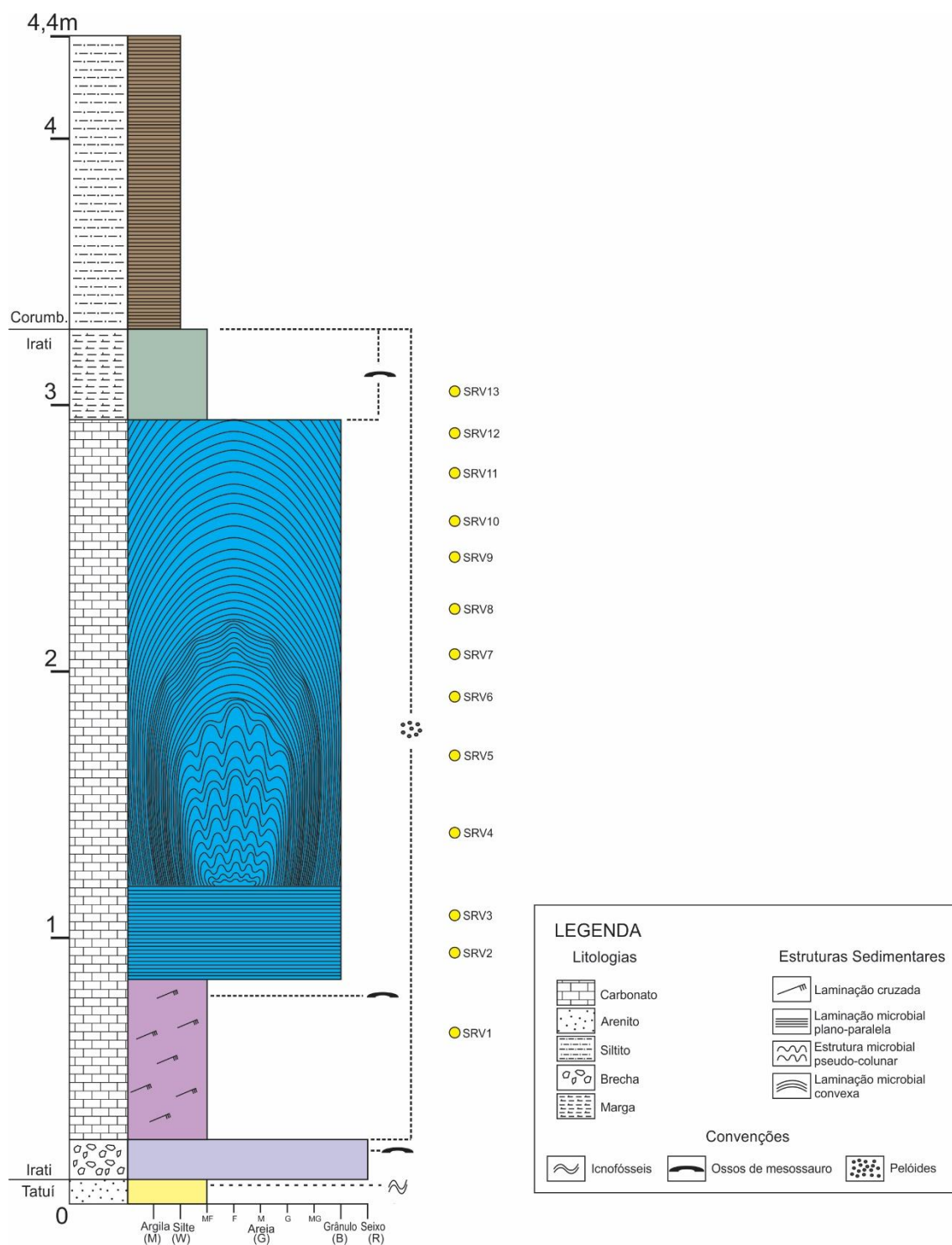


Figura 13: Seção colunar estratigráfica levantada na pedreira pH7, com pontos de amostragem (Escala 1:20).

6.2. Considerações paleoambientais: energia do sistema, taxa de sedimentação e espessura da lâmina d'água

A interpretação das fácies microbiais e das condições necessárias para a geração das mesmas indicou deposição em um ambiente marcado por variações na energia hidráulica do sistema, que é maior nas fácies de maior relevo (dômicas no geral) e menor nas de menor relevo sinóptico (plano-paralela). Segundo Riding (2011), quanto menor a energia dissipada em torno de formas salientes, menor será seu relevo sinóptico.

Além disso, o relevo pode indicar (com relativa precisão) a taxa de sedimentação presente no ambiente sedimentar no momento em que as fácies foram formadas (RIDING, 2000), assim como a espessura da lâmina d'água. Desta maneira, um maior relevo sinóptico indica maior taxa de sedimentação e/ou espessamento da lâmina d'água, e um menor relevo sinóptico indica menor taxa de sedimentação e/ou adelgaçamento da lâmina d'água. Isto ocorre devido ao fato da comunidade microbiana tender a crescer mais no sentido vertical (fototropismo positivo) para não ser soterrada e buscar a luz (WALTER, 1977).

A granulação da fácies Amf (Arenito muito fino, Fm. Tatuí) indica a ocorrência de transporte pouco energético desses sedimentos. A ausência de estruturas sedimentares preservadas devido à intensa bioturbação impede a interpretação deposicional detalhada, porém a presença de icnofósseis indica deposição seguramente em fundo oxidante.

A fácies Bc (Brecha carbonática) é interpretada como uma brecha evaporítica, formada pela expansão durante a cristalização de sais em ambiente evaporítico.

A fácies Gp (*Grainstone* peloidal) é interpretada como não-microbiana devido à presença de laminação cruzada por corrente, uma vez que essa é uma feição de transporte e microbialitos são bioconstruções formadas *in situ*. Nesse caso, a migração de marcas onduladas ocorreu devido à ação de correntes de fundo, causando remobilização de sedimento carbonático na fração areia fina.

A fácies microbiana Bpp (*Boundstone* com laminação plano-paralela) foi depositada durante o período de lâmina d'água mais rasa em que viveram as CMBs. A presença de laminação plano-paralela é interpretada como produto de crescimento de comunidades horizontais de esteiras microbiais consideradas pouco resistentes a aumentos bruscos nas condições hidrodinâmicas. Sendo assim, sua presença indica águas mais rasas (GROTZINGER, 1989), baixa energia e uma menor taxa de sedimentação carbonática. As feições de recristalização intensa observadas em petrografia nesse nível

o caracterizam como um conduto preferencial para a percolação de fluidos, sejam eles diagenéticos ou pós-diagenéticos (hidrotermais).

O início da fácies dômica (*Boundstone* pseudo-colunar, Bpc) indica um grande aumento na energia do sistema, visto que estruturas dômicas são formas mais resistentes à ação de ondas e correntes (RIDING, 2011). Além disso, esta fácies indica um aprofundamento da lâmina d'água (GROTZINGER, 1989) e pode indicar também um possível aumento na taxa de sedimentação carbonática, uma vez que a esteira microbial precisa ascender em relação ao substrato em busca da luz, gerando as pseudo-colunas observadas.

O surgimento de laminação convexa na fácies Blc (*Boundstone* com laminação convexa) poderia indicar uma leve queda na taxa de sedimentação carbonática, evidenciada pelo fato da CMB não se ramificar numa tentativa de crescer mais no sentido vertical. Com a volta das formas pseudo-colunares (fácies Bpc), pode-se inferir um novo aumento na taxa de sedimentação carbonática no local.

Na fácies Blcp (*Boundstone* com laminação convexa a parabólica), a evolução de uma laminação moderadamente convexa para uma geometria parabólica/cônica evidencia um aumento no relevo sinóptico, indicando um incremento gradativo na energia do sistema (RIDING, 2011). Tal fácies pode também indicar um aumento da taxa de sedimentação e um espessamento da lâmina d'água, uma vez que formas mais cônicas são típicas de águas mais profundas (GROTZINGER, 1989) e é evidente a preferência pelo crescimento no sentido vertical.

As feições observadas na petrografia para a fácies dômica em geral evidencia um crescente aporte de sedimentos terrígenos na bacia em direção ao topo, culminando na amostra SRV12, na qual a presença siliciclástica é bem marcada e se consolida definitivamente na fácies SRV13 (marga). A ausência de feições de recristalização que ocorram de maneira generalizada nas lâminas indica que a percolação de fluidos pós-deposicionais nestas fácies é pouco significativa.

A fácies M (marga) indica uma mudança ambiental drástica onde a espessura da lâmina d'água aumenta muito, subitamente, representando o “afogamento” dos estromatólitos. Isso é evidenciado pela presença de sedimentos carbonáticos nessa camada, que ainda eram formados quando os terrígenos adentraram o sistema. Tal fácies marca o período onde o aporte de siliciclásticos se torna predominante, o que é evidenciado pela grande concentração de grãos de quartzo e minerais opacos, observados em petrografia e detectados nas análises geoquímicas.

A fácies M também é observada preenchendo o espaço entre os domos estromatolíticos, sendo comum observar associados ossos desarticulados, pouco fragmentados ou abrasionados de mesossaurídeos. Tais elementos ocorrem como acúmulos de alta densidade na porção basal entre os domos e elementos dispersos nos depósitos que recobrem o topo dos domos. Mais raramente, são observados elementos esqueléticos parcialmente articulados tanto nos acúmulos de ossos da base quanto nos depósitos de marga acima.

Considerando tais características tafonômicas, e a distribuição dos restos de mesossaurídeos ao longo da seção analisada, é possível inferir que i) a preservação dos ossos foi controlada por processos de rápido soterramento, com pouca mistura espacial ou temporal, ii) a alta densidade de restos pouco retrabalhados e ocasionalmente articulados, presentes na base da região entre domos, sugere possivelmente a contemporaneidade entre os répteis e o desenvolvimento dos estromatólitos, como sugerido por Rohn *et al.* (2015) e iii) nos depósitos que recobrem os domos, a presença de ossos pouco retrabalhados e parcialmente articulados sugere pouca mistura temporal dos fósseis e provável contemporaneidade dos animais com o período de mudança ambiental que acompanhou a chegada de terrígenos na bacia.

A fácies Sl (Siltito laminado, Fm. Corumbataí) indica a efetiva dominância do aporte sedimentar siliciclástico nesta porção da bacia, além do aprofundamento da lâmina d'água e uma drástica diminuição na energia do sistema, uma vez que tais sedimentos só se depositam por decantação em condições de ausência de fluxo.

Com base em 84 medidas do eixo de alongamento dos domos em planta (Anexo C), foi elaborado o diagrama em roseta observado na Figura 14.

Nota-se uma forte orientação preferencial do alongamento dos domos na direção NE/SW. Levando-se em conta o fato de que os microbialitos com as características descritas possuem vetor de crescimento horizontal perpendicular à frente de ondas, de modo a permanecer no sentido do fluxo e oferecer uma menor resistência ao mesmo, tais dados indicam que a paleolinha de costa nesta parte da bacia deveria possuir direção aproximada NW/SE. Segundo Rohn *et al.* (2015), tal direção preferencial de crescimento foi controlada por fluxos de sentido SW.

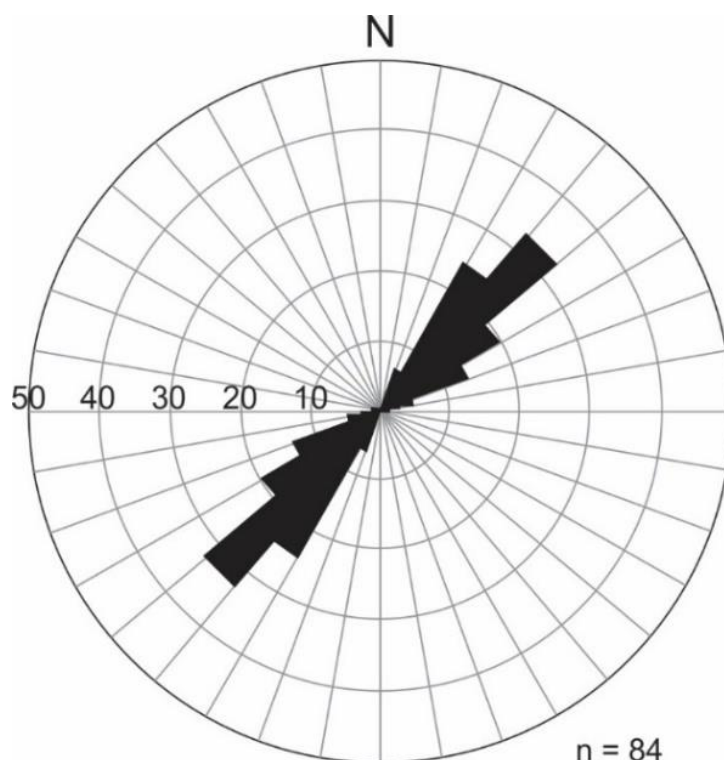


Figura 14: Diagrama em Roseta das direções de alongamento dos domos da pedreira pH7 (Elaborado com o *software* Stereonet).

6.3. Aferição do sinal isotópico original e alteração pós-deposicional.

A avaliação geoquímica convencional para o diagnóstico de alteração pós-deposicional de carbonatos baseia-se na abundância relativa dos elementos Mn, Fe, Rb e Sr (BRAND & VEIZER, 1980; GOROKHOV, 1996, FÖLLING & FRIMMEL, 2002). Razões elementares, tais como Mn/Sr, Fe/Sr, Rb/Sr, Ca/Mg (Figura 15, Tabela 3) e Ca/Sr são comumente utilizadas como critérios geoquímicos para revelar o grau de perturbação do sistema e alteração pós-deposicional do sinal isotópico original.

Os sistemas geoquímicos e isotópicos em carbonatos podem ser alterados durante a recristalização e/ou interação com diferentes fluidos, como, por exemplo, águas meteóricas ou soluções hidrotermais epigenéticas e/ou durante a diagênese (KUZNETSOV *et al.*, 2008).

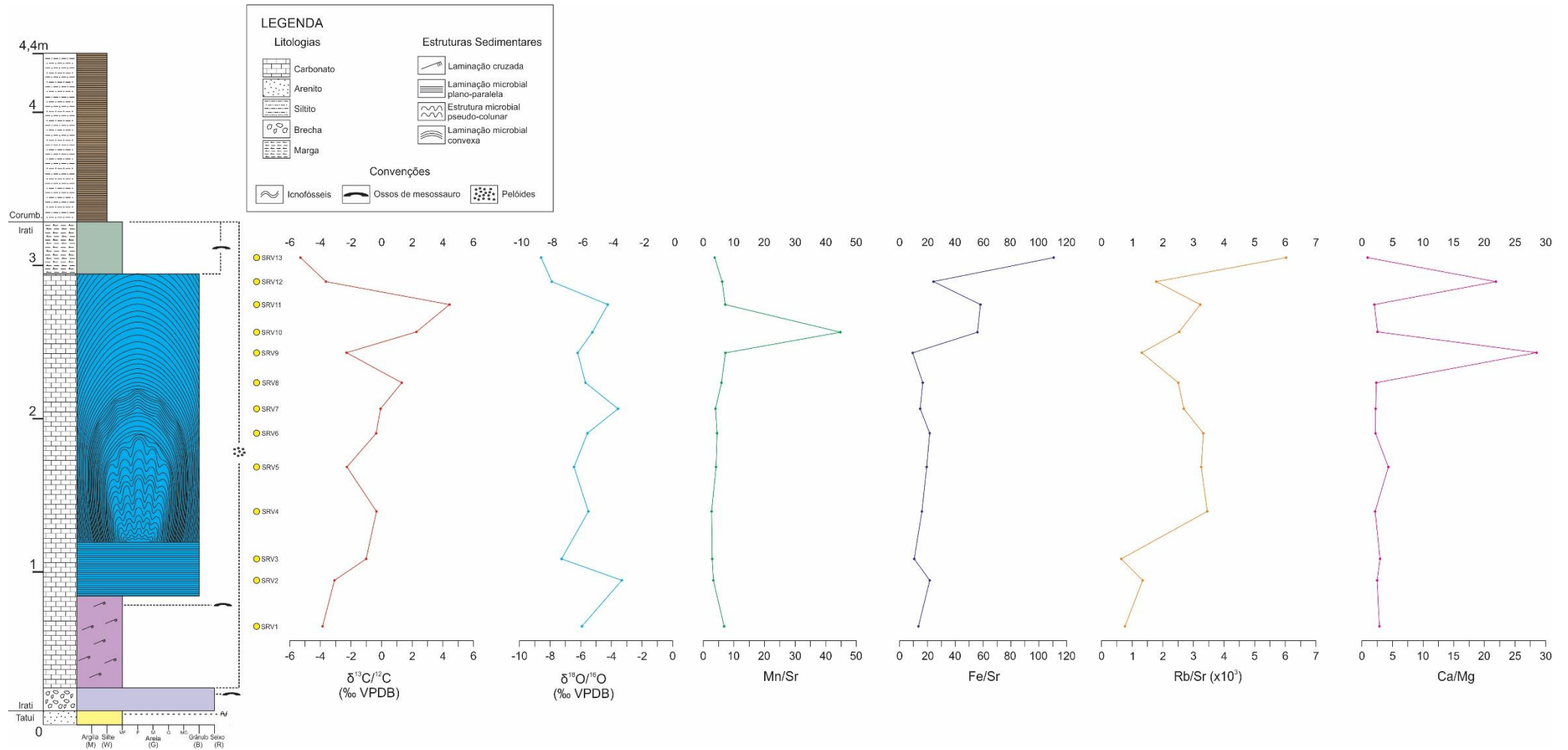


Figura 15: Seção colunar adquirida na pedreira pH7 (1:20) com o posicionamento estratigráfico das amostras coletadas para análises geoquímicas, além das curvas de variação isotópica de C e O e das razões Mn/Sr, Fe/Sr, Rb/Sr ($\times 10^3$) e Ca/Mg.

Tabela 3: Valores de $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, concentração de Sr, Mn, Fe, Rb, Ca e Mg, e razões elementares Mn/Sr, Fe/Sr, Rb/Sr, Ca/Sr e Ca/Mg. Elementos obtidos por ICP-MS e FRX.

Amostra	Litologia	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}\text{‰}$	Sr (ppm)	Mn (ppm)	Fe (%)	Rb (ppm)	Ca (%)	Mg (%)	Mn/Sr	Fe/Sr	Rb/Sr	Ca/Sr	Ca/Mg
SRV13	Marga	-5,37	-8,65	518,27	1933,68	5,7353	3,12	8,361	8,984	3,731	110,66	0,006	161,34	0,931
SRV12	Boundstone	-3,63	-7,89	573,19	3535,99	1,3989	1,02	59,319	2,711	6,169	24,4	0,0018	1034,9	21,88
SRV11	Boundstone	4,41	-4,28	216,64	1551,05	1,2589	0,70	44,954	21,995	7,16	58,11	0,0032	2075,1	2,044
SRV10	Boundstone	2,25	-5,27	112,5	5039,93	0,6295	0,29	50,099	19,594	44,8	55,95	0,0025	4453,3	2,557
SRV9	Boundstone	-2,24	-6,17	223,1	1617,88	0,2098	0,29	66,252	2,323	7,252	9,41	0,0013	2969,6	28,52
SRV8	Boundstone	1,35	-5,83	209,81	1248,34	0,3497	0,53	48,885	20,755	5,95	16,67	0,0025	2330	2,355
SRV7	Boundstone	-0,06	-3,6	331,11	1324,65	0,4896	0,89	47,455	21,065	4,001	14,79	0,0027	1433,2	2,253
SRV6	Boundstone	-0,35	-5,63	291,08	1314,99	0,6295	0,97	45,955	20,6	4,518	21,63	0,0033	1578,8	2,231
SRV5	Boundstone	-2,2	-6,4	358,98	1501,20	0,6994	1,17	50,886	11,772	4,182	19,48	0,0033	1417,5	4,323
SRV4	Boundstone	-0,33	-5,53	348,56	953,05	0,5595	1,20	46,669	21,529	2,734	16,05	0,0035	1338,9	2,168
SRV3	Boundstone	-1,01	-7,29	398,4	1167,21	0,4197	0,26	51,744	17,425	2,93	10,53	0,0006	1298,8	2,97
SRV2	Boundstone	-3,06	-3,36	322,43	1067,90	0,6994	0,43	42,167	16,961	3,312	21,69	0,0013	1307,8	2,486
SRV1	Grainstone	-3,83	-5,96	412,96	2817,99	0,5595	0,32	49,027	17,115	6,824	13,55	0,0008	1187,2	2,865

Segundo Melezhik *et al.* (2001), diferentes autores utilizam não somente valores diferentes para tais razões, como ainda combinações diferentes das mesmas. Asmerom *et al.* (1991) utilizam $Mn/Sr < 2$ para identificar amostras inalteradas. Derry *et al.* (1992) sugerem $Mn/Sr < 1$. Kaufman *et al.* (1993), por sua vez, sugerem $Mn/Sr < 1,5$, enquanto Kuznetsov *et al.* (1997) e Semikhatov *et al.* (1998) defendem $Mn/Sr \leq 0,2$ e $Fe/Sr \leq 5$. Fölling & Frimmel (2002), porém, utilizam $Mn/Sr < 10$ e $Fe/Sr < 50$. Derry *et al.* (1989), Asmerom *et al.* (1991) e Kaufman *et al.* (1993) sugerem $Rb/Sr < 0,001 \sim 0,01$. Johnson *et al.* (2013) utilizam $Rb/Sr < 0,75$. Neste trabalho, serão adotadas as razões de Fölling & Frimmel (2002) para as razões Mn/Sr e Fe/Sr , pois são mais parcimoniosas e embasadas em um grande número de amostras analisadas.

Com base nos valores definidos por Fölling & Frimmel (2002) para as razões Mn/Sr , as amostras encontram-se provavelmente não alteradas. Os valores obtidos para a razão Fe/Sr excedem os definidos por Kuznetsov *et al.* (1997) e Semikhatov *et al.* (1998), porém também se enquadram nos definidos por Fölling & Frimmel (2002). Em águas e sedimentos lacustres (ambiente considerado análogo ou similar ao aqui estudado), a distribuição de manganês, ferro e cobalto é preferencialmente controlada pelas condições *redox* do sistema (STUMM & MORGAN, 1970). Diferenças de composição química existentes entre potenciais soluções epigenéticas e a água do mar (ou do ambiente de formação dos carbonatos) leva à precipitação de uma fase carbonática secundária enriquecida, via de regra, em Mn, Fe e Pb, além de depletada em Sr (BRAND & VEIZER, 1980; BANNER & HANSON, 1990; CHAUDHURI & CLAUER, 1993; GOROKHOV *et al.*, 1995; KUZNETSOV *et al.*, 2003; KUZNETSOV *et al.*, 2008). Portanto, uma explicação plausível para os altos valores das razões Fe/Sr e Mn/Sr em algumas amostras seria a passagem de um fluido durante ou após a diagênese dos microbialitos.

Um fluido capaz de tal feito, principalmente quando se diz respeito à relação Mn/Sr , é a água meteórica. Assim como visto em Brand & Veizer (1980) e em Veizer *et al.* (1983), altas razões Mn/Sr podem ser atribuídas à adição de Mn e/ou remoção de Sr durante estabilização diagenética com águas meteóricas. Os altos valores da razão Fe/Sr no topo da seção também podem ser explicados pela geração de pirita no fundo anóxico da bacia (ver tópicos seguintes).

Tomando por base os valores de razões Rb/Sr definidos pelos autores citados no início deste capítulo, as razões obtidas nas amostras do presente trabalho sugerem que as mesmas se encontram inalteradas. É notável o aumento gradativo que ocorre no topo e o

grande aumento do valor da razão Rb/Sr na amostra SRV13 (marga), indicando um grande incremento no aporte de terrígenos.

As razões Ca/Sr indicam se houve abertura do sistema para o Sr. Com base nos valores sugeridos por Derry *et al.* (1992), as amostras devem possuir razões Ca/Sr < 1000 para serem consideradas inalteradas. Sendo assim, os valores obtidos sugerem que o sistema do Sr não permaneceu fechado durante todo o tempo.

Quanto à dolomitização, segundo Derry *et al.* (1994), carbonatos não dolomitizados devem possuir razões Ca/Mg > 8. Considerando tal valor como referência, as amostras analisadas no presente trabalho encontram-se, ao menos, parcialmente dolomitizadas (com exceção das amostras SRV9 e 12, onde a dolomitização pode não ter ocorrido ou haviam veios de calcita que aumentaram o teor de Ca). A existência de dolomitização nas amostras estudadas pode ser um dos fatores que acabam por elevar os valores das razões previamente discutidas, uma vez que, segundo Brand & Veizer (1980), esse processo causa um decréscimo na concentração de Sr.

Analizando em conjunto todas as razões obtidas (Mn/Sr, Fe/Sr, Rb/Sr, Ca/Sr e Ca/Mg, observar Figura 15 e Tabela 3) e suas possíveis interpretações, conclui-se que as amostras de Santa Rosa de Viterbo possivelmente possuem alguma alteração ao longo da sucessão, ainda que não tenha deletado os valores isotópicos originais. Nota-se que quase todas as razões de aferição consideram a concentração de Sr da rocha que, segundo Banner (1995), pode ser reflexo da combinação de diversos fatores atuantes ao longo da diagênese, como por exemplo: i) composição do fluido diagenético, ii) temperatura, iii) influência biológica, iv) taxa de precipitação, v) grau de recristalização, vi) tipo de reação mineral-fluido e vii) crescimento mineral. Porém, deve-se considerar que tais razões e seus respectivos limites foram definidos com base em ambientes marinhos e/ou lacustres específicos, ou seja, não refletem as condições de confinamento dos mares epicontinentais Paleozoicos da porção SW do Supercontinente Gondwana (WARREN *et al.* 2015). A Formação Irati, além de se inserir neste contexto, apresenta características indicativas de anoxia e de ambientes ecologicamente extremos como abundância de sais (evaporitos), presença de microbialitos e arsênio em quantidades anômalas, já que, em ambientes lacustres/marinhos normais, a concentração desse elemento varia entre 0,06 e 1,9ppm (BAUR & ONISHI, 1969; MAHER, 1985; CULLEN & REIMER, 1989; REUTHER, 1992; NAVARRO *et al.*, 1993; YUSOF *et al.*, 1994; AZCUE *et al.*, 1994; AZCUE & NRIAGU, 1995).

Além disso, em todos os trabalhos analisados para aferir os sinais originais, as escolhas dos valores de corte parecem ser empíricas e baseadas nos casos estudados pelos diferentes autores (ver ASMEROM *et al.* 1991, DERRY *et al.* 1992, KAUFMAN *et al.* 1993, KUZNETSOV *et al.* 1997, SEMIKHATOV *et al.* 1998, MELEZHNIK *et al.* 2001, FÖLLING & FRIMMEL 2002). Deste modo, considera-se que os valores elementares dependem, em última instância, não somente do grau de alteração pós-deposicional (caso exista), mas também da composição inicial do carbonato e do meio no qual ele foi formado. Assim como observado por Melezhnik *et al.* (2001), a aplicação de diferentes conjuntos de razões e valores no mesmo universo de dados gerou diferentes diagnósticos quanto à existência ou não de alteração pós-deposicional, bem como do grau de intensidade da mesma. Nas razões definidas por Fölling & Frimmel (2002), por exemplo, os dados aferidos não se encontram alterados, o que resultou em valores de corte mais confiáveis. Os mesmos autores também citam valores de $\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ mais positivos do que -10‰ para amostras não alteradas, o que também classifica as amostras do presente estudo como inalteradas.

6.4. Avaliação do sinal isotópico de C e O e geoquímica de elementos traços

Através da análise das curvas de variação de isótopos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 15, Anexo A), é possível tecer algumas considerações.

Ao analisar a curva isotópica do Carbono, nota-se que embora ocorram variações ao longo da mesma, existe claramente uma tendência de aumento geral dos valores da razão $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, o que denota um enriquecimento do ^{13}C em relação ao ^{12}C em direção ao topo da seção. Em geral, variações nos isótopos de C são atribuídas ao fracionamento isotópico deste elemento, principalmente em função do aumento da fotossíntese. Este processo enriquece a matéria orgânica em ^{12}C , aumentando relativamente a concentração de ^{13}C nas águas (BRAND & VEIZER, 1980; HOEFS, 2004; ARMSTRONG & BRASIER, 2005). Neste sentido, a tendência de aumento da razão $\delta^{13}\text{C}$ pode estar relacionada com aumento na atividade fotossintetizante, sendo a mesma relacionada à profusão de esteiras microbiais, uma vez que as camadas mais superiores desta são constituídas por cianobactérias (fotossintetizantes) e outras bactérias estritamente aeróbicas (SCHOPF, 1992).

O soterramento de matéria orgânica (rica em ^{12}C), assim como a decomposição anóxica da mesma em ambiente marinho restrito, também produz um aumento relativo

de ^{13}C no meio, elevando os valores da razão $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (KNOLL *et al.* 1986). Essa interpretação corrobora parcialmente com o modelo paleoambiental proposto por Hachiro (1996), no qual como anteriormente citado, o autor relaciona os depósitos carbonáticos da Fm. Irati a fases mais secas da bacia. Nestes períodos de maior aridez ocorreriam modificações químicas na água e proliferação de colônias de cianobactérias ocasionando aumento na fábrica carbonática. Por outro lado, nas fases mais úmidas a entrada de terrígenos inibiria a produção bioinduzida de carbonatos e geraria um incremento nas taxas de soterramento da matéria orgânica e deposição de folhelhos.

No topo da curva de variação dos isótopos de C, especificamente considerando as amostras SRV12 e 13, há uma queda brusca nos valores da razão $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, o que deve estar relacionado a dois fatores principais: i) queda drástica da atividade biótica (fotossintética); ii) mudança abrupta das condições climáticas então vigentes no ambiente deposicional, e iii) diminuição na taxa de soterramento da matéria orgânica.

De um modo geral, as curvas de variação isotópica para a razão $\delta^{18}\text{O}$ apresentam variações resultantes de dois fatores principais: i) temperatura, e ii) salinidade. A temperatura condiciona qual isótopo de O será incorporado pelos carbonatos durante sua precipitação, fato conhecido desde os estudos de Urey (1947). Em águas mornas, os carbonatos tendem a incorporar mais ^{16}O e menos ^{18}O em sua estrutura, frequentemente gerando um valor de razão $\delta^{18}\text{O}$ mais negativo que aqueles precipitados em águas quentes (HOEFS, 2004; ARMSTRONG & BRASIER, 2005).

O conteúdo de sal na água também afeta o fracionamento isotópico. Existe uma correlação direta entre estimativas de paleotemperatura da água e salinidade em bacias oceânicas, sendo que altas salinidades comumente estão relacionadas à altas temperaturas, e vice-versa (HOEFS, 2004). Isto ocorre porque altas temperaturas favorecem a evaporação, ao passo que o vapor da atmosfera condensa em regiões frias. Conforme a água evapora, os valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ tendem a aumentar, pois o ^{16}O (mais leve) é preferencialmente carregado pelo vapor. Desta maneira, os carbonatos formados em ambientes evaporíticos tendem a apresentar valores de $\delta^{18}\text{O}$ relativamente maiores (ALLAN & MATTHEWS, 1982; HOEFS, 2004).

A análise dos dados de $\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}$ (Figura 15) revela que ocorre uma tendência de valores mais negativos para o topo da sucessão, constituindo uma curva decrescente. Com base na bibliografia disponível e no modelo paleoambiental ora proposto, pode-se afirmar que estes valores não alterados indicam clara diminuição na salinidade da água do mar, acompanhada de diminuição na temperatura, resultando em águas mais frias. Esta

variação é perfeitamente justificada, já que a presença de margas e siltitos depositados abaixo do nível de base de ondas de tempo bom indica maior aprofundamento da lâmina d'água e, portanto, diminuição na salinidade e temperaturas médias do corpo aquoso (WARREN *et al.* 2015).

Os valores e curvas de variação de arsênio e estrôncio (Figura 16, Anexo B) permitem algumas interpretações. O arsênio pode ser um elemento naturalmente presente no retículo da calcita ou da dolomita, podendo estes minerais atingirem concentrações de até 8ppm em sua composição (BOYLE & JONASSON, 1973; SMEDLEY & KINNIBURGH 2002). Porém, essa hipótese de origem natural não explica o motivo de tal elemento se encontrar concentrado anormalmente no topo da sucessão. Tal incremento considerável nas quantidades de As notada no topo da seção pode estar associada à geração de pirita autigênica em temperaturas mais baixas no fundo redutor da bacia, como observado por Smedley & Kinniburgh (2002), estando o As contido nesse mineral. Esta hipótese é reforçada pelo aumento de ferro em direção ao topo da seção (Anexo B) e pelo espessamento da lâmina d'água.

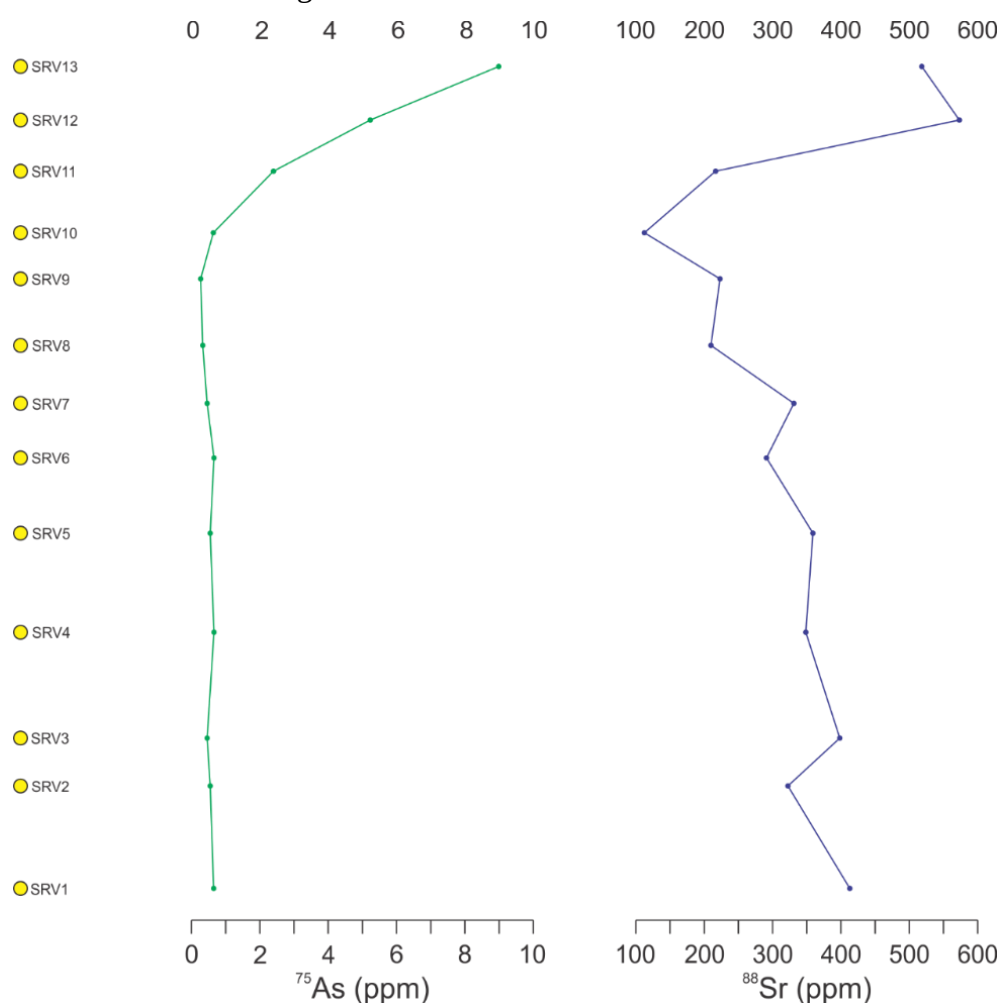


Figura 16: Curvas de variação de concentração de As e Sr nas amostras coletadas.

Devido à alta mobilidade do estrôncio, mudanças na concentração deste elemento geralmente indicam variações na taxa de intemperismo no continente (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Desta forma, aumentos na concentração de estrôncio indicam ampliações nas taxas de intemperismo, e vice-versa. Nota-se claramente uma correlação positiva entre as curvas de estrôncio e de carbono no topo (Figura 15). Isso se justifica, pois, o aumento das taxas de intemperismo é acompanhado pelo incremento no aporte de sedimentos na bacia, tal como exemplificado pela margas e pelos siltitos no topo da seção que afogam as comunidades microbianas, diminuindo assim a atividade biótica. Este incremento de Sr para o topo também se justifica pelo fato de menores razões $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (Figura 15) indicarem clima mais úmido, corroborando com a hipótese de aumento nas taxas de intemperismo continental.

Quanto aos ETRs, os dados obtidos por ICP-MS (Anexo B) foram normalizados (Anexo D) para o *Post-Archean Australian Shale* (PAAS) de Taylor & McLennan (1985), conforme o gráfico abaixo (Figura 17):

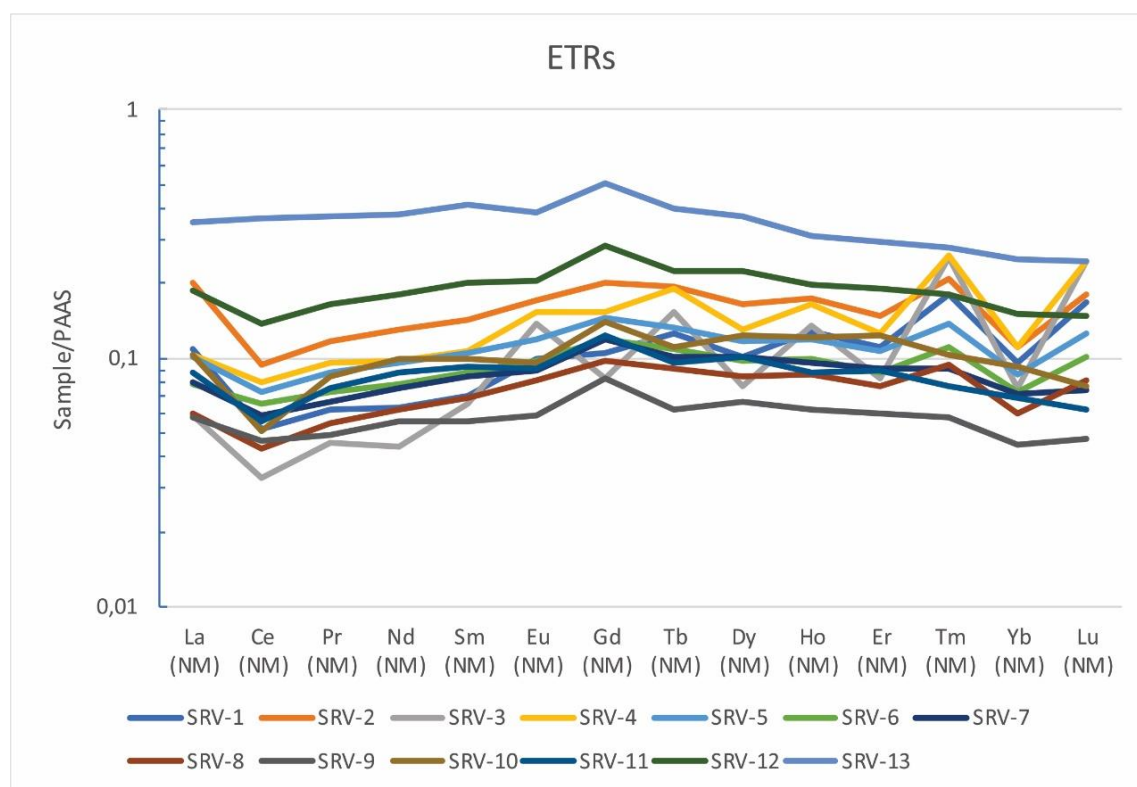


Figura 17: Gráfico de distribuição da concentração (ppm) de Elementos Terras Raras (ETRs) por amostra coletada. Dados normalizados de acordo com o *Post-Archean Australian Shale* (PAAS) de Taylor & McLennan (1985).

Conforme constatado na literatura especializada, os elementos definidos como prioridade na análise de ETRs comumente são o cério e európio.

O Ce e a razão Ce/Ce* podem ser utilizados para a análise do estado *redox* da água. O Ce é único entre os ETRs porque ele pode existir nos estados de oxidação +3 e +4. Em ambientes aquáticos oxidados, como os oceanos modernos, o Ce³⁺ é oxidado para Ce⁴⁺, que é menos solúvel e facilmente removido da coluna d'água por meio de adsorção em oxi-hidróxidos de Fe-Mn, deixando a água do mar depletada em Ce (relativamente a outros ETRs trivalentes) e produzindo anomalias negativas de Ce (ELDERFIELD & GREAVES, 1981; GERMAN & ELDERFIELD, 1990; BAU *et al.* 1996; LAWRENCE & KAMBER, 2006; SCHRODER & GROTZINGER, 2007; MEYER *et al.*, 2012; BODIN *et al.*, 2013; TOSTEVIN *et al.*, 2016).

Além do Ce, o Eu é o único outro ETR sensível ao estado *redox*. O Eu³⁺ pode ser reduzido a Eu²⁺ em ambientes redutores, resultando em uma anomalia distinta de Eu em relação a outros ETR (ELDERFIELD, 1988). No entanto, essa transformação *redox* requer condições extremamente redutoras e alta temperatura (SVERJENSKY, 1984; BAU, 1991), uma combinação mais comumente encontrada em ambientes magmáticos (RARD, 1985) e não na superfície da Terra (BAU, 1991). Sendo assim, anomalias fortemente positivas de Eu em ambientes da superfície são geralmente associadas à interação com fluidos hidrotermais redutores (MICHARD *et al.*, 1983; MICHARD & ALBARÈDE, 1986; BAU, 1991; BAU & DULSKI, 1999; WHEAT *et al.*, 2002; MEYER *et al.*, 2012). Anomalias negativas de Eu também ocorrem quando há interação com fluidos hidrotermais oxidantes e podem estar relacionados a precipitação de óxidos de ferro (FRIMMEL, 2009).

Desta maneira, foram realizados os cálculos das razões Ce/Ce* e Eu/Eu* (já com os valores devidamente normalizados), com a finalidade da detecção de possíveis anomalias que possam indicar as condições *redox* do sistema e alteração dos dados coletados, respectivamente. Cada uma das duas razões foi calculada de acordo com duas fórmulas amplamente utilizadas na literatura. São elas:

- Ce/Ce* (1) = Ce/(2Pr–Nd) (FRIMMEL, 2009)
- Ce/Ce* (2) = Ce/(Pr²/Nd) (LAWRENCE *et al.*, 2006)
- Eu/Eu* (1) = 2xEu/Sm+Gd (TOSTEVIN *et al.*, 2016)
- Eu/Eu* (2) = Eu/(0.67Sm + 0.33 Tb) (FRIMMEL, 2009)

Com base em tais cálculos, foram obtidos os resultados exibidos na Tabela 4. Para ambos os casos, foram consideradas anomalias as razões que se encontram abaixo de 0,9 e acima de 1,1 (PAULA-SANTOS *et al.*, 2018). Valores próximos a tais limites são considerados como pequenas anomalias e/ou anomalias não-significativas.

Tabela 4: Razões Ce/Ce* e Eu/Eu* obtidas com base em cálculos consolidados da literatura.

Amostra	Ce/Ce* (1)	Ce/Ce* (2)	Eu/Eu* (1)	Eu/Eu* (2)
SRV-13	0,995540046	0,995368502	0,842308919	0,943618689
SRV-12	0,926503034	0,917887327	0,851779048	0,9828528
SRV-11	0,842463022	0,826070231	0,848262456	0,977438105
SRV-10	0,731398494	0,709121948	0,799124353	0,928260954
SRV-9	1,06862586	1,053770855	0,848452659	1,009110766
SRV-8	0,90798522	0,892003956	0,973458412	1,070664348
SRV-7	1,035582877	1,013277978	0,88322236	0,995632791
SRV-6	0,962294393	0,956988619	0,943968329	1,031689576
SRV-5	0,930558676	0,920505367	0,946369544	1,033373993
SRV-4	0,863682259	0,862896963	1,173347908	1,134074449
SRV-3	0,712469626	0,712027449	1,863816877	1,474951171
SRV-2	0,903879975	0,891555062	0,998975217	1,069514718
SRV-1	0,838155412	0,83812129	1,122175898	1,115898678

Os valores obtidos para as razões Ce/Ce*, em análise conjunta com o gráfico (Figura 17), permitem a interpretação de um fundo pouco oxidado da bacia ao longo de toda a sucessão, uma vez que as anomalias negativas encontradas são muito pequenas ($\sim 0,7$) ou não-significativas ($\sim 0,9$). Pode-se inferir um fundo predominantemente anóxico da bacia nos períodos de deposição das amostras SRV6, 7, 9 e 13, onde a razão se aproxima muito de 1. Essa interpretação é respaldada por duas evidências principais: i) a litologia e os dados geoquímicos (especialmente valores Ce/Ce* que marcam o estado *redox* de águas de fundo) da amostra SRV13 permitem interpretar uma lâmina d'água muito espessa, sem circulação eficiente ou na qual o oxigênio presente não era suficiente para a oxidação total da mesma, possibilitando a precipitação de pirita em ambiente redutor e deixando o Ce em sua forma reduzida (Ce³⁺) (ELDERFIELD & GREAVES, 1981; GERMAN & ELDERFIELD, 1990; BAU *et al.* 1996; LAWRENCE & KAMBER, 2006; PAULA-SANTOS *et al.*, 2018); e ii) a interpretação de um fundo no qual a oferta de oxigênio é baixa ou inexistente corrobora com os modelos onde períodos mais secos seriam responsáveis pelo soterramento e preservação de matéria orgânica na Fm. Irati (HACHIRO, 1996).

Quanto ao elemento Európio, a maioria dos valores obtidos pelos distintos cálculos se encontram dentro do intervalo considerado normal, não existindo, a priori, uma anomalia detectável. Sendo assim, com base nos valores obtidos, pode-se dizer que tais amostras não sofreram interação com fluidos hidrotermais redutores de alta temperatura ou com fluidos oxidantes associados a óxidos de ferro. Exceção talvez possa ser feita para a amostra SRV3, na qual os valores obtidos se distanciam um pouco mais dos limites estabelecidos.

6.5. Espécies minerais e geoquímica de elementos maiores

Com base na análise de Fluorescência de Raios X (Anexo B), foram obtidos os dados de elementos maiores (em óxido) das amostras coletadas (Figura 18).

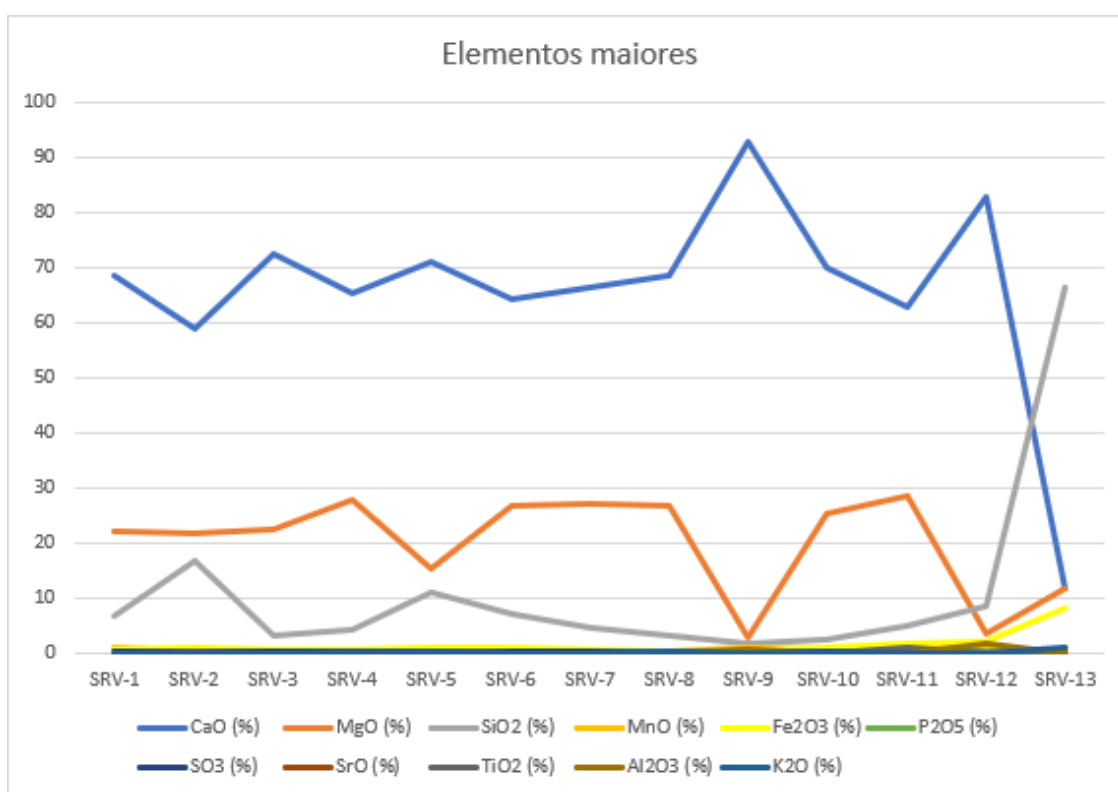


Figura 18: Trends de concentração de elementos maiores nas amostras coletadas, com base na análise de FRX.

Estes valores evidenciam, como esperado, um alto teor de Ca e Mg, elementos muito comuns em minerais carbonáticos e os principais componentes da calcita e da dolomita. Picos de Ca não significam necessariamente uma maior geração de calcita, uma vez que tal elemento também se encontra presente na estrutura da dolomita (como evidenciado na amostra SRV9). São destaques nessa análise o alto teor de SiO₂ na amostra

SRV13, corroborando a interpretação de aumento de terrígenos para o topo da sucessão, e os crescentes teores de Fe em direção ao topo.

Com base na técnica de Difração de Raios X, foram obtidos resultados quanto à discriminação de espécies minerais das amostras do presente estudo (Tabela 5).

Tabela 5: Dados de espécies mineralógicas obtidos por Difração de Raios X em porcentagem (Q: quartzo; K: feldspato potássico; Pl: plagioclásio; Ca: calcita; D: dolomita; Sid: siderita; Dw: dawsonita; A: analcima; Cli: clinoptilolita; L: laumontita; Py: pirita; Ht: hematita; Mg: magnetita; An: anfibólio; Px: piroxênio; Ot: outros; Arg Mic: argilas e micas; T: traços).

Amostra	Rocha Total																			
	Q	Feld		Carbonat				Zeólitas			Sulfat		Py	Ox Fe			An	Px	Ot	Arg Mic
		K	Pl	Ca	D	Sid	Dw	A	Cli	L	Y	Ah		Ht	Mg					
SRV13	41	2	3	39	2								2					5	6	
SRV12	21	T	2	65	4								T					5	3	
SRV11	9	T	2	2	82													5	T	
SRV10	10	T		T	85													5	T	
SRV9	4			13	78													5	T	
SRV8	6	2		5	82													5	T	
SRV7	4	T	T	18	71													5	2	
SRV6	5	2	2	16	67													5	3	
SRV5	7	T	2	45	38													5	3	
SRV4	6		T	17	67													5	5	
SRV3	9			30	56													5	T	
SRV2	10		T	18	60													5	7	
SRV1	8			48	39													5	T	

Os principais fatos que se desprendem da interpretação destes dados envolvem o tipo de carbonato que compõem tais rochas, o teor de quartzo e de pirita. Nota-se claramente que o mineral carbonático dominante na maioria das amostras analisadas é a dolomita, salvo algumas exceções (SRV1, 5, 12, 13) onde a calcita predomina. Tal fato pode ser resultante de uma geração primária dominante de dolomita, mas certamente possui influência do processo de dolomitização descrito no tópico 6.3. Os altos teores de calcita nas amostras citadas podem indicar - além do mineral primário em si - a presença de veios calcíticos nas amostras, elevando a concentração desse mineral na análise.

Quanto ao quartzo, suas contribuições mais significativas se encontram no topo da sucessão, onde a contribuição de terrígenos é maior, assim como evidenciado pela presença da marga (SRV13), pelo aumento das razões Rb/Sr (ver tópico 6.3, Figura 15 e

Tabela 3) e pelo aumento das concentrações de Sr em si (ver tópico 6.4 e Figura 16). Na amostra SRV12, o alto teor de quartzo pode também ser associado à presença de veios na amostra analisada, uma vez que o teor de SiO₂ obtido por FRX (Anexo B) no mesmo nível não é tão alto. Outras diferenças entre os dados obtidos entre FRX e DRX podem ser explicadas pelas diferentes precisões apresentadas por tais métodos; enquanto os valores de FRX são normalizados para 100% e os resultados são dados na forma de óxidos, as análises de DRX apresentam os resultados na forma de espécies minerais.

Nota-se que o mineral pirita é detectado na análise DRX no topo da sucessão, corroborando com a presença de anomalia de arsênio e a ausência de uma anomalia negativa de Ce neste nível estratigráfico. Essa interpretação também é suportada pelos maiores teores de ferro (Anexo B) e pelas maiores razões Fe/Sr (tópico 6.3, Figura 15 e Tabela 3) observados nas amostras do topo.

7. CONCLUSÕES

Com base na análise dos resultados obtidos, algumas interpretações puderam ser realizadas:

- i. A morfologia dos estromatólitos sugere um ambiente marcado pelo aumento da energia do sistema e um espessamento gradativo da lâmina d'água em direção ao topo (ROHN *et al.*, 2015), culminando em um forte aprofundamento da lâmina d'água no momento onde a plataforma é afogada e o aporte de terrígenos se consolida;
- ii. A presença de ossos de mesossauros articulados nos depósitos constitui uma evidência da contemporaneidade da deposição da marga com a Formação Irati e destes animais com o crescimento dos estromatólitos, assim como visto em Rohn *et al.* (2015);
- iii. A análise petrográfica das amostras, juntamente com as curvas de Sr e da razão Rb/Sr, além das análises DRX e FRX, evidenciam teores crescentes de material terrígeno em direção ao topo da sucessão, denotando um aporte de material siliciclástico que aumenta gradativamente no decorrer do crescimento dos microbialitos e se consolida com a deposição da marga. A análise destes elementos e razões também permitiu interpretar que não houve alteração significativa no sinal isotópico das amostras, uma vez que feições de recristalização não ocorrem de maneira pervasiva;

- iv. A tendência de aumento da razão $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ está relacionada com o aumento na atividade fotossintetizante (proliferação das CMBs) e com o soterramento de matéria orgânica em um fundo anóxico ou com circulação ineficiente de oxigênio. No topo da sucessão há uma queda brusca nos valores da razão $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, o que deve estar relacionado a uma drástica diminuição da atividade fotossintética e uma mudança abrupta das condições climáticas então vigentes no ambiente deposicional, marcada por temperaturas mais amenas e clima mais úmido;
- v. A tendência de valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}$ para o topo da sucessão indica uma diminuição na salinidade da água do mar, juntamente com uma diminuição na temperatura (temperaturas mais amenas no corpo aquoso), contrariando, ao menos localmente, o modelo geral proposto por Hachiro (1996). Esta interpretação é justificada pela presença de margas e siltitos no topo, além da já citada morfologia e do clima mais úmido;
- vi. Os valores obtidos para as razões Ce/Ce^* indicam um fundo pouco oxidado da bacia ao longo de toda a sucessão, uma vez que as anomalias negativas encontradas são muito pequenas ou não-significativas, sendo inclusive anóxico em alguns períodos. O gradativo aprofundamento da lâmina d'água e a ocorrência de mineral de ambiente redutor (pirita) corrobora essa interpretação;
- vii. Com base nos valores obtidos da razão Eu/Eu^* , pode-se dizer que tal sucessão não sofreu interação significativa com fluidos hidrotermais redutores de alta temperatura ou com fluidos oxidantes associados a óxidos de ferro;
- viii. Embora tenha ocorrido um processo de dolomitização parcial ao longo da sucessão (diagnosticado com base nos valores da razão Ca/Mg definidos por Derry et al., 1994) e uma possível remoção de Sr do sistema, os dados isotópicos não devem ser descartados. Mesmo que os valores de Mn/Sr e Fe/Sr (mais utilizados para o diagnóstico de alteração) obtidos no presente estudo não se enquadrem totalmente como inalterados em alguns limites referenciais presentes na literatura, deve-se considerar que os mesmos se enquadram em todos os limites definidos por Förling & Frimmel (2002);
- ix. A aplicação de diferentes conjuntos de razões e valores no mesmo universo de dados gerou diferentes diagnósticos quanto à existência ou não

de alteração pós-deposicional (MELEZHIK *et al.* 2001). Além disso, tais limites possuem caráter empírico e não foram estabelecidos para ambientes restritos ou extremos. Tal fato, acrescido da coerência dos resultados com a faciologia e morfologia dos microbialitos estudados, da análise petrográfica e das interpretações geradas a partir da análise dos ETRs, revela que o sinal isotópico de carbono e oxigênio se encontra preservado no local de estudo. Sendo assim, todas as interpretações paleoambientais são consideradas válidas, o que demonstra que a metodologia utilizada é confiável para este fim;

- x. Finalmente, dados sedimentológicos, geoquímicos e isotópicos permitiram inferir com precisão o paleoambiente em que se formaram os microbialitos da Fm. Irati na ocorrência de Santa Rosa do Viterbo, contribuindo de forma inédita para a interpretação dos paleoambientes costeiros então vigentes na borda norte da Bacia do Paraná durante o Permiano.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aitken, J. D. 1967. Classification and environmental significance of cryptalgal limestones and dolomites, with illustrations from the Cambrian and Ordovician of southwestern Alberta. *Journal of Sedimentary Research*, v. 37, n. 4.
- Allan, J. R., and Matthews, R. K. 1982. Isotope signatures associated with early meteoric diagenesis. *Sedimentology*, **29(6)**:797-817.
- Amaral, S. E. 1967. Contribuição ao conhecimento geológico, petrográfico e sedimentológico da Formação Irati, no Estado de São Paulo. 136f. Tese (Livre Docência) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Amaral, S. E. 1971. Geologia e petrologia da Formação Irati (Permiano) no Estado de São Paulo. *Boletim do Instituto de Geociências e Astronomia*, v. 2, p. 3-82.
- Anjos, C. W. D. D. 2008. *Fatores condicionantes na gênese dos argilominerais dos folhelhos negros e pelitos associados da formação Irati no norte da bacia do Paraná*. Doctoral dissertation, Universidade de Brasília. 127 p.
- Araújo, L. M. 2001. *Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas seqüências Irati*. Doctoral dissertation. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2v. 301p.
- Armstrong, H.A. and Brasier, M.D. 2005. Microfossil, stable isotopes and ocean-atmosphere history. In: *Microfossils*. Blackwell Publishing – Malden-USA. 2 ed. **4**:25-34.

- Asmerom, Y., Jacobsen, S., Knoll, A.H., Butterfeld, N.J. and Swett, K. 1991. Strontium isotope variations of neoproterozoic seawater: implications for crustal evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**:2883-2894.
- Azcue, J.M., Nriagu, J.O., 1995. Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario. *J. Geochem. Explor.* 52, 81–89.
- Azcue, J.M., Murdoch, A., Rosa, F., Hall, G.E.M., 1994. Effects of abandoned gold mine tailings on the arsenic concentrations in water and sediments of Jack of Clubs Lake, BC. *Environ. Technol.* 15, 669–678.
- Badaró, V. C. S. 2013. Paleobiologia e contexto deposicional de microbialitos silicificados da formação Teresina (Permiano, Bacia do Paraná) no centro do Estado de São Paulo. Doctoral dissertation. INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS.
- Banner, J. L. 1995. Application of the trace element and isotope geochemistry of strontium to studies of carbonate diagenesis. *Sedimentology*, **42**(5):805-824.
- Banner, J. L., and Hanson, G. N. 1990. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**(11):3123-3137.
- Bau, M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology*, **93**(3-4):219-230.
- Bau, M., & Dulski, P. 1999. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chemical Geology*, **155**(1-2):77-90.
- Bau, M., Koschinsky, A., Dulski, P., & Hein, J. R. 1996. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(10):1709-1725.
- Baur, W.H., Onishi, B.-M.H., 1969. Arsenic. In: Wedepohl, K.H. (Ed.), *Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin. pp. 33-A-1–33-0-5.
- Bodin, S., Godet, A., Westermann, S., & Föllmi, K. B. 2013. Secular change in northwestern Tethyan water-mass oxygenation during the late Hauterivian–early Aptian. *Earth and Planetary Science Letters*, **374**:121-131.
- Bosak, T.; Knoll, A. H.; Petroff, A. P. 2013. The meaning of stromatolites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 41, p. 21-44.
- Boyle, R.W., and Jonasson, I.R. 1973. The geochemistry of As and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.* **2**: 251–296.
- Brand, U., and Veizer, J. 1980. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system; 1, Trace elements. *Journal of Sedimentary Research*, **50**(4):1219-1236.
- Buick, R., Dunlop, J. S. R., Groves, D. I. 1981. Stromatolite recognition in ancient rocks: an appraisal of irregularly laminated structures in an Early Archaean chert-barite unit from North Pole, Western Australia. *Alcheringa*, **5**(3):161-181.
- Burne, R. V., and Moore, L. S. 1987. Microbialites: organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *Palaaios*, 241-254 p.

- Calça, C. P. 2008. *Microbiota fóssil em sílex da Formação Assistência (Subgrupo Irati, Permiano, Bacia do Paraná) no estado de São Paulo*. MS dissertation, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 82 p.
- Callefo, F., Arduin, D. H., Ricardi-Branco, F., Galante, D., Rodrigues, F., & Branco, F. C. 2018. The giant stromatolite field at Santa Rosa de Viterbo, Brazil (Paraná Basin)—A new paleoenvironmental overview and the consequences of the Irati Sea closure in the Permian. *Journal of South American Earth Sciences*, **84**:299-314.
- Chaudhuri, S., and Clauer, N. 1993. Strontium isotopic compositions and potassium and rubidium contents of formation waters in sedimentary basins: Clues to the origin of the solutes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**(2):429-437.
- Cullen, W.R., Reimer, K.J., 1989. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* 89, 713–764.
- Dahanayake, K. 1977. Classification of oncoids from the Upper Jurassic carbonates of the French Jura. *Sedimentary Geology*, v. 18, n. 4, p. 337-353.
- Demico, R. V., and Hardie, L. A. 1994. *Sedimentary structures and early diagenetic features of shallow marine carbonate deposits*. Sepm Atlas Series 1, 255p.
- Derry, L.A., Keto, L.S., Jacobsen, S.B., Knoll, A.H., Swett, K., 1989. Sr isotopic variations in upper proterozoic carbonates from Svalbard and East Greenland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2331–2339
- Derry, L.A., Kaufman, A.J. and Jacobsen, S.B. 1992. Sedimentary cycling and environmental changes in the Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**:1317-1329.
- Derry, L.A., Brasier, M.D., Corfeld, R.M., Rozanov, A.Yu. and Zhuravlev, A.Yu., 1994. Sr and C isotopes in Lower Cambrian carbonates from the Siberian craton: a paleoenvironmental record during the 'Cambrian explosion'. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **128**:671-681.
- Du Toit, A. L. 1937. Our wandering continents: an hypothesis of continental drifting. Edinburg: Oliver & Boyd, 366p.
- Dunham, R. J. 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional textures. . *Memoir AAPG* **1**:108-121.
- Dupraz, C., Pattisina, R., & Verrecchia, E. P. 2006. Translation of energy into morphology: simulation of stromatolite morphospace using a stochastic model. *Sedimentary Geology*, **185**(3-4):185-203.
- Dupraz, C., Reid, R. P., Braissant, O., Decho, A. W., Norman, R. S., & Visscher, P. T. 2009. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Science Reviews*, **96**(3):141-162.
- Elderfield, H. 1988. The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **325**(1583): 105-126.
- Elderfield, H., and Greaves, M. J. 1981. Negative cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanic ferromanganese nodules. *Earth and Planetary Science Letters*, **55**(1): 163-170.
- Embry III, A. F., and Klovan, J. E. 1971. A late Devonian reef tract on northeastern Banks Island, NWT. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, **19**(4):730-781.
- Fairchild, T. R. 2015. O que são microbialitos e como eles se formam? In: Fairchild, T. R., Rohn, R., Dias-Brito, D. 2015. Microbialitos do Brasil: do Pré-Cambriano ao Recente. *UNESPetro, Rio Claro*. 11-22p.

- Fairchild, T. R., and Sanchez, E. A. M. 2015. Microbialitos no Brasil: panorâmica de ocorrências e guia de caracterização morfológica. In: Fairchild, T. R., Rohn, R., Dias-Brito, D. 2015. Microbialitos do Brasil: do Pré-Cambriano ao Recente. *UNESPetro, Rio Claro*. 23-42p.
- Fairchild, T. R., Coimbra, A. M., Boggiani, P. C. 1985. Ocorrência de estromatólitos silicificados na Formação Irati (Permiano) na borda setentrional da Bacia do Paraná (MT, GO). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **57(1)**:17.
- Faure, K. and Cole, D. 1999. Geochemical evidence for lacustrine microbial blooms in the vast Permian Main Karoo, Paraná, Falkland Islands and Huab basins of southwestern Gondwana. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, **152**:189-213
- Fischer A. G. and Arthur, M. A. 1977. Secular variations in the pelagic realm. In: Cook H. E., Enos, P. (eds.). Deep water carbonate environments. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication*, **25**:19-50.
- Flügel, E. 2010. Microfacies and Archaeology. In: Microfacies of Carbonate Rocks. Springer, Berlin, Heidelberg. p. 903-915.
- Fölling, P. G., & Frimmel, H. E. 2002. Chemostratigraphic correlation of carbonate successions in the Gariep and Saldania Belts, Namibia and South Africa. *Basin Research*, **14(1)**:69-88.
- Frimmel, H. E. 2009. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. *Chemical Geology*, **258(3-4)**:338-353.
- Förstner, U. 1977. Metal concentrations in recent lacustrine sediments. *Arch. Hydrobiol*, **80**:172-191.
- German, C. R., and Elderfield, H. 1990. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules. *Paleoceanography*, **5(5)**:823-833.
- Glunk, C., Dupraz, C., Braissant, O., Gallagher, K. L., Verrecchia, E. P., & Visscher, P. T. 2011. Microbially mediated carbonate precipitation in a hypersaline lake, Big Pond (Eleuthera, Bahamas). *Sedimentology*, **58(3)**:720-736.
- Gorokhov, I.M. 1996. Diagenesis of carbonate sediments: the behaviour of trace elements and the strontium isotopes. In: Lithology and Paleogeography (Yu. L. Verba, ed.), 4, pp.141-164 (in Russian). St. Petersburg State University.
- Gorokhov, I.M., Semikhatov, M.A., Baskakov, A.V. et al., 1995. Sr isotopic composition in Riphean, Vendian, and Lower Cambrian carbonates from Siberia. *Stratigr. Geol. Corr.*, 3, 1-28.
- Grotzinger, J. P. 1989. Facies and evolution of Precambrian carbonate depositional systems: emergence of the modern platform archetype.
- Grotzinger, J. P., & Knoll, A. H. 1999. Stromatolites in Precambrian carbonates: evolutionary mileposts or environmental dipsticks?. *Annual review of earth and planetary sciences*, **27(1)**:313-358.
- Hachiro, J. 1991. *Litotipos, associações faciológicas e sistemas deposicionais da Formação Irati no Estado de São Paulo*. MS dissertation, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 175 p.
- Hachiro, J. 1996. *O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná*. Doctoral dissertation, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 182 p.
- Hoefs J. 2004. *Stable Isotope in Geochemistry*. SpringerVerlag, Germany. 5 ed. 244 p
- Hofmann, H. J. 1969. *Stromatolites from the Proterozoic Animikie and Sibley Groups, Ontario* (Vol. 68). Department of Energy, Mines and Resources.

- Hofmann, H. J. 1973. Stromatolites: characteristics and utility. *Earth-Science Reviews*, **9(4)**:339-373.
- Hoffman, P. 1976. .1 Stromatolite Morphogenesis in Shark Bay, Western Australia. In: Walter, M. R. Stromatolites. *Developments in sedimentology* (Vol. 20, pp. 261-271). Elsevier.
- Holzförster, F.; Stollhofen, H.; Stanistreet, I.G. 2000. *Lower Permian deposits of the Huab area, NW Namibia: a continental to marine transition*. Communications of the Geological Survey of Namibia, **12**:247-257.
- Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). 1981. *Mapa geológico do Estado de São Paulo*. Escala 1:500.000, São Paulo – SP, IPT: Vol. 1 e Vol. 2.
- Johnson, C. M., Ludois, J. M., Beard, B. L., Beukes, N. J., & Heimann, A. 2013. Iron formation carbonates: Paleooceanographic proxy or recorder of microbial diagenesis?. *Geology*, **41(11)**:1147-1150.
- Kabata-Pendias, A., and Pendias, H. 2001. Elements of group II. In: Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Kaufman A. J., Jacobsen S. B., Knoll A. H. 1993. The Vendian record of Sr and isotopic variations in seawater: implications for tectonics and paleoclimate. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **120**:409-430.
- Knoll A. H., Hayes J. M., Kaufman A. J., Swett K. & Lambert I.B. 1986. Secular variation in carbon isotope ratios from upper Proterozoic successions of Svalbard and East Greenland. *Nature*, **321**:832-837.
- Kuznetsov, A.B., Gorokhov, I.M., Semikhatov, M.A., Melnikov, N.N. and Kozlov, V.I., 1997. Strontium isotopic composition from the Inzer Formation limestones, the Upper Riphean type section in southern Urals. *Trans. Russian Acad. Sci., Earth Sci. Sections*, **353**:319-324.
- Kuznetsov, A. B., Semikhatov, M. A., Gorokhov, I. M., Melnikov, N. N., Konstantinova, G. V., & Kutyavin, E. P. 2003. Sr isotope composition in carbonates of the Karatau Group, Southern Urals, and standard curve of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in the Late Riphean ocean. *Stratigraphy and Geological Correlation*, **11(5)**:415-449.
- Kuznetsov, A. B., Ovchinnikova, G. V., Semikhatov, M. A., Gorokhov, I. M., Kaurova, O. K., Krupenin, M. T., ... & Maslov, A. V. 2008. The Sr isotopic characterization and Pb-Pb age of carbonate rocks from the Satka formation, the Lower Riphean Burzyan Group of the southern Urals. *Stratigraphy and Geological Correlation*, **16(2)**:120-137.
- Lawrence, M. G., & Kamber, B. S. 2006. The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing—revisited. *Marine Chemistry*, **100(1-2)**:147-161.
- Lawrence, M.G., Greig, A., Collerson, K.D., Kamber, B.S., 2006. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. *Aquatic Geochemistry* **12**, 39–72.
- Logan, B. W., Rezak, R., & Ginsburg, R. N. 1964. Classification and environmental significance of algal stromatolites. *The Journal of Geology*, **72(1)**:68-83.
- Maher, W.A., 1985. Arsenic in coastal waters of South Australia. *Water Res.* **19**, 933–934.
- Margulis, L., To, L. P., & Chase, D. 1981. Microtubules, undulipodia and Pillotina spirochetes. *Annals of the New York Academy of Sciences*, **361(1)**:356-368.
- Meglhioratti, T. 2006. *Estratigrafia de sequências das formações Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto (Permiano, Bacia do Paraná) na porção nordeste do Paraná e centro-sul de São Paulo*. MS dissertation, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. 132 p.

- Melezhik, V. A., Gorokhov, I. M., Kuznetsov, A. B., & Fallick, A. E. 2001. Chemostratigraphy of Neoproterozoic carbonates: implications for 'blind dating'. *Terra Nova*, **13(1)**:1-11.
- Meyer, E. E., Quicksall, A. N., Landis, J. D., Link, P. K., & Bostick, B. C. 2012. Trace and rare earth elemental investigation of a Sturtian cap carbonate, Pocatello, Idaho: evidence for ocean redox conditions before and during carbonate deposition. *Precambrian Research*, **192**:89-106.
- Miall, A.D. 1996. *The Geology of Fluvial Deposits*. Springer-Verlag, Berlin, 582 p.
- Michard, A., & Albarède, F. 1986. The REE content of some hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, **55(1-2)**:51-60.
- Michard, A., Albarede, F., Michard, G., Minster, J. F., & Charlou, J. L. 1983. Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13 N). *Nature*, **303**(5920), 795.
- Milani, E. J. 1997. *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica Fanerozoica do Gondwana Sul-Occidental*. Doctoral dissertation. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 255p.
- Milani, E.J. 2004. Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: Neto, V.M.; Bartorelli, A.; Carneiro, C.D.; Brito-Neves, B.B.de. (Coordenadores), *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo: Editora Beca. 265-279p.
- Milani, E.J. and Thomaz Filho, A. 2000. Sedimentary Basins of South America. In: Cordani, U.G.; Milani, E.J.; Thomaz-Filho, A.; Campos, D.A. (Coordenadores), *Tectonic Evolution of South America*. Rio de Janeiro: 31st International Geological Congress. 389-449p.
- Milani, E. J.; Melo, J. H. G.; Souza, P. A.; Fernandes, L. A.; França, A. B. 2007. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências Petrobras*, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2. 265-287p.
- Navarro, M., Sanchez, M., Lopez, H., Lopez, M.C., 1993. Arsenic contamination levels in waters, soils, and sludges in southeast Spain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **50**, 356– 362.
- Paula-Santos, G. M., Caetano-Filho, S., Babinski, M., & Enzweiler, J. 2018. Rare earth elements of carbonate rocks from the Bambuí Group, southern São Francisco Basin, Brazil, and their significance as paleoenvironmental proxies. *Precambrian Research*, **305**:327-340.
- Rard, J. A. 1985. Chemistry and thermodynamics of europium and some of its simpler inorganic compounds and aqueous species. *Chemical Reviews*, **85(6)**:555-582.
- Reid, R. P., Visscher, P. T., Decho, A. W., Stolz, J. F., Bebout, B. M., Dupraz, C., ... Stegge, T. F. 2000. The role of microbes in accretion, lamination and early lithification of modern marine stromatolites. *Nature*, **406(6799)**:989.
- Reuther, R., 1992. Geochemical mobility of arsenic in a flowthrough water-sediment system. *Environ. Technol.* **13**, 813–823.
- Ricardi-Branco, F., Caires, E. T., Silva, A. M. 2006. Campo de estromatólitos gigantes de Santa Rosa de Viterbo, SP: excelente registro do litoral do Mar Permiano Irati, Bacia do Paraná, Brasil. *Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil. Published*, **11(24)**:2006.
- Riding, R. 2000. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial–algal mats and biofilms. *Sedimentology*, **47**:179-214.

- Riding, R. 2011. The nature of stromatolites: 3,500 million years of history and a century of research. In *Advances in stromatolite geobiology* (pp. 29-74). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Rohn, R., Fairchild, T. R., Dias-Brito, D. 2015. Microbialitos de Santa Rosa de Viterbo, Estado de São Paulo, Formação Irati, Permiano Inferior, Bacia do Paraná. In: Fairchild, T. R., Rohn, R., Dias-Brito, D. 2015. Microbialitos do Brasil: do Pré-Cambriano ao Recente. *UNESPetro, Rio Claro*. 249-270p.
- Romero, G. R. 2015. *Geobiologia de microbialitos do Ediacarano da Faixa Paraguai e do sul do Cráton Amazônico (MS e MT): implicações paleoambientais, paleoecológicas e estratigráficas* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).
- Santos, R. V. et al. 2006. Shrimp U–Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana research*, v. 9, n. 4. 456-463p.
- Schneider, R., Mühlmann, H., Tommasi, E., Medeiros, R. D., Daemon, R. F., Nogueira, A. A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In *Congresso brasileiro de Geologia*. v. 28, p. 41-65.
- Schopf, J. W. 1992. The oldest fossils and what they mean. *Major events in the history of life*, v. 15. 29-63p.
- Schopf, J. W. 2001. *Cradle of life: the discovery of earth's earliest fossils*. Princeton University Press.
- Schopf, J. W. 2006. Fossil evidence of Archaean life. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, **361(1470)**:869-885.
- Schroder, S., & Grotzinger, J. P. 2007. Evidence for anoxia at the Ediacaran–Cambrian boundary: the record of redox-sensitive trace elements and rare earth elements in Oman. *Journal of the Geological Society*, **164(1)**:175-187.
- Semikhatov, M.A., Gorokhov, I.M., Kuznetsov, A.B. et al., 1998. The strontium isotopic composition in early Late Riphean seawater: Limestones of the Lakhanda Group, the Uchur-Maya region, Siberia. Trans. (Dokl.) Russian Acad. Sci./Earth Sci. Sections, **360**:488-492.
- Smedley, P. L., and Kinniburgh, D. G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, **17(5)**:517-568.
- Spadafora, A., Perri, E., McKenzie, J. A., & Vasconcelos, C. 2010. Microbial biomineralization processes forming modern Ca: Mg carbonate stromatolites. *Sedimentology*, **57(1)**:27-40.
- Srivastava, N. K. 2004. Estromatólito. *Paleontologia. Interciência*, 171-195.
- Stollhofen, H.; Stanistreet, I. G.; Rohn, R.; Holzförster, F.; Wanke, A. 2000. The Gai-As lake system, northern Namibia and Brazil. In: Gierlowski-Kordesch, E. H. and Kelts, K. R. (ed.) Lake basins through space and time. *Association of American Geologists Studies in Geology*, **46**:87-108.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. 1970. *Aquatic chemistry; an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*.
- Sverjensky, D. A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters*, **67(1)**:70-78.
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. 1985. The continental crust: its composition and evolution.
- Tostevin, R., Shields, G. A., Tarbuck, G. M., He, T., Clarkson, M. O., & Wood, R. A. 2016. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology*, **438**:146-162.

- Urey, H. C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of Chemical Society*, **69**: 562-581.
- Veizer, J., Compston, W., Clauer, N. and Schidlowski, M., 1983. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Late Proterozoic carbonates: Evidence for a 'mantle event' at 900 Ma ago. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**:295-302.
- Walter, M. R. 1977. Interpreting stromatolites: these fossils can tell us much about past organisms and environments if we can learn to decode their message. *American Scientist*, **65**(5):563-571.
- Warren, L. V. et al. 2015. The Serra Alta Formation, Permian, in the central-eastern portion of São Paulo State, Paraná Basin, Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, v. 45, n. 1. 109-126p.
- Wheat, C. G., Mottl, M. J., & Rudnicki, M. 2002. Trace element and REE composition of a low-temperature ridge-flank hydrothermal spring. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**(21):3693-3705.
- Wilson, J. L. 1975. *Carbonate Facies in Geologic History*. Springer-Verlag, New York. 471 p.
- Yusof, A.M., Ikhsan, Z.B., Wood, A.K.H., 1994. The speciation of arsenic in seawater and marine species. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*-Articles 179, 277–283.
- Zalán, P. V. et al. 1990. The Paraná Basin, Brazil. *Interior cratonic basins*, v. 51. 681-708p.

ANEXOS

ANEXO A – Tabela de valores de isótopos de C e O

Amostra	Nº LAMIR	$\delta \text{ C}^{13}/\text{C}^{12}$ (‰ VPDB)	$\sigma [\delta \text{ C}^{13}/\text{C}^{12}]$ (‰ VPDB)	$\delta \text{ O}^{18}/\text{O}^{16}$ (‰ VPDB)	$\sigma [\delta \text{ O}^{18}/\text{O}^{16}]$ (‰ VPDB)
SRV-1	341/18-01	-3,83	0,05	-5,96	0,05
SRV-2	341/18-02	-3,06	0,06	-3,36	0,04
SRV-3	341/18-03	-1,01	0,02	-7,29	0,07
SRV-4	341/18-04	-0,33	0,05	-5,53	0,03
SRV-5	341/18-05	-2,20	0,03	-6,40	0,03
SRV-6	341/18-06	-0,35	0,04	-5,63	0,07
SRV-7	341/18-07	-0,06	0,06	-3,60	0,05
SRV-8	341/18-08	1,35	0,04	-5,83	0,03
SRV-9	341/18-09	-2,24	0,09	-6,17	0,08
SRV-10	341/18-10	2,25	0,02	-5,27	0,06
SRV-11	341/18-11	4,41	0,08	-4,28	0,08
SRV-12	341/18-12	-3,63	0,04	-7,89	0,04
SRV-13	341/18-13	-5,37	0,05	-8,65	0,03

ANEXO B – Tabelas de valores de elementos maiores, menores e traços

Amostra	CaO (%)	MgO (%)	SiO₂ (%)	MnO (%)	Fe₂O₃ (%)	P₂O₅ (%)	SO₃ (%)	SrO (%)	TiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	K₂O (%)
SRV-1	68,6	22,1	6,6	1	0,8	0,5	0,5	< 0,1	< 0,1	-	
SRV-2	59	21,9	16,7	0,4	1	0,4	0,3	0,1	0,2	-	
SRV-3	72,4	22,5	3,1	0,6	0,6	0,4	0,3	0,1	< 0,1	-	
SRV-4	65,3	27,8	4,4	0,4	0,8	0,5	0,4	< 0,1	0,1	-	0,3
SRV-5	71,2	15,2	10,9	0,6	1	0,3	-	0,1	0,2	-	0,5
SRV-6	64,3	26,6	7	0,5	0,9	0,3	0,2	0,1	0,1	-	-
SRV-7	66,4	27,2	4,5	0,5	0,7	0,4	0,2	< 0,1	0,1	-	-
SRV-8	68,4	26,8	3,2	0,5	0,5	0,4	-	< 0,1	0,1	-	0,3
SRV-9	92,7	3	1,9	1	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,7	-
SRV-10	70,1	25,3	2,4	0,6	0,9	0,4	-	0,1	0,1	-	0,3
SRV-11	62,9	28,4	5,1	1,1	1,8	0,3	0,2	< 0,1	0,9	-	-
SRV-12	83	3,5	8,6	1	2	0,2	-	0,1	0,1	1,6	-
SRV-13	11,7	11,6	66,4	0,2	8,2	-	-	< 0,1	0,5	-	1,2

Análises por FRX

Amostra	Ba 138 (ug/g)	Mn 55 (ug/g)	Rb 85 (ug/g)	Sr 88 (ug/g)	V 51 (ug/g)	Cr 52 (ug/g)	Zn 66 (ug/g)	Zr 90 (ug/g)	Pb 208 (ug/g)	Th 232 (ug/g)	Cu 63 (ug/g)	As 75 (ug/g)	Li 7 (ug/g)	Co 59 (ug/g)	Ni 60 (ug/g)	Se 82 (ug/g)	Mo 98 (ug/g)	Ag 107 (ug/g)	Cd 111 (ug/g)
SRV-1	26,00	2817,99	0,32	412,96	23,83	6,69	437,01	0,92	3,56	0,29	6,88	0,65	5,38	1,79	30,21	0,54	0,56	0,13	0,39
SRV-2	38,13	1067,90	0,43	322,43	15,70	11,51	143,85	0,72	4,05	0,46	8,83	0,55	6,94	1,89	14,33	0,53	1,06	0,08	0,23
SRV-3	126,93	1167,21	0,26	398,40	17,31	10,47	134,42	0,50	4,39	0,25	14,31	0,46	5,26	0,97	19,97	0,64	0,58	0,09	0,25
SRV-4	26,13	953,05	1,20	348,56	25,74	4,85	119,09	0,75	9,71	0,51	11,94	0,66	9,12	1,61	16,57	0,63	0,56	0,23	0,32
SRV-5	32,01	1501,20	1,17	358,98	44,63	18,95	72,10	1,17	2,34	0,60	4,62	0,55	8,99	1,47	16,55	0,48	0,20	0,05	0,15
SRV-6	22,29	1314,99	0,97	291,08	14,15	5,77	50,22	0,63	2,39	0,45	8,09	0,66	6,99	1,23	13,81	0,46	0,18	0,05	0,13
SRV-7	24,46	1324,65	0,89	331,11	11,01	16,68	22,55	1,24	0,65	0,38	1,89	0,46	6,66	1,08	11,27	0,39	0,09	0,04	0,12
SRV-8	23,57	1248,34	0,53	209,81	17,40	7,35	44,89	0,52	1,16	0,32	4,40	0,33	5,05	1,10	18,01	0,43	0,15	0,04	0,14
SRV-9	22,25	1617,88	0,29	223,10	12,80	6,39	67,16	0,21	0,74	0,20	7,46	0,27	4,35	0,93	13,39	0,41	0,09	0,03	0,10
SRV-10	12,88	5039,93	0,29	112,50	2,23	20,70	17,84	0,36	1,22	0,21	5,20	0,64	2,24	0,68	12,77	0,47	0,06	0,02	0,17
SRV-11	30,66	1551,05	0,70	216,64	3,74	7,21	18,95	0,47	6,46	0,35	4,26	2,40	5,50	1,52	17,45	0,51	0,22	0,02	0,10
SRV-12	29,42	3535,99	1,02	573,19	5,25	4,13	19,78	0,72	2,04	0,51	6,84	5,23	23,73	5,14	16,00	0,50	0,08	0,03	0,50
SRV-13	105,23	1933,68	3,12	518,27	3,28	19,19	35,78	2,45	1,80	1,50	6,06	8,99	39,48	5,16	12,54	0,46	0,09	0,05	0,88

Amostra	Sn 118 (ug/g)	Sb 121 (ug/g)	Ir 193 (ug/g)	Au 197 (ug/g)
SRV-1	2,36	0,48	1,40	1,19
SRV-2	0,79	0,13	0,22	0,31
SRV-3	0,65	0,11	0,13	0,17
SRV-4	0,52	0,09	0,14	0,15
SRV-5	0,23	0,05	0,10	0,07
SRV-6	0,19	0,05	0,12	0,07
SRV-7	0,11	0,03	0,08	0,04
SRV-8	0,11	0,03	0,06	0,04
SRV-9	0,05	0,02	0,05	0,02
SRV-10	0,03	0,02	0,02	0,02
SRV-11	0,06	0,03	0,03	0,02
SRV-12	0,12	0,03	0,05	0,02
SRV-13	0,17	0,03	0,04	0,02

Amostra	La 139 (ug/g)	Ce 140 (ug/g)	Pr 141 (ug/g)	Nd 142 (ug/g)	Sm 152 (ug/g)	Eu 153 (ug/g)	Gd 158 (ug/g)	Tb 159 (ug/g)	Dy 164 (ug/g)	Y 89 (ug/g)	Ho 165 (ug/g)	Er 166 (ug/g)	Tm 169 (ug/g)	Yb 174 (ug/g)	Lu 175 (ug/g)
SRV-1	4,17	4,16	0,56	2,01	0,40	0,11	0,50	0,10	0,44	3,68	0,13	0,32	0,07	0,27	0,07
SRV-2	7,63	7,50	1,05	4,20	0,80	0,19	0,94	0,15	0,72	4,51	0,17	0,43	0,08	0,31	0,08
SRV-3	2,22	2,65	0,40	1,42	0,37	0,15	0,39	0,12	0,34	1,92	0,13	0,24	0,10	0,21	0,11
SRV-4	3,94	6,37	0,85	3,13	0,60	0,17	0,72	0,15	0,57	3,44	0,17	0,36	0,10	0,31	0,11
SRV-5	3,87	5,80	0,77	3,07	0,59	0,13	0,68	0,10	0,52	3,28	0,12	0,31	0,06	0,24	0,05
SRV-6	2,98	5,23	0,65	2,52	0,49	0,11	0,56	0,08	0,43	2,68	0,10	0,25	0,04	0,20	0,04
SRV-7	3,03	4,70	0,59	2,44	0,47	0,10	0,56	0,08	0,45	3,14	0,10	0,26	0,04	0,20	0,03
SRV-8	2,26	3,43	0,48	1,97	0,39	0,09	0,46	0,07	0,37	2,67	0,09	0,22	0,04	0,17	0,04
SRV-9	2,20	3,73	0,44	1,77	0,31	0,06	0,39	0,05	0,29	2,23	0,06	0,17	0,02	0,13	0,02
SRV-10	3,94	4,08	0,75	3,18	0,56	0,11	0,66	0,08	0,54	4,79	0,12	0,36	0,04	0,26	0,03
SRV-11	3,35	4,42	0,68	2,78	0,52	0,10	0,58	0,07	0,45	3,56	0,09	0,26	0,03	0,19	0,03
SRV-12	7,11	11,07	1,47	5,80	1,13	0,23	1,33	0,17	0,99	6,68	0,20	0,56	0,07	0,42	0,06
SRV-13	13,50	29,26	3,31	12,07	2,33	0,43	2,38	0,31	1,65	9,17	0,31	0,86	0,11	0,71	0,11

Análises por ICP-MS

ANEXO C - Tabela de valores de medidas de direção do alongamento preferencial dos estromatólitos

N 254	N 210	N 218	N 205	N 230	N 252	N 228	N 233	N 242
N 244	N 238	N 232	N 223	N 243	N 230	N 215	N 231	N 221
N 211	N 220	N 213	N 228	N 227	N 222	210	N 235	N 214
N 220	N 219	N 226	N 222	N 223	N 218	210	N 40	N 38
N 70	N 62	N 46	N 54	N 38	N 40	N 55	N 30	N 90
N 50	N 35	N 50	N 45	N 30	N 46	N 26	N 44	N 60
N 60	N 50	N 44	N 54	N 60	N 45	N 45	N 62	N 64
N 40	N 70	N 42	N 65	N 52	N 57	N 38	N 38	N 42
N 60	N 50	N 25	N 42	N 48	N 30	N 26	N 34	N 42
N 35	N 28	N 44	-	-	-	-	-	-

ANEXO D – Tabela de valores de ETRs normalizados pelo PAAS

Amostra	La (NM)	Ce (NM)	Pr (NM)	Nd (NM)	Sm (NM)	Eu (NM)	Gd (NM)	Tb (NM)	Dy (NM)	Ho (NM)	Er (NM)	Tm (NM)	Yb (NM)	Lu (NM)
SRV-1	0,109693	0,052057	0,062508	0,062907	0,070567	0,098768	0,105463	0,124939	0,100915	0,128209	0,111667	0,179467	0,096399	0,168034
SRV-2	0,200708	0,093811	0,117508	0,13123	0,143278	0,171686	0,200447	0,195549	0,164425	0,173648	0,146933	0,207727	0,1099	0,179768
SRV-3	0,058366	0,033167	0,04542	0,044289	0,065554	0,138852	0,083443	0,152178	0,076778	0,134231	0,083137	0,255042	0,075282	0,245509
SRV-4	0,103746	0,079644	0,095082	0,097949	0,107303	0,152844	0,153224	0,19055	0,130156	0,166058	0,12551	0,257531	0,110214	0,245672
SRV-5	0,101953	0,072523	0,086976	0,096016	0,105645	0,118697	0,145201	0,133579	0,117782	0,119106	0,106938	0,138482	0,08644	0,125033
SRV-6	0,078472	0,065353	0,073361	0,078808	0,088059	0,097817	0,119188	0,108525	0,09792	0,098638	0,087052	0,111397	0,073158	0,101917
SRV-7	0,079688	0,058772	0,066515	0,076276	0,084087	0,089596	0,118797	0,101971	0,101471	0,095156	0,091372	0,090266	0,071619	0,073856
SRV-8	0,059578	0,042888	0,054459	0,061684	0,069521	0,081776	0,09849	0,090301	0,08433	0,085418	0,077279	0,093381	0,059521	0,081789
SRV-9	0,057869	0,04661	0,049447	0,055277	0,055875	0,058606	0,082272	0,062547	0,066442	0,06162	0,059597	0,057776	0,045064	0,047754
SRV-10	0,103579	0,051036	0,084531	0,099283	0,09978	0,09572	0,139782	0,109894	0,123104	0,120395	0,123629	0,103264	0,092591	0,07767
SRV-11	0,088104	0,055245	0,076206	0,086836	0,092066	0,091304	0,123206	0,096143	0,101644	0,087875	0,08948	0,077472	0,069205	0,061935
SRV-12	0,187119	0,13833	0,165238	0,181172	0,201347	0,206052	0,28247	0,226499	0,225175	0,198626	0,191882	0,18135	0,151728	0,149309
SRV-13	0,355174	0,36577	0,372295	0,377182	0,415585	0,388387	0,50661	0,403488	0,375782	0,311024	0,295614	0,27803	0,252404	0,247726

NM = Normalizado (Dados normalizados de acordo com Taylor & McLennan, 1985)