

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Geologia

**PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DAS ROCHAS CARBONÁTICAS DA
FORMAÇÃO IRATI: ASPECTOS PALEOAMBIENTAIS, DIAGENÉTICOS E
HIDROTERMAIS**

Larissa Martins Silva

Prof.Dr. Sérgio Caetano Filho

Rio Claro (SP)

2025

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

LARISSA MARTINS SILVA

PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DAS ROCHAS
CARBONÁTICAS DA FORMAÇÃO IRATI: ASPECTOS
PALEOAMBIENTAIS, DIAGENÉTICOS E HIDROTERMAIS

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
Bacharel em Geologia.

Rio Claro – SP

2025

S586p

Silva, Larissa Martins

Petrografia e geoquímica das rochas carbonáticas da Formação Irati: aspectos paleoambientais, diagenéticos e hidrotermais. / Larissa Martins Silva. -- Rio Claro, 2025

44 p. : il., fotos, mapas

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

Orientadora: Sergio Caetano Filho

1. Metanogênese. 2. Permiano. 3. Geoquímica isotópica. I. Título.

LARISSA MARTINS SILVA

PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DAS ROCHAS
CARBONÁTICAS DA FORMAÇÃO IRATI:
ASPECTOS PALEOAMBIENTAIS, DIAGENÉTICOS E
HIDROTERMAIS

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 Bacharel em
Geologia.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Sergio Caetano Filho (orientador)

Dra. Juliana Okubo

MSc. Gabriel Correa Antunes

Rio Claro, 04 de dezembro de 2025.

Assinatura do aluno

assinatura do orientador

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos são direcionados à minha família, em especial aos meus pais, Jaci e Simone, ao meu irmão Kaiky e ao Denny, pelo apoio incondicional e incentivo nas minhas escolhas acadêmicas. Ao longo desta jornada, marcada por desafios e momentos de incerteza, o suporte recebido foi essencial para a continuidade dos meus estudos e para a superação das dificuldades enfrentadas.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Sergio Caetano Filho, pela oportunidade, pelas orientações criteriosas e pela compreensão durante todas as etapas de desenvolvimento deste trabalho, que contribuíram significativamente para o aprimoramento científico e acadêmico desta pesquisa.

Minha gratidão também ao Centro de Geociências Aplicadas ao Petróleo (UNESPetro/IGCE), pelo suporte institucional e pela infraestrutura oferecida, essenciais para a execução das atividades acadêmicas e técnicas que embasaram este estudo.

Agradeço ao Programa de Geociências Aplicadas ao Setor de Petróleo & Gás da UNESP – Rio Claro (PRH 40), pelo apoio financeiro e pelas oportunidades de capacitação, que foram determinantes no desenvolvimento técnico e na elaboração deste trabalho.

Destaco, de forma especial, os laços de amizade construídos ao longo da graduação, especialmente a Larissa Neris Alcara, e com todos aqueles que tornaram o percurso acadêmico mais humano e enriquecedor. Agradeço a todos os professores e professoras da UNESP pela dedicação ao ensino, pela paciência e pelo compromisso com a formação acadêmica, principalmente por incentivarem o pensamento crítico e despertarem o interesse científico pela Geologia.

Por fim, expresso minha gratidão aos funcionários da UNESP e a todos os colaboradores que, com seu comprometimento, garantem a qualidade do ensino e a preservação da Universidade Pública, cujos esforços são fundamentais para o pleno funcionamento da instituição.

A trajetória humana ganha sentido na capacidade de persistir diante das adversidades,
manter vivos os sonhos e encontrar, mesmo nos momentos mais difíceis, a força
necessária para recomeçar e seguir adiante, compreendendo a vida como um processo
contínuo de superação e aprendizado.

Viktor Frankl

RESUMO

As rochas carbonáticas sedimentares, como calcários e dolomitos, são fundamentais para reconstruir a história climática e oceanográfica da Terra, pois registram informações sobre as condições físico-químicas dos ambientes deposicionais por meio de assinaturas geoquímicas e isotópicas. No entanto, essas assinaturas podem ser alteradas por processos pós-deposicionais, como diagênese e hidrotermalismo este último, frequentemente ligados à atividade ígnea intrusiva. Essas alterações impactam tanto a interpretação paleoambiental quanto a caracterização de potenciais reservatórios e mineralizações. Neste contexto, o presente projeto propõe estudar o Membro Assistência da Formação Irati (Permiano, Bacia do Paraná), que foi afetado por intrusões ígneas relacionadas ao magmatismo Serra Geral. A pesquisa busca (i) caracterizar os aspectos deposicionais e eodiagenéticos dessa unidade em termos petrográficos e geoquímicos em seção sem interação com intrusões ígneas, e (ii) analisar as alterações causadas por eventos hidrotermais tardios em escala de microfácies, propondo métodos eficientes para distinguir fases primárias e alteradas, por meio de técnicas petrográficas e geoquímicas (isótopos de C e O e elementos maiores e traços). A importância do estudo se estende tanto à indústria de petróleo e mineração quanto à compreensão científica dos efeitos de eventos ígneos sobre o registro geoquímico sedimentar, especialmente em rochas antigas com poucos fósseis e sinais preservados. O trabalho também se insere em discussões globais sobre os eventos que antecederam a extinção do Permiano-Triássico.

Palavras-chave: Metanogênese; Permiano; Geoquímica isotópica.

ABSTRACT

Sedimentary carbonate rocks, such as limestones and dolostones, are crucial for reconstructing Earth's climatic and oceanographic history, as they preserve information on the physicochemical conditions of depositional environments through geochemical and isotopic signatures. However, these signatures may be altered by post-depositional processes such as diagenesis and hydrothermal activity, often associated with intrusive igneous events. Such alterations impact both paleoenvironmental interpretations and the assessment of potential reservoirs and mineralization zones. In this context, the present study focuses on the Assistência Member of the Irati Formation (Permian, Paraná Basin), which was affected by igneous intrusions related to the Serra Geral magmatism. The research aims to (i) characterize the depositional and early diagenetic features of this unit using petrographic and geochemical approaches, and (ii) investigate the alterations caused by late-stage hydrothermal events, proposing effective methods to distinguish between primary and altered phases, by applying petrographic and isotopic and elemental geochemistry tools. The relevance of this study extends to both the petroleum and mining industries and contributes to the broader scientific understanding of the effects of igneous events on the geological record, particularly in ancient rocks with scarce fossils and poorly preserved features. This work also engages with global discussions surrounding the events leading up to the Permian-Triassic extinction

Keywords: Methanogenesis; Permian; Isotopic geochemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Localização da região de estudos, mostrando a proximidade com a cidade de Saltinho – SP	14
Figura 2 Seção estratigráfica da Pedreira Amaral Machado, na região de Saltinho-SP, correspondendo à sucessão carbonática relativamente bem preservada em relação aos eventos ígneos hidrotermais.	15
Figura 3 Bacia do Paraná, apresentando a extensão no Brasil, Paraguai, Uruguai, Argentina e as Supersequências. Retirado de MILANI (1997) e modificado de HOLZ et al. (2010).....	18
Figura 4: Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná (retirado de ZAINÉ após PERINOTTO).....	20
Figura 5 A) Amostra Pam 19 114 Calcilutito exhibe estratificação plano paralela e planos irregulares. (Intervalo I) B) Amostra Pam 19 127 Amostra: Calcirrudito maciço apresentando três camadas: com intraclastos e os grãos de > 2 mm (Intervalo I). C) Amostra Pam 19 61 - Calcilutito maciço apresentando planos irregulares (Intervalo II) D) Amostra Pam 19 76: Calcilutito maciço apresentando contato de sílex irregular e estratificação plano paralela. (Intervalo II); E) Amostra: Pam 19 03: Marga com concreções; (Intervalo III); F) Amostra Pam 19 05: Calcilutito maciço apresentando mancha de óleo e laminação plano paralela. (Intervalo III)	23
Figura 6 Seção estratigráfica Amaral Machado, acompanhada pelos perfis isotópicos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ em carbonatos, e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, representando a composição isotópica de carbono na matéria orgânica. Os resultados isotópicos estão expressos em partes por mil (‰) relativos ao padrão VPDB. Também é representado o perfil $\Delta^{13}\text{C}$, representando o fracionamento isotópico entre carbonato e matéria orgânica sedimentar ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ - $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$), além das razões geoquímicas Sr/Ca, Mn/Sr e Fe/Sr, utilizadas para avaliação de alterações pós-deposicionais.....	24
Figura 7 A) Pam 19 114 - Mudstone apresentando um padrão heterolítico e na matriz micritica contém cristais equigranulares xenotópicos de cristais de calcita e piratas framboidais (Intervalo I); B) Pam 19 127 - Floatstone composto por intraclastos milimétricos, contendo detriticos e piratas framboidais (Intervalo I); C) Pam 19 32 Mudstone fraturado apresentando cristais xenotopicos de calcita, piratas cúbicas e framboidais presentes na matriz micritica, além de conter fraturas preenchidas por betume. (Intervalo II); D) Pam 19 61 Mudstone apresentando fraturas preenchidas por	

betume piritas cúbicas e framboidais. Além disso, apresenta diferença em sua composição. (Intervalo II); E) Pam 19 03 – Mudstone com padrão heterolítico fortemente recristalizado, apresentando lâminas recristalizadas paralelas ao acamamento, cristais xenotópicos de calcita espática, possui fragmento de carapaça de *Liocaris* e nódulo com fraturas. (Intervalo III); B) Pam 19 05 - Floatstone brechado, afetado por fraturas preenchidas por calcita. (Intervalo III)26

Figura 8 Relações entre os valores isotópicos de carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) e as razões elementares Fe/Sr e Mn/Sr nas amostras de carbonato da Pedreira Amaral Machado (Formação Irati)30

Figura 9 Relação entre os valores isotópicos de carbono inorgânico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) e orgânico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) nas amostras da Pedreira Amaral Machado (Formação Irati).34

Sumário

1. Introdução	11
1.1. Objetivos e Justificativas	13
1.2. Localização da área	14
2. Materiais e Métodos	15
2.1. Análises Petrográficas	15
2.2. Análises de Geoquímica Elementar	16
2.3. Análises isotópicas de carbono e oxigênio	16
3. Contexto Regional	17
3.1. Bacia do Paraná	17
3.1.1. Estratigrafia da Região de Estudo	19
3.1.2. Ambientes deposicionais e paleogeografia para o Membro Assistências, Formação Irati	20
3.2. Geologia Local	21
4. Resultados	22
4.1. Fácies e microfácies – aspectos deposicionais e diagenéticos	22
4.2. Análises isotópicas de C e O	27
4.3. Análises de geoquímica elementar	27
5. Discussão	28
5.1. Avaliação de alterações pós-deposicionais dos calcários do Membro Assistência na Pedreira Amaral Machado	28
5.2. Interpretação paleoambiental e diagenética	31
5.3. Químioestratigrafia isotópica do Membro Assistência na Seção Pedreira Amaral Machado	33

6. Conclusões	35
Referências Bibliográficas	37

1. Introdução

As Rochas sedimentares correspondem ao principal objeto de estudo dos geocientistas para reconstrução dos eventos climáticos e oceanográficos no registro geológico, por meio da utilização de diversas ferramentas geoquímicas elementares e isotópicas. Isto se deve ao fato dos calcários e dolomitos serem majoritariamente constituídos por minerais carbonáticos autigênicos, os quais apresentam maior potencial para registrar as condições físico-químicas dos paleoambientes deposicionais. Desta forma, os principais eventos que marcam o registro geológico são interpretados em grande parte por meio de assinaturas geoquímicas/isotópicas registradas em minerais autigênicos (e.g., Och and Shields-Zhou, 2012, Kump, 2014, Chappellaz et al., 2014). Em escalas mais locais/regionais, as diversas ferramentas geoquímicas também são amplamente utilizadas para análises de bacias sedimentares, por meio de correlações intra- e interbaciais, inferências sobre a evolução paleoambiental e paleoceanográfica (e.g., Weissert et al., 2008).

Para estudos com viés paleoambiental e quimioestratigráfico, isto é, nos quais o principal objetivo é inferir sobre as condições físico-químicas vigentes nos paleoambientes de deposição de uma bacia sedimentar e sua distribuição no espaço e no tempo, é necessária a premissa de que eventos pós-deposicionais não afetaram os sistemas geoquímicos aplicados e de que esses dados se aproximam do meio aquoso de precipitação dos minerais autigênicos nos ambientes sedimentares. Entretanto, os sinais geoquímicos primários (i.e., deposicionais) dos sedimentos são passíveis de alteração por processos tardios, genericamente referidos como pós-deposicionais. Esses processos são representados, principalmente, pela evolução diagenética ao longo do soterramento da bacia ou, ainda, por eventos de caráter hidrotermal, derivados de atividade tectônica ou de intrusões ígneas que afetam uma determinada bacia sedimentar. Nesse contexto, aspectos diagenéticos precoces a tardios são os mais comumente avaliados, a partir da dinâmica de elementos-traço e isótopos, derivados de observações empíricas e experimentais (e.g., Brand e Veizer, 1980; Banner, 1995; Hood et al., 2018). Quanto à evolução dos ambientes diagenéticos típica ao longo da subsidência de uma bacia, em geral, é esperado que o potencial de alteração da geoquímica dos sedimentos por processos diagenéticos diminua à medida que o soterramento avança, dada a progressiva

compactação e baixa razão fluido/rocha (e.g. Renard, 1986), sob temperaturas relativamente baixas ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Por sua vez, a ação hidrotermal pós-deposicional tardia em unidades carbonáticas e suas mudanças geoquímicas/isotópicas possuem bibliografia limitada, especialmente no que se refere a eventos ígneos intrusivos que atuam como fonte anômalas de calor na qual a maioria dos estudos é voltada aos modelos de mineralização, localizadas em regiões específicas associadas às rochas sedimentares afetadas (e.g., *skarns*, BOOMERI et al, 2010; *SEDEX*, RIEGER et al, 2021) ou às ocorrências termais sobre a maturação da matéria orgânica sedimentar (e.g., GALUSHKIN, 1997; MARTINS et al., 2023). Dessa forma, compreender as interações entre processos ígneos e rochas carbonáticas é essencial para identificar como o magmatismo e o hidrotermalismo influenciam a geração e a alteração dos produtos carbonáticos, definindo seus controles faciológicos, estratigráficos e geoquímicos.

Sobre a relevância e os motivos que justificam a proposta, destaca-se em primeiro lugar os aspectos econômicos de eventos hidrotermais associados a processos ígneos que são influenciados pela sua gênese e redistribuição de depósitos minerais em bacias sedimentares, além de impactar a permo-porosidade de reservatórios carbonáticos de hidrocarbonetos. Um exemplo notável é o campo petrolífero de Mero localizado no Bloco de Libra, considerado como uma das maiores descobertas da última década na Província do Pré-Sal das bacias marginais brasileiras (CARLOTTO et al., 2017; ANJOS et al., 2019). Esse campo petrolífero é extensivamente afetado por intrusões ígneas alcalinas, o que representa desafios relevantes para a sua produção (RANCAN et al 2018; ANJOS et al, 2019; ZHAO et al, 2019), devido a intensa percolação de fluidos com elevado potencial de modificar as propriedades permo-porosas dos calcários encaixantes por meio do fraturamento, dissolução, cimentação e alteração mineralógica metassomática com precipitação de novos minerais e neomorfismo dos minerais carbonáticos pré-existentes. Em termos de ciência base, os efeitos pós deposicionais ainda possuem um grande desafio na compreensão da preservação ou não de assinaturas geoquímicas primárias para fins paleoambientais, especialmente no registro geológico mais antigo que foi submetido à superposição de diversos eventos geotectônicos. Sob uma perspectiva crítica, as rochas sedimentares e metassedimentares antigas, especialmente as carbonáticas do registro pré-cambriano, representam o maior intervalo da história geológica do planeta e exigem o uso de ferramentas geoquímicas para reconstrução de paleoambientes, devido à escassez de

fósseis e à baixa preservação de estruturas primárias afetadas por processos neomórficos e metamórficos. Dessa forma, justifica-se a elaboração de projetos e ferramentas que permitam compreender a área de influência da alteração do produto gerado e da dinâmica metamórfica-metassomática oriunda desses eventos em sucessões sedimentares carbonáticas.

A Formação Irati, especialmente o Membro Assistência, de caráter misto carbonático-siliciclástico, possui intrusões relacionadas ao magmatismo do eocretácio da Formação Serra Geral a qual está associada à separação da Pangea e subsequente da abertura do Atlântico Sul. Além disso, os resultados desses eventos geológicos foram responsáveis pela formação de células hidrotermais indicando impactos em larga escala nos depósitos sedimentares. Do ponto de vista de paleoambientes, as análises petrográficas e geoquímicas do Membro Assistência indicam um intervalo na Bacia do Paraná o qual simboliza um período de estresse paleoambiental (FAURE e COLE, 1999; MATOS et al., 2017), em um mar epicontinental com declínio da diversidade biótica e na deposição anômala de matéria orgânica, que corresponde a um intervalo gerador de hidrocarbonetos para o sistema Irati-Pirambóia. Por outro lado, essa unidade também é pertinente a reconstruções no contexto global do Permiano, já que sua deposição antecedeu ao evento de extinção em massa mais importante do registro geológico, especificamente no limite do Permiano-Triássico, podendo guardar pistas sobre processos que possam ter contribuído para o desencadeamento de tais eventos.

1.1. Objetivos e Justificativas

O presente Trabalho de Conclusão de Curso tem como objetivo principal caracterizar as assinaturas petrográficas e geoquímicas deposicionais e pós-deposicionais do Membro Assistência da Formação Irati, relacionando-as ao contexto paleoambiental e paleogeográfico da unidade, bem como à história diagenética. O estudo foi realizado por meio das descrições de fácies e microfácies sedimentares de uma seção colunar, sem interações aparentes com rochas ígneas intrusivas, juntamente com as composições isotópicas de C e O, elementos maiores e traços. Como objetivo secundário, tem-se a análise das possíveis modificações pós-deposicionais mais sutis resultantes da atividade ígnea-hidrotermal em unidades sedimentares carbonáticas afetadas, com base em aspectos faciológicos e geoquímicos, sugerindo a aplicação de ferramentas geoquímicas

que sejam eficazes na identificação e distinção destas fases, que nem sempre são facilmente reconhecíveis por meio de análises petrográficas.

1.2. Localização da área

A região de estudo encontra-se na zona rural ao sul do município de Saltinho - SP e o acesso se dá pela Rodovia Cornélio Pires (SP 127; BR- 373), na altura do km 57, no sentido Piracicaba – Tietê. A área corresponde a Cava Monte Olimpo da Mineração Amaral Machado pertencente ao Membro Assistência da Formação Irati, constituído por calcários dolomíticos e folhelhos pirobetuminosos em contato com os siltitos e argilitos da Formação Corumbataí e ambas as formações são abatidas por falhas normais e encaixadas sobre as rochas da Formação Tatuí, além de um dique de diabásio correlato à Formação Serra Geral (FRIES, 2008).

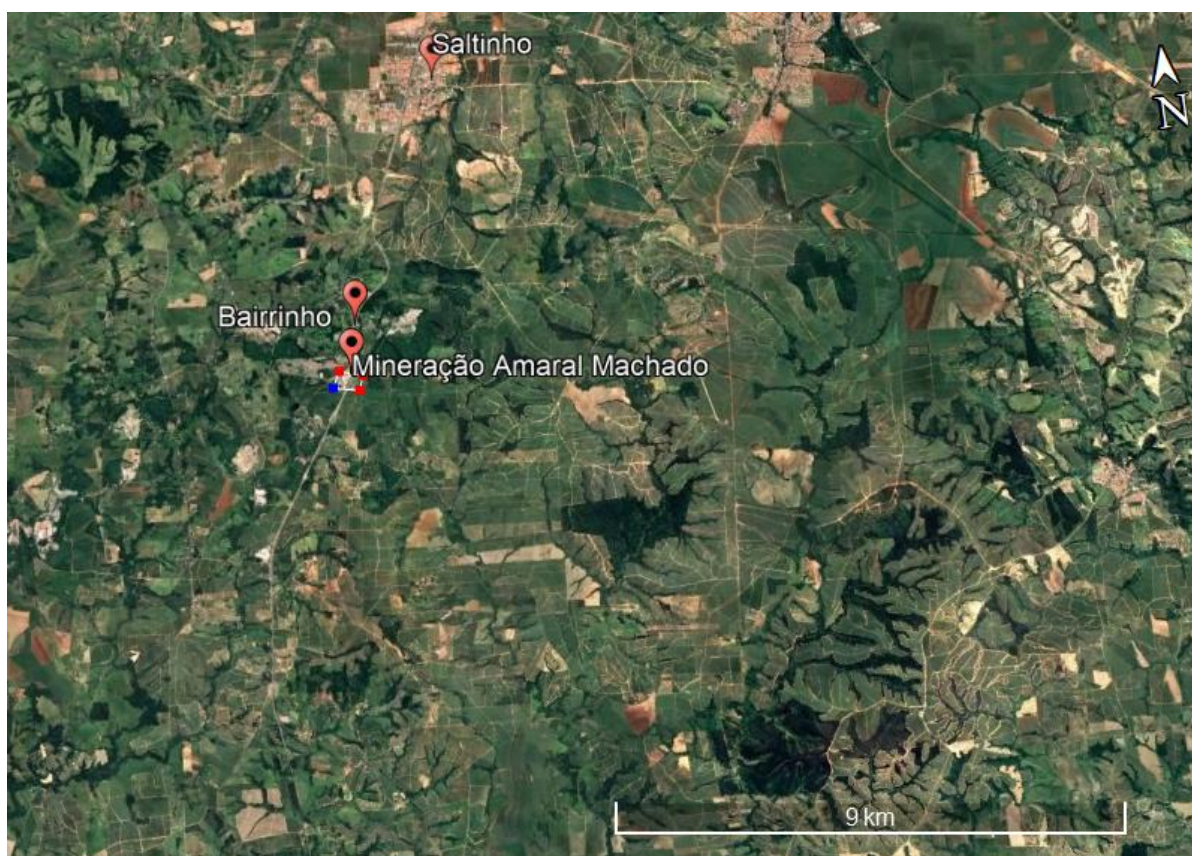


Figura 1 Localização da região de estudos, mostrando a proximidade com a cidade de Saltinho – São Paulo.

2. Materiais e Métodos

Este projeto utilizou amostras coletadas em projeto anterior, desenvolvido em parceria entre a UNESP e Consórcio de Libra, as quais se encontram disponíveis na litoteca do Centro de Ciências Naturais Aplicadas - UNESPetro/IGCE. A sucessão investigada é considerada pouco afetada pelo evento ígneo intrusivo reconhecido regionalmente (Figura 2).



Figura 2 Seção estratigráfica da Pedreira Amaral Machado, na região de Saltinho - SP, correspondendo à sucessão carbonática relativamente bem preservada em relação aos eventos ígneos hidrotermais apresentando 18 metros de espessura.

2.1. Análises Petrográficas

Com o objetivo de avaliar as características paleoambientais e diagenéticas, além de possíveis alterações hidrotermais derivadas das intrusões ígneas na unidade, foi realizada a descrição petrográfica de trinta e duas lâminas, por meio do microscópio Axio Imager. A2 Zeiss com câmera. As amostras foram descritas macroscopicamente utilizando-se a nomenclatura de Grabau (1904) e, a partir das análises petrográficas,

segundo a classificação de rochas carbonáticas de Dunham (1962), expandida por Embry & Klovan (1971), considerando-se as relações texturais, tipos de grãos e relação arcabouço-matriz.

2.2. Análises de Geoquímica Elementar

As análises geoquímicas para determinação das concentrações de elementos maiores e traços foram realizadas pela técnica de Fluorescência de Raios-X e ICP-MS, com o objetivo de quantificar os elementos maiores traços nas rochas carbonáticas, visando-se discriminar as assinaturas dos ambientes deposicionais e/ou eodiagenéticos, bem como aquelas eventualmente associadas às alterações microscópicas de caráter ígneos/hidrotermais. As análises dos elementos maiores e traços foram realizadas nos laboratórios NAP Geoanalítica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Os elementos maiores foram medidos pela técnica de fluorescência de raios-X seguindo os métodos descritos por Mori et al. (1999). As análises de elementos traços foram realizadas pela técnica de ICP-MS, seguindo os procedimentos descritos por Navarro et al. (2008).

2.3. Análises isotópicas de carbono e oxigênio

Em relação às análises isotópicas de carbono e oxigênio em carbonatos, o pó dos carbonatos foi obtido por meio da microperfuração das regiões específicas das amostras de interesse (matriz, cimentos e preenchimento de fratura, etc), com o intuito de se obter maior representatividade dos componentes petrográficos de interesse. As análises isotópicas foram efetuadas por meio da técnica de espectrometria de massas de razão isotópica (IRMS), no Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de Brasília (UnB). Os isótopos de C e O são representados por meio de razões isotópicas, utilizando-se a notação delta (δ), em partes por mil (‰) com referência ao padrão *Vienna Pee Dee Belemnite* (VPDB). Além disso, foram investigadas as composições isotópicas de carbono em matéria orgânica. Para estas análises, cerca de 5g do pó das rochas carbonáticas foi decarbonatado com HCL 6N, deixado 24h em reação, incluindo 2h de reação em banho maria à 60 °C, para completa dissolução de dolomita. Após esta etapa, as amostras foram lavadas 3 vezes com água ultrapura e deixadas para secar em estufa. Cerca de 5 mg de amostras foram pesadas em cápsulas de estanho e foram analisadas pela

técnica de Analisador Elementar acoplada ao IRMS (EA-IRMS), no Instituto de Estudos Avançados do Mar (IEAMar) da UNESP.

3. Contexto Regional

3.1. Bacia do Paraná

Abrangendo uma vasta extensão territorial, a Bacia do Paraná está situada na América do Sul e estende-se pela porção meridional do território brasileiro, oriental do território paraguaio, nordeste da Argentina e norte do Uruguai, somando aproximadamente 1.600.000 km² (MILANI et al., 2007). Além disso, a parte predominante da bacia está situada no Brasil e abrange os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, Mato Grosso do Sul, Goiás, São Paulo e Minas Gerais. Trata-se de uma bacia intracratônica com formato quase elíptico, alongado no sentido NNE-SSW com 1.750 km de extensão largura média 900 km e o seu preenchimento atinge aproximadamente 6.000 metros de rochas sedimentares e vulcânicas no centro geométrico, coincidente com a calha do Rio Paraná. Os limites da bacia são definidos por afinamento das camadas, com contornos esculpidos pela erosão ou de origem tectônica (ZALÁN et al., 1987).

Em relação às rochas da Bacia do Paraná, foram depositadas sobre o antigo escudo do continente Gondwana, após o colapso dos orógenos formados durante o Ciclo Brasileiro no Neoproterozoico (ZALÁN et al., 1991). Inicialmente, Bacia do Paraná teve origem como um golfo (ZALÁN et al., 1990, MILANI, 1992) com abertura para o Oceano Panthalassa, posteriormente evoluindo para uma depressão intracratônica (MILANI, 1998), através da deposição de rochas sedimentares no Paleozoico Inferior, passando por intenso magmatismo fissural, encerrado no final do Mesozoico e abertura do Atlântico Sul (ALMEIDA, 1969; ALMEIDA, 1980).

No cenário tectono-sedimentar do Gondwana ocidental, os primeiros pacotes sedimentares da bacia foram depositados ainda no (Neo-Ordoviciano), enquanto a margem do paleocontinente passava por efeitos dos eventos geodinâmicos da Orogenia Oclóyica, com a colisão do Terreno Pré-Cordilheirano (RAMOS, 1988). Esse processo resultou um campo compressivo regional, responsável pela reativação de antigas estruturas do embasamento e criação do espaço de acomodação NE-SW da primeira

unidade cratônica da Bacia do Paraná (MILANI, 1997; MILANI e RAMOS, 1998). As zonas de fraqueza com orientação NE-SW e NW-SE do embasamento configuram-se como elementos tectônicos de reativação, responsáveis por controlar a sedimentação da bacia durante a sua evolução (SOARES et al., 1974; ALMEIDA, 1980).

De acordo com Milani et al. (2007), foram reconhecidos seis grandes episódios de sedimentação na Bacia do Paraná, ou Supersequências, intercalados com alguns hiatos deposicionais. As supersequências são classificadas como: i) Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), com as formações Alto Garças, Iapó e Vila Maria; ii) Paraná (Devoniana), com as formações Furnas e Ponta Grossa; iii) Gondwana I (Carbonífera-Eotriássica), incluindo os grupos Itararé, Guatá e Passa Dois; iv) Gondwana II (Mesotriássica-Neotriássica), compostas pelas formações Pirambóia e Rosário do Sul; v) Gondwana III (Neojurássico- Eocretáceo), compostas pelas formações Botucatu e Serra Geral; e vi) Bauru (Neocretáceo), com os grupos Bauru e Caiuá.

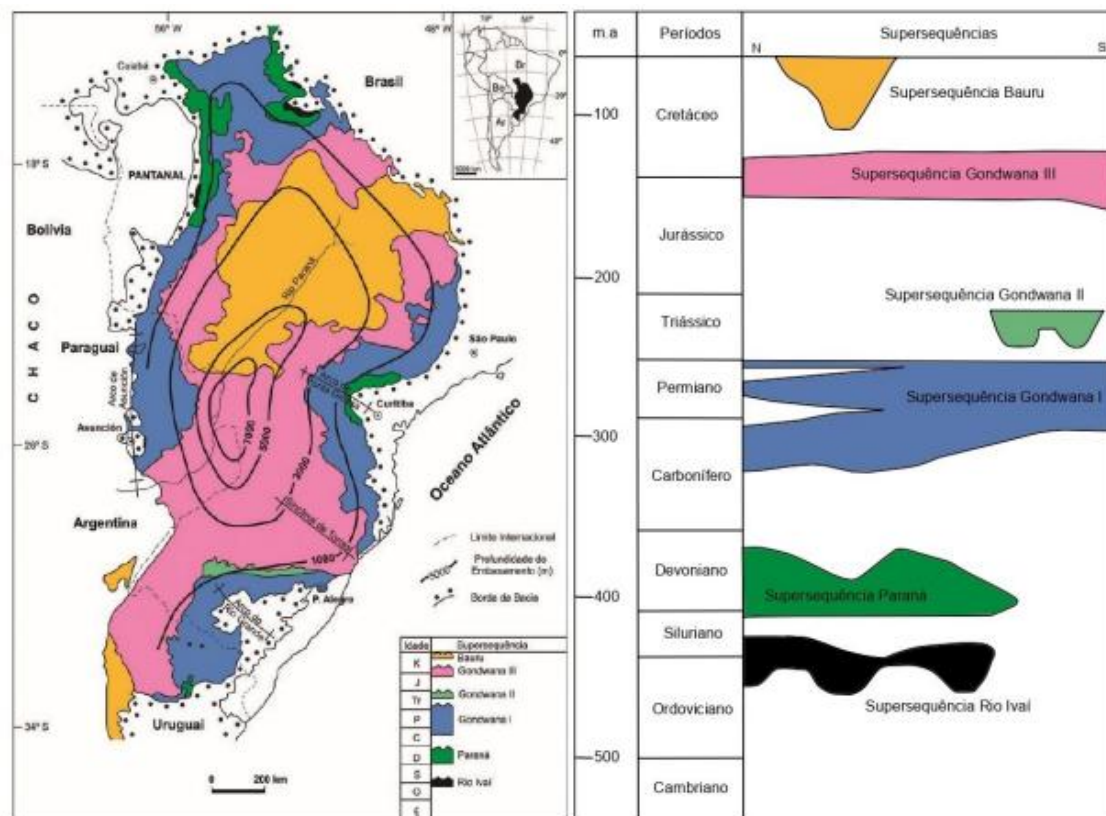


Figura 3 Contexto geológico da Bacia do Paraná, apresentando a extensão de seu registro sedimentar em A no Brasil, Paraguai, Uruguai, Argentina e as Supersequências, bem como sua carta estratigráfica simplificada. Retirado de MILANI (1997) e modificado de HOLZ et al. (2010).

3.1.1. Estratigrafia da Região de Estudo

Conforme abordado no tópico anterior, a região do estudo, porção centro-leste da bacia, são identificadas as rochas pertencentes da Supersequência Gondwana I (MILANI, 1997), apresentando idades mais jovens que o Carbonífero Médio. Estão presentes o Grupo Itararé e as formações Tatuí, Irati e Corumbataí. Em relação às unidades estratigráficas mesozoicas são compostas pelas rochas areníticas da Formação Piramboia e pelos basaltos da Formação Serra Geral, com diversos diques associados. Os depósitos cenozoicos incluem a Formação Rio Claro e depósitos aluvionares (CPRM, 2006).

O Grupo Itararé é indiviso no estado de São Paulo, apresenta grande complexidade faciológica e é constituído por conglomerados, arenitos, argilitos, folhelhos e diamictitos (SOARES, 1972). Sua espessura chega até 900m tendo sua deposição ocorrida em um paleoambiente flúvio-deltaico a marinho plataformais com influência da glaciação permocarbonífera (MATTOS, 2012).

A Formação Tatuí corresponde ao Grupo Guatá dos estados do sul do Brasil, dividido nas formações Rio Bonito e Palermo (GORDON Jr., 1947). Segundo Soares (1972), a Formação é caracterizada como unidade pós-glacial sotoposta à Formação Irati. Este mesmo autor subdividiu a Formação Tatuí em dois membros: o membro basal e o membro de topo. O membro basal é constituído por siltitos e arenitos muito finos de coloração avermelhada, de acamamento fino a espesso, raramente laminado, apresentando intercalações de arenitos finos com estratificações paralelas e camadas finas calcárias de coloração esbranquiçada e sílex. O membro de topo é caracterizado por siltitos cinza-esverdeados carbonosos, com intercalações de arenitos finos maciços e concreções calcárias. As fácies sedimentares do membro superior da Formação Tatuí marcam a transição de depósitos aluviais passando para depósitos de mar raso com barras de maré e depósitos plataformais de sedimentação pelito-carbonática (FULFARO et al., 1984, STEVAUX et al., 1986; ASSINE et al., 2003).

A subdivisão do Grupo Passa Dois por Schneider et al. (1974) nas formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto é considerada nas porções central e sul do Lineamento Tietê, enquanto a norte, nos estados de São Paulo, Mato Grosso e Goiás, o Grupo Passa Dois se constitui das formações Irati e Corumbataí, subdivisão presente na área de estudo.

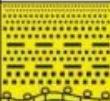
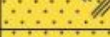
ERA	PERÍODOS	GRUPO	FORMAÇÃO	LITOLOGIA	Espes. Aprox. (metros)	DESCRIÇÃO SUCINTA	AMBIENTE DE DEPOSIÇÃO
CENOZOICA	QUATERNÁRIO		RIO CLARO		30	Arenito pouco consolidado com lentes de argilas e níveis conglomeráticos na base (Arenitos = reservatório de água subterrânea em poços rasos da região de Rio Claro)	Continental: Planície aluvial e lacustre, Coluviões.
	NEÓGENO		ITAQUERI		100	Arenito conglomeráticos e Arenitos silificados / ferricretes	Continental: Leques Aluviais, Fluvial e Lacustre.
	PALEÓGENO		SERRA GERAL		100	Derrames de basaltos com lentes de arenito na base. Diques e soleiras de diabásio (Basalto e diabásio = matéria prima para brita)	Magmatismo Fissural
MESOZOICA	CRETÁCEO	SÃO BENTO	BOTUCATU		100	Arenito bem selecionados com grão bem arredondados e bem esféricos, pouca argila.	Continental: Desértico
	JURÁSSICO		PIRAMBOÍIA		150	Arenito com grãos arredondados e esféricos. Diversos níveis de lamitos.	Continental: Fluvial e Desértico
	TRIÁSSICO		CORUMBATAI		100	Siltito contendo lentes de arenitos finos. Argilitos, siltitos, arenitos finos, níveis de calcário dolomíticos e coquinas. (Argilitos = matéria prima para indústria de cerâmica da região de Rio Claro)	Continental: Lacustre. Transicional: Planície de Maré
			IRATI		40	Folhelhos, siltitos, folhelhos probetuminosos, calcários dolomíticos (pedreiras de calcário na região de Assistência, Ipeúna e Piracicaba / Salinho)	Transicional: Laguna Marinho Raso: Plataforma
PALEOZOICA	PERMIANO	GUATÁ	TATUI		50	Siltitos e siltitos arenosos	Transicional: Planície Costeira Marinho Raso: Plataforma
			Grupo ITARARÉ (indiviso no Estado de São Paulo)		100	Arenitos, siltitos, varvitos e diamictitos (alguns verdadeiros tilitos) (Arenitos = reservatórios de água subterrânea) Siltitos e siltitos arenosos em poços profundos da região.	Continental (Glacial): Aluvial - Leques e Fluvial; Lacustre. Transicional: Deltas. Marinho (glácio-marinho): Plataformais
		CARBONÍFERO		EMBASAMENTO			Granitos, migmatitos, gnaisses, xistos, quartzitos.
Pré-Cambriano							

Figura 4: Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná (retirado de PERINOTTO & ZAIANE, 2008).

A Formação Irati foi subdividida em Membro Taquaral (base) e Membro Assistência (topo) por BARBOSA e ALMEIDA (1949). Esta formação é a que apresenta maior identidade estratigráfica e homogeneidade espacial dentre as demais unidades da bacia, e sua deposição está associada a um período de grande estabilidade tectônica (GAMA Jr, 1979).

3.1.2. Ambientes deposicionais e paleogeografia para o Membro Assistências, Formação Irati

Segundo Araújo (2001), os ambientes deposicionais e a paleogeografia associados à Formação Irati, são organizados em três domínios deposicionais para as fácies: rampa interna carbonática, situada acima do nível médio das ondas normais; rampa intermediária, posicionada entre o nível médio das ondas normais e de tempestades e rampa distal, localizada abaixo do nível médio das ondas de tempestades. O domínio de rampa interna é caracterizado pela litofácies carbonáticas demonstrando recorrentes

feições de exposições subaéreas, evaporitos associados a ação de fluxos ocasionados pelas tempestades. Desse modo, a relação de rampa interna, fica limitada a fase de implantação da sedimentação carbonática, caracterizando, litoestratificamente, a base do Membro Assistência. A rampa intermediária, apresenta a sedimentação mista, carbonática-siliciclástica possuindo laminação planar nos folhelhos e de estrutura grumosa nos mudstones, indicando a deposição em ambiente de baixa energia. Por último, o domínio de rampa distal se caracteriza pela presença de folhelhos carbonosos, com o predomínio das laminações paralelas planares e onduladas, indicando a baixa energia das correntes no ambiente.

Para compreender o ambiente deposicional do Membro Assistência, a deposição da Formação Irati, ocorrida em um mar epicontinental. Alguns autores descrevem o mar Irati como um golfo, devido à presença de evaporitos e aos ritmitos de carbonatos e folhelhos, interpretados como reflexo de variações climáticas ligadas a ciclos orbitais (MILANI, 1997; HACHIRO, 1996; HACHIRO & COIMBRA, 1993). Somando-se a isso, para Milani et al. (2007), a unidade mostra um evento singular na evolução da Bacia do Paraná: uma efetiva restrição na circulação de águas entre a sinéclise e o oceano Panthalassa. Araújo (2001) pressupõe que a ligação com o oceano acontecia apenas no extremo sul do continente americano, próximo Patagônia, mas com circulação interna entre as águas das bacias do Paraná, Karoo, Huab e Ilhas Falklands. Diante desse cenário, acumularam-se os carbonatos e evaporitos na porção norte da bacia, apresentando um conteúdo orgânico onde atingiu níveis elevados que já foram registrados em depósitos sedimentares ao longo da história geológica.

3.2. Geologia Local

A área de estudos está situada na Cava Monte Olimpo pertencente à Mineradora Amaral Machado em Saltinho - SP, onde é realizada a extração da camada de dolomito do Membro Assistência da Formação Irati. Na região de Rio Claro, as rochas dolomíticas constituem uma fonte mineral significativa, com relevância econômica local, sendo amplamente utilizadas na agricultura como corretivo de solo (SOUZA, 2003).

Somando-se a isso, na Cava Monte Olimpo afloram as rochas sedimentares paleozoicas da Formação Corumbataí, aflorantes superficialmente, e intrusivas básicas mesozoicas da Bacia do Paraná, associadas ao Magmatismo Serra Geral.

4. Resultados

4.1. Fácies e microfácies – aspectos deposicionais e diagenéticos

A seção estratigráfica estudada, aqui denominada Pedreira Amaral Machado (PAM), apresenta rochas carbonáticas e siliciclásticas e foi dividida em três intervalos informais, com a metragem considerada tendo como *datum* o contato superior com a Formação Corumbataí. Inicia-se no primeiro intervalo, entre -18 a -12 m na base, com o predomínio de calcarenitos e calciruditos acamadados com coloração bege, com estrutura maciça, e as vezes intercalados a calcilutitos com laminações plano- paralelas, apresentando coloração cinza escuro, variando de 0,2 a 0,2 mm, como observada na Figura 5 A e B. Neste intervalo predominam camadas de grainstones, packstones e rudstones, essencialmente intraclásticos.

No que se refere ao segundo intervalo, entre -12 a -6 m, apresenta calcilutitos com estrutura maciça, com laminações irregulares ou plano paralelas com camadas centimétricas a qual possui padrão heterolítico de coloração bege a cinza escura intercaladas a folhelhos betuminosos (Figura 5 C e D). Vale ressaltar a presença subordinada de camadas de calcirruditos, compostos por intraclastos na fração grânulo.

Por fim, no terceiro intervalo, entre -6 a 0 m, representando o topo do membro Assistência na seção, encontra-se ainda o padrão heterolítico, entre calcilutitos e folhelhos, entretanto, com maior frequência de camadas carbonáticas mais espessas e brechadas, com estrutura maciça e concreções e fraturas preenchidas por calcita, evidenciando uma sucessão heterolítica de calcilutitos e folhelhos, com o predomínio de laminação plano-paralela. (Figura 5 E e F). O contato superior com a unidade sobrejacente é marcado por uma discordância litológica abrupta, em contato direto com siltitos e folhelhos da Formação Corumbataí. A seguir, serão descritas em detalhe as fácies e microfácies identificadas na seção, seguindo a classificação de Dunham (1962), expandida por Embry & Klován (1971). A Figura 6 apresenta o empilhamento

litofaciológico da seção PAM, acompanhada pelos perfis geoquímicos descritos na sequência.

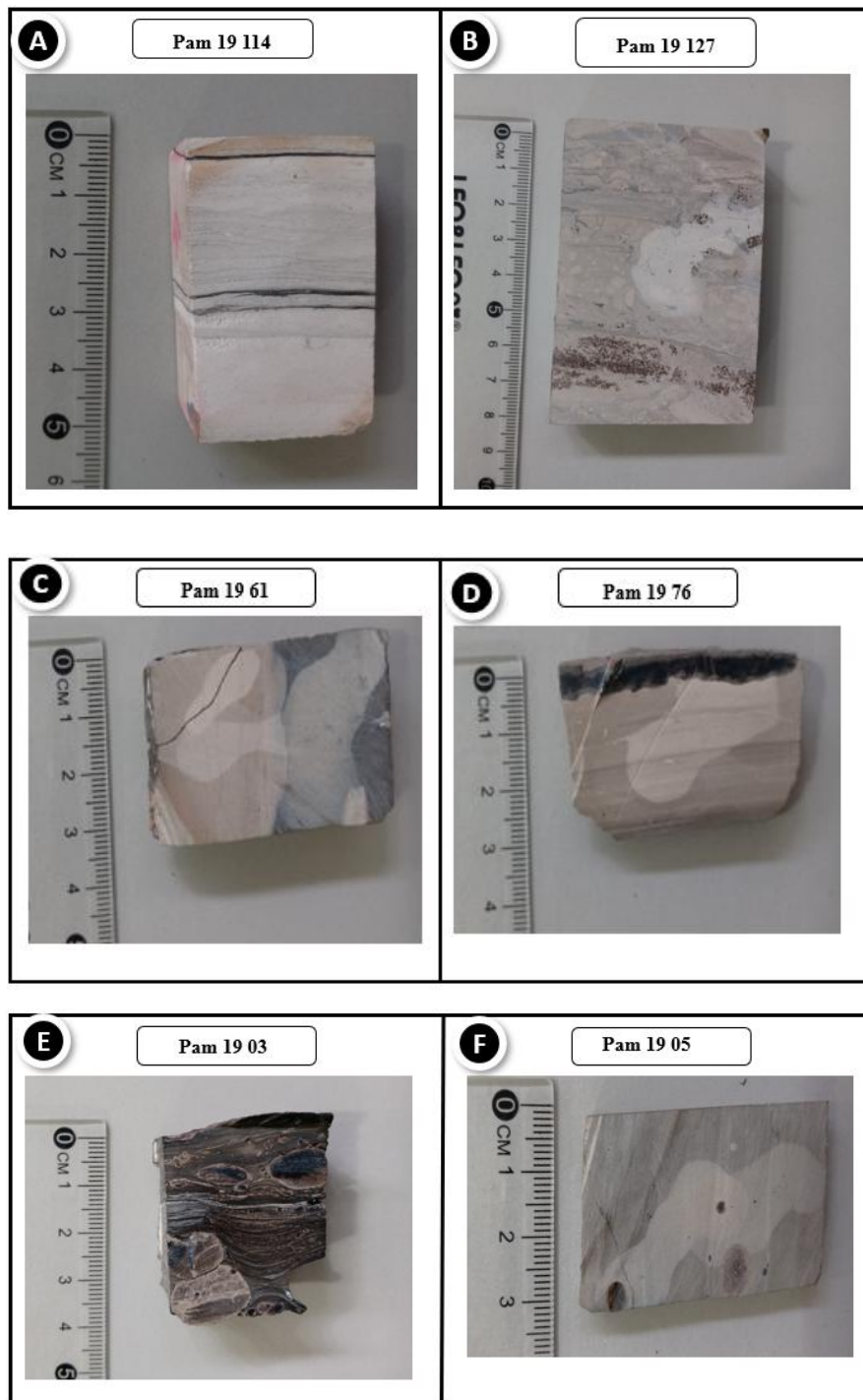


Figura 5 A) Amostra Pam 19 114 Calcilutito exibe estratificação plano paralela e planos irregulares. (Intervalo I) B) Amostra Pam 19 127 Amostra: Calcirrudito maciço apresentando três camadas: com intraclastos e os grãos de > 2 mm (Intervalo I). C) Amostra Pam 19 61 - Calcilutito maciço apresentando planos irregulares (Intervalo II) D) Amostra Pam 19 76: Calcilutito maciço apresentando contato de sílex irregular e estratificação plano paralela. (Intervalo II); E) Amostra: Pam 19 03: Marga com abundantes concreções; (Intervalo III); F) Amostra Pam 19 05: Calcilutito maciço apresentando mancha de óleo e laminação plano paralela. (Intervalo III)

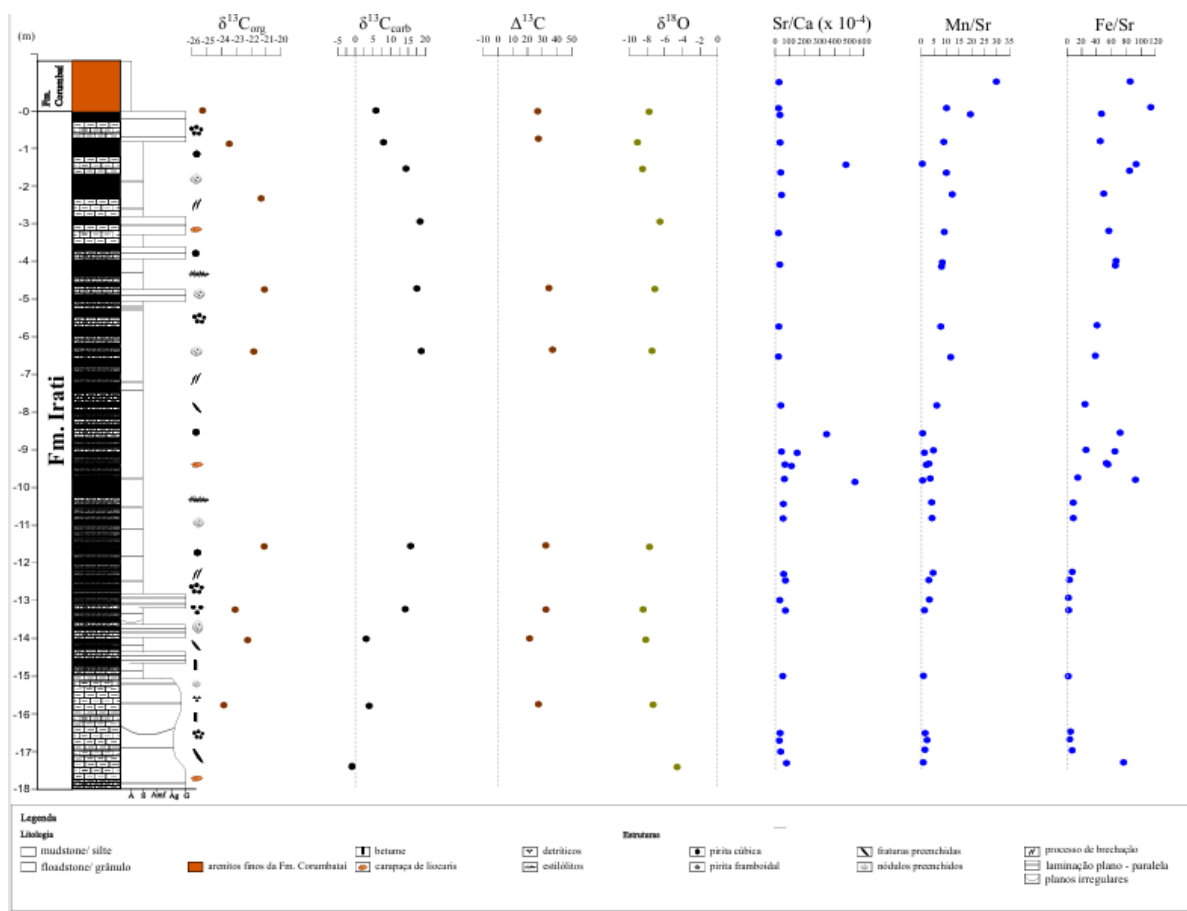


Figura 6 Seção estratigráfica Amaral Machado, acompanhada pelos perfis isotópicos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ em carbonatos, e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, representando a composição isotópica de carbono na matéria orgânica. Os resultados isotópicos estão expressos em partes por mil (‰) relativos ao padrão VPDB. Também é representado o perfil $\Delta^{13}\text{C}$, representando o fracionamento isotópico entre carbonato e matéria orgânica sedimentar ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$), além das razões geoquímicas Sr/Ca, Mn/Sr e Fe/Sr, utilizadas para avaliação de alterações pós-deposicionais.

O primeiro intervalo, de -18 a -12 m, apresenta fácies floatstone/packstone intensamente fraturadas e recrystalizadas, apresentando estrutura predominantemente maciça com grãos detríticos na fração silte associados à matriz micrítica. As fraturas estão preenchidas por óxidos, cristais de calcita espática, betume, além de pirita cúbica e framboidal. Além disso, foram identificados os microfósseis, destacando a carapaças mineralizadas do crustáceo *Liocaris*, presente na matriz micrítica. O intervalo I está apresentado nas Figuras 7 A e B.

No que se refere ao segundo intervalo, com -12 a -6 metros, estão presentes as fácies mudstone intensamente recrystalizado com ocorrência local de padrões de finas laminações heterolíticas, e exibindo intercalações com grainstones intraclásticos recrystalizados apresentando estrutura maciça. Além disso, é composta por nódulos de diversos tamanhos, frequentemente fraturados, coalescentes e de origem eodiagenética,

considerando a deformação das laminações. Nas bordas dos nódulos, observa-se a presença de pirita com cristais bem formados, enquanto no interior ocorrem fraturas preenchidas por cristais equigranulares e xenotópicos de calcita espática, além de betume, exibido na Figura 7 C e D. Somando-se a isso, o mesmo intervalo apresenta os processos de fraturamento e formação de brechas carbonáticas, acompanhados por estilólitos, indicativos de compactação física e química associados à dissolução.

Por fim, no terceiro intervalo, de -6 a 0 metros, estão presentes as fácies mudstone fraturado, micritizado e laminado, com estrutura maciça e textura bem selecionada. Enquanto isso, a matriz contém variações significativas de coloração e composição química. Este intervalo é marcado por um intenso processo de brechação e fraturamento. As fraturas estão preenchidas por betume, calcedônia, calcita espática e por um expressivo acúmulo de pirita cúbica e framboidal com faces bem definidas, dispersas na matriz. Observa-se ainda a presença de calcedônia fibro-radiada preenchendo poros em porosidade secundária. O fraturamento acentuado resulta em abundante ocorrência de nódulos fraturados, com pirita cúbica e framboidal concentrando-se nas bordas, onde também possui cristais irregulares de calcita. Além disso, são identificados estilólitos evidenciando compactação química associada à dissolução. No mesmo intervalo, a fácies floatstone com a presença de intraclastos e fortemente recristalizado, apresentando estrutura maciça mal selecionada. Ademais, possui calciesferas, além de um expressivo acúmulo do crustáceo *Liocaris*, assim como pirita cúbica e framboidal. O intervalo III está ilustrado nas Figura 7 E e F.

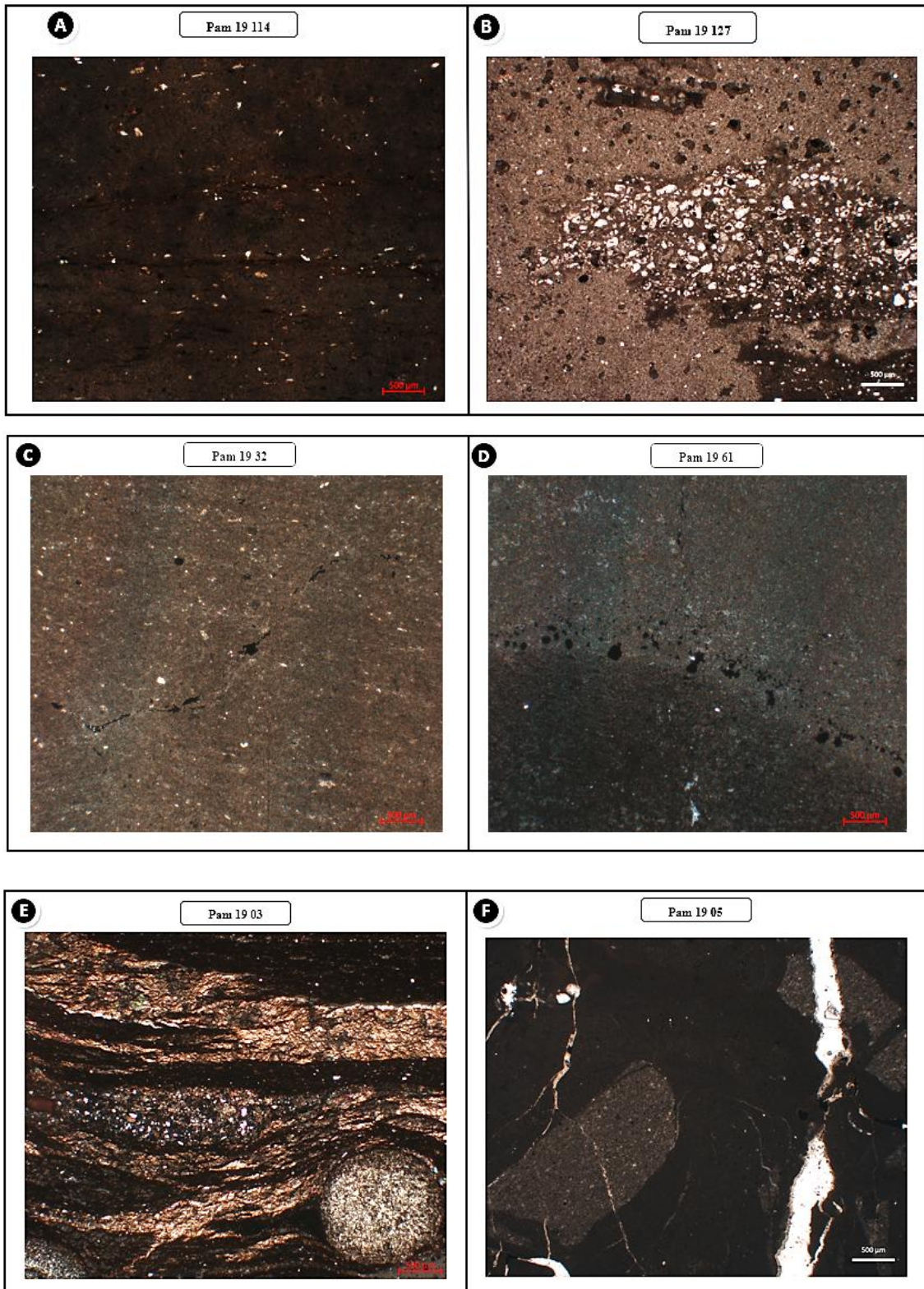


Figura 7 A) Pam 19 114 - Mudstone apresentando um padrão heterolítico e na matriz micritica contém cristais equigranulares xenotópicos de cristais de calcita e piratas framboidais (Intervalo I); B) Pam 19 127 - Floatstone composto por intraclastos milimétricos, contendo detriticos e piratas framboidais (Intervalo I); C) Pam 19 32 Mudstone fraturado apresentando cristais xenotopicos de calcita, piratas cúbicas e framboidais presentes na matriz micritica, além de conter fraturas preenchidas por betume. (Intervalo II); D) Pam 19 61 Mudstone apresentando fraturas preenchidas por betume piratas cúbicas e framboidais. Além disso, apresenta diferença em sua composição. (Intervalo II); E) Pam 19 03 – Mudstone com padrão heterolitico fortemente recrystalizado, apresentando lâminas recrystalizadas paralelas ao acamadamento,

cristais xenotopicos de calcita espatica, possui fragmento de carapaça de Liocaris e nódulo com fraturas. (Intervalo III): F) Pam 19 05 - Floatstone brechado, afetado por fraturas preenchidas por calcita. (Intervalo III)

4.2. Análises isotópicas de C e O

A respeito do perfil de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, na Figura 6, apresenta a variação no primeiro intervalo, com valores entre -2 e 3‰ entre -18 a -12 metros, seguido por uma excursão positiva de $\delta^{13}\text{C}$, com valores ultrapassando 10‰ no segundo intervalo, entre -12 a -6 m, e alcançando 15‰ no terceiro intervalo, seguido por excursão negativa de volta a valores em torno de 5‰, entre -6 a 0 m.

O perfil $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ demonstra no intervalo basal de -18 a -12 metros valores em excursão negativa, até próximo a -9‰, seguido por valores relativamente estáveis no segundo intervalo, entre -12 a -6 metros, variando de -7‰ a -5‰. No terceiro intervalo, de -6 a 0 m, os valores sofrem uma nova queda sutil, de volta para valores em torno de -9‰.

Quanto ao perfil de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, o primeiro intervalo localizado de -18 a -12 m é caracterizado por uma tendência semelhante à do perfil de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, porém com valores mais negativos conforme esperado para o reservatório orgânico e fracionamento a partir de metabolismos (e.g., fotossíntese), saindo de valores em torno de -24‰ na base até valores em torno de -21‰ no segundo intervalo, em excursão positiva. Em relação ao terceiro intervalo, entre -6 a 0 m, ocorre uma excursão negativa, com retorno de valores até -23,5‰ no topo da seção.

Analisando-se o fracionamento isotópico de carbono entre a fração carbonática e orgânica, os valores de $\Delta^{13}\text{C}$ variam entre 23,0 e 39,4‰, com média de 31,6‰, demonstrando que alguns valores superam o intervalo esperado para o fracionamento fotossintético (e.g., HAYES et al., 1999).

4.3. Análises de geoquímica elementar

Ao analisar a figura 6 da base do perfil (-18 m), as razões Sr/Ca ($\times 10^{-4}$) apresentam valores relativamente baixos e pouco variáveis. Entre -18 m e -10 m, essa razão mantém-se estável, com pequenas oscilações, em torno de 0,006. A partir de aproximadamente -10 m até -4 m, observa-se uma leve dispersão dos valores, tornando-

se mais acentuada nos níveis superiores, entre -3 m e o topo (0 m), onde ocorrem os maiores valores e maior variabilidade, chegando a 0,03.

Em relação à razão Mn/Sr, os valores nas porções mais basais, entre -18 m e -10 m, são baixos e relativamente homogêneos, com média de 4,2. Entre -10 m e -6 m, nota-se um leve aumento, com média de 7,2, seguido por maior dispersão para o topo, especialmente entre -3 m e 0 m, indicando uma tendência de enriquecimento em manganês em direção ao topo, com média de 21,8.

A razão Fe/Sr mostra comportamento semelhante: nas camadas inferiores (-18 m a -11 m), os valores são baixos e constantes, em torno de 4. Entre -11 m e -6 m, observa-se um aumento gradual, com média de 33,8, atingindo as maiores concentrações nas porções superiores do perfil, entre -6 m e 0 m, onde os valores se tornam mais elevados e dispersos, com médias de 45.

De modo geral, observa-se que as razões Sr/Ca, Mn/Sr e Fe/Sr apresentam maior dispersão no topo do perfil (intervalo III), principalmente nos primeiros metros em relação ao contato com a Formação Corumbataí. Em porções intermediárias, entre -6 m e -10 m, as três razões mostram tendência de estabilização gradual. Nas camadas mais basais, entre -10 m e -18 m, os valores permanecem mais baixos e constantes, com pequenas variações.

5. Discussão

5.1. Avaliação de alterações pós-deposicionais dos calcários do Membro Assistência na Pedreira Amaral Machado

Os diagramas apresentados na Figura 8 ilustram as relações entre os valores isotópicos de carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) com as razões elementares Fe/Sr e Mn/Sr em amostras de carbonato da Pedreira Amaral Machado da Formação Irati. Essas relações têm como objetivo avaliar possíveis variações composicionais associadas a

processos diagenéticos ou a influências locais de enriquecimento eventualmente associados às condições redox paleodeposicionais.

No diagrama $\delta^{18}\text{Ocarb}$ vs $\delta^{13}\text{Ccarb}$, observa-se uma tendência negativa muito fraca, mas que não representa correlação entre as variações isotópicas de oxigênio e carbono ($R^2 = 0,0665$). Essa ausência de relação direta sugere que os dois sistemas isotópicos não foram alterados por processos pós-deposicionais.

O gráfico $\delta^{13}\text{Ccarb}$ vs Fe/Sr apresenta uma tendência levemente positiva ($R^2 = 0,1341$), caracterizada por um discreto aumento na razão Fe/Sr em amostras com valores mais elevados de $\delta^{13}\text{Ccarb}$. Este é o oposto ao esperado para uma tendência diagenética, a qual tenderia a aumentar os valores de Fe/Sr junto a uma diminuição dos valores de $\delta^{13}\text{Ccarb}$ (BANNER; HANSON, 1990; BRAND; VEIZER, 1980). Sendo assim, a associação mais direta entre estas variáveis pode indicar uma característica deposicional, como a já caracterizada condição de anoxia na bacia associada a estes intervalos, promovendo aumento da incorporação de Fe e Mn nos carbonatos. Já o diagrama $\delta^{18}\text{Ocarb}$ vs Fe/Sr revela ausência de correlação ($R^2 = 0,0261$), sem uma relação definida entre os parâmetros, sugerindo ausência de controle direto dos processos responsáveis pela incorporação de Fe sobre as variações isotópicas de oxigênio.

Nas relações envolvendo o manganês, o gráfico $\delta^{13}\text{Ccarb}$ vs Mn/Sr exhibe dispersão acentuada dos dados e correlação inexistente ($R^2 = 0,0025$), indicando que o Mn não apresenta comportamento sistemático em relação aos isótopos de carbono. Logo, o diagrama $\delta^{18}\text{Ocarb}$ vs Mn/Sr também não sugere correlação ($R^2 = 0,0738$), mostrando a independência entre estas variáveis e falta de indícios para alterações diagenéticas sobre as razões isotópicas do membro Assistência na Seção PAM.

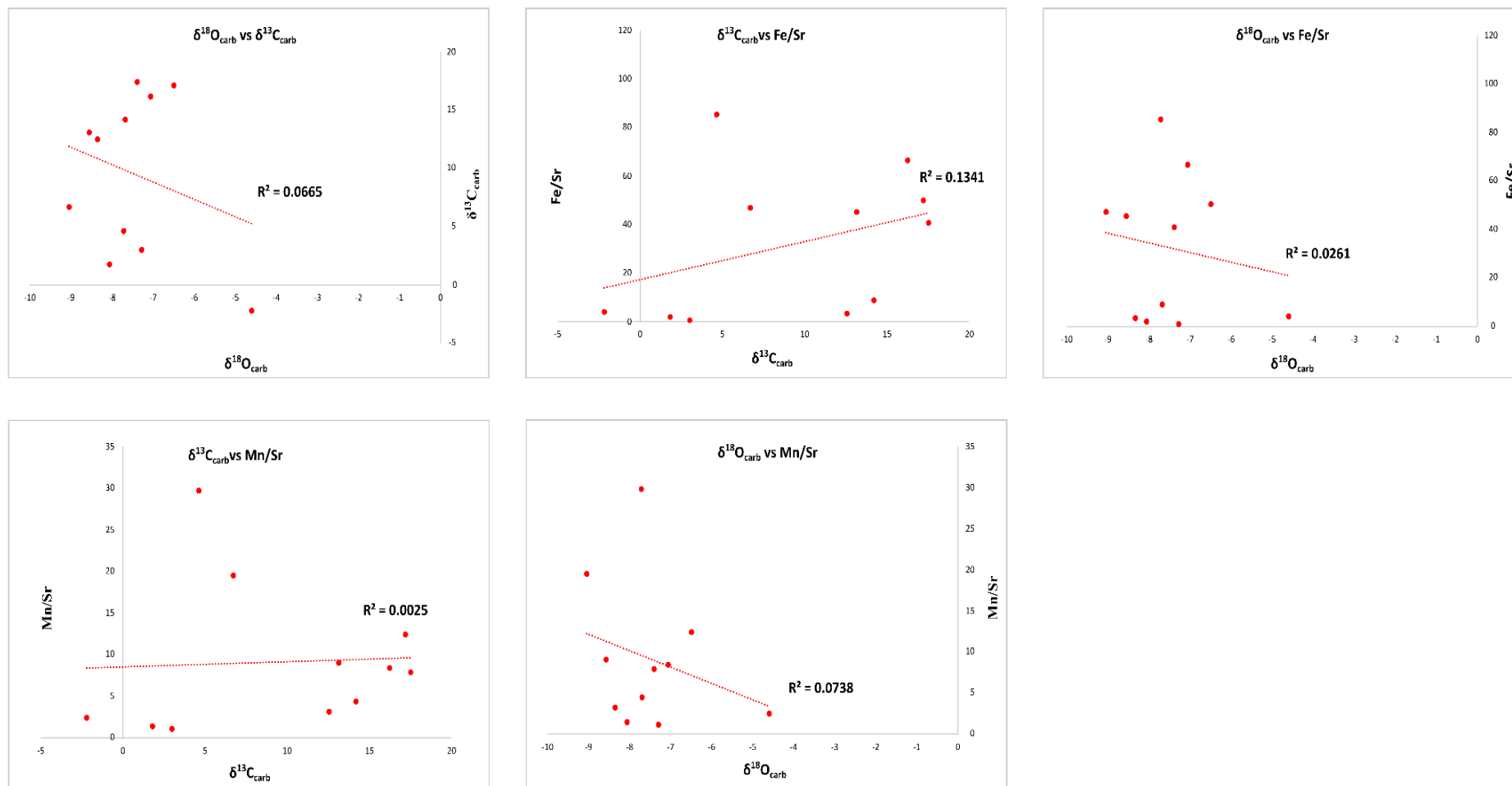


Figura 8 Relações entre os valores isotópicos de carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) e as razões elementares Fe/Sr e Mn/Sr nas amostras de carbonato da Pedreira Amarel Machado (Formação Irati)

5.2. Interpretação paleoambiental e diagenética

A sucessão sedimentar da Pedreira Amaral Machado (PAM), pertencente à Formação Irati, permite inferir diferentes ambientes deposicionais a partir da análise de fácies e microfácies. A interpretação sedimentológica indica que os sedimentos foram depositados em uma plataforma carbonática rasa e restrita, submetida a poucas variações no nível de energia, salinidade e oxigenação, características típicas de ambientes lagunares parcialmente isolados (FÚLFARO et al., 1982; ROHN, 1994; LAGES, 2011).

As fácies de alta energia, representadas por grainstones/packstones intraclásticos, sugerem deposição em barras ou canais rasos sujeitos a retrabalhamento, típicos de plataformas internas de alta energia. Os mudstones e folhelhos betuminosos, intercalados entre essas fácies mais grossas, indicam episódios de menor energia, com sedimentação em águas mais calmas e restritas, favorecendo a preservação de matéria orgânica (ROHN, 1994; SILVA BRITO et al., 2022).

Além disso, as análises das microfácies reforça essa interpretação, evidenciando alternância entre packstones/floatstones intraclásticos e mudstones, com laminações plano-paralelas e concreções, indicando que o ambiente sofria oscilações periódicas na energia deposicional e nas condições redox. Tais características são compatíveis com ambientes lagunares confinados, influenciados por flutuações eustáticas e climáticas (FÚLFARO et al., 1982).

Os valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, juntamente com os teores de elementos traço como ferro (Fe) e manganês (Mn), demonstram que os sedimentos preservam sinais primários do ambiente deposicional, sem alterações diagenéticas meteóricas ou tardias significativas, ainda que afetados regionalmente por intrusões ígneas. Valores elevados de $\delta^{13}\text{C}$, associados a maiores razões de Fe/Sr e Mn/Sr, sugerem condições anóxicas típicas de ambientes lagunares restritos, nos quais processos redutores podem favorecer o enriquecimento no isótopo de carbono pesado, relacionado em princípio ao aumento de soterramento de matéria orgânica (ROHN, 1994; SANTOS et al., 2009; SILVA BRITO et al., 2022).

As feições diagenéticas observadas, como brechas, fraturas preenchidas por calcita e concreções, refletem a compactação diferencial e a circulação de fluidos intersticiais durante o soterramento raso, mas não alteraram de forma significativa os sinais isotópicos originais.

Adicionalmente, o contato superior com a Formação Corumbataí é marcado por uma transição abrupta, representando a passagem de um sistema carbonático restrito para um ambiente siliciclástico de maior influência continental, associada a um evento regressivo que encerrou o regime marinho raso característico do Permiano na Bacia do Paraná (FÚLFARO et al., 1982; ROHN, 1994; CHAHUD et al., 2020). Este limite litológico aparenta ter concentrado as feições de alteração hidrotermal, provavelmente como caminho preferencial de fluidos pós deposicionais.

Somando-se a isso, análise isotópica dos carbonatos da Formação Irati permite avaliar possíveis influências diagenéticas e interpretar os processos que atuaram após a deposição. Em situações de alteração diagenética significativa, especialmente durante a recristalização de carbonatos, seria esperado observar uma tendência positiva entre os valores de $\delta^{18}\text{Ocarb}$ e $\delta^{13}\text{Ccarb}$, com coeficiente de correlação (R^2) geralmente superior a 0,6. No entanto, a análise dos dados do presente estudo, observado na Figura 8, evidencia valores de correlação muito baixos, indicando forte dispersão dos dados e ausência de evidências que comprovem alterações pós-deposicionais.

Os elementos traço ferro (Fe) e manganês (Mn) são indicadores adicionais do grau de alteração diagenética, uma vez que seus teores podem ser controlados por condições redutoras tanto do ambiente deposicional original quanto por processos diagenéticos precoces. Em casos de intensa alteração diagenética, seria esperado um aumento nos teores de Fe e Mn acompanhado de uma diminuição nos valores de $\delta^{13}\text{Ccarb}$. Os gráficos $\delta^{13}\text{Ccarb}$ vs Fe/Sr ($R^2 = 0,1341$) e $\delta^{13}\text{Ccarb}$ vs Mn/Sr ($R^2 = 0,0025$) mostram correlações muito fracas e uma tendência contrária ao padrão típico de diagênese: os maiores valores de $\delta^{13}\text{C}$ ocorrem junto com razões mais elevadas de Fe e Mn. Os gráficos $\delta^{18}\text{Ocarb}$ vs Fe/Sr ($R^2 = 0,0261$) e $\delta^{18}\text{Ocarb}$ vs Mn/Sr ($R^2 = 0,0738$) não evidenciam correlações significativas, indicando que os valores de $\delta^{18}\text{Ocarb}$ também não foram alterados por processos diagenéticos envolvendo Fe ou Mn.

Logo, a interpretação integrada desses dados sugere que as variações observadas refletem principalmente condições paleoambientais. A distribuição de $\delta^{13}\text{C}$ mais elevada na porção superior do perfil estratigráfico, associada a maiores razões de Fe/Sr e Mn/Sr, é compatível com ambientes altamente redutores e anóxicos. Os dados indicam que as assinaturas isotópicas e elementares preservam o registro primário do ambiente deposicional, refletindo a evolução química e estratigráfica da Formação Irati.

Embora a seção estudada apresente evidências isotópicas e elementares que indicam a predominância de assinaturas primárias, observa-se também a presença de indícios de alteração hidrotermal, relacionados à intrusão de diques máficos em outras frentes da Pedreira Amaral Machado. Esses eventos hidrotermais possivelmente promoveram a recristalização parcial dos carbonatos, resultando em modificações localizadas nas razões elementares (como Fe/Sr e Mn/Sr nas imediações do contato com a Formação Corumbataí). Embora tais alterações não tenham sido detectadas nas análises geoquímicas isotópicas, as evidências petrográficas indicam sua ocorrência. As feições de brechação observadas no topo, associadas a fases de piritização tardia, podem, portanto, representar a expressão desse evento hidrotermal.

Dessa forma, reconhece-se que a seção não está totalmente isenta de influência hidrotermal, e que a proximidade e circulação de fluidos associados aos diques exerceram impacto sobre as texturas das rochas carbonáticas, especialmente nas proximidades do contato com a Formação Corumbataí. Entretanto, os sistemas isotópicos de C e O nesta situação ainda se mantiveram estáveis e inalterados, guardando as assinaturas primárias tipicamente encontradas na unidade.

5.3. Químioestratigrafia isotópica do Membro Assistência na Seção Pedreira Amaral Machado

O gráfico da Figura 9 apresenta a relação entre os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ para as amostras carbonáticas do Membro Assistência, a Seção da Pedreira Amaral Machado. Observa-se que os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ variam aproximadamente entre 0‰ e 15‰, enquanto os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ oscilam menos, de -25‰ a -21‰. Os pontos plotados indicam uma tendência de correlação positiva, demonstrando que o aumento nos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ é, em partes, acompanhado por um aumento nos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. Essa tendência é representada pela linha de regressão pontilhada em vermelho, cujo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,4528$) sugere uma relação moderada entre as duas variáveis isotópicas.

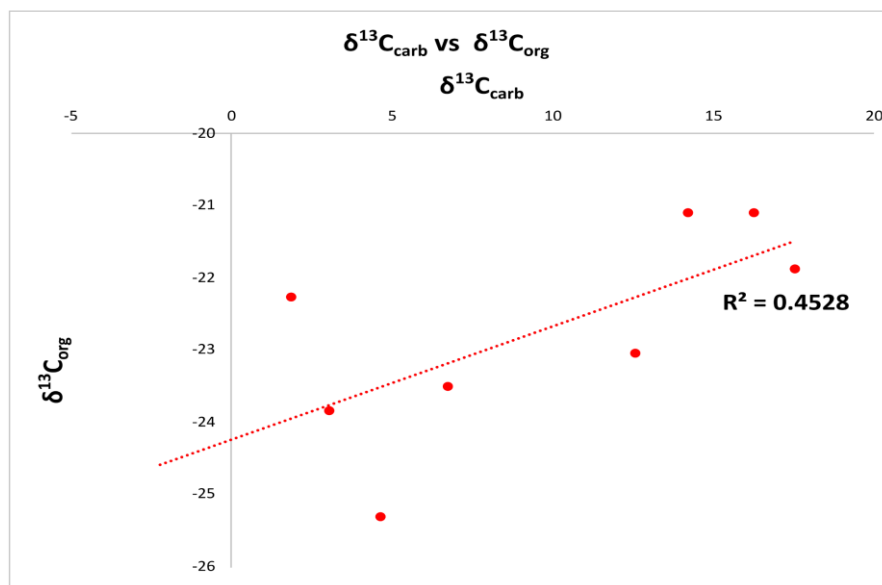


Figura 9 Relação entre os valores isotópicos de carbono inorgânico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) e orgânico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) nas amostras da Pedreira Amaral Machado (Formação Irati).

No que se diz a respeito da análise dos perfis isotópicos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (Figura 6) evidencia um enriquecimento progressivo em ^{13}C da base para o topo da seção. Os menores valores concentram-se nas porções inferiores, tornando-se gradualmente mais positivos em direção ao topo, denotando a clara excursão positiva já característica da Formação Irati (e.g., SANTOS et al., 2009). O parâmetro $\Delta^{13}\text{C}$, que expressa a diferença entre as duas frações de carbono, apresenta certa variabilidade, resultado do fato de que o acoplamento entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ não é completamente linear. A correlação entre os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, como ilustrado no gráfico da Figura 9 apresenta um coeficiente de determinação $R^2 = 0,4528$, indicando uma relação positiva moderada entre as duas variáveis. Essa correlação sugere que algumas das variações isotópicas do carbono podem não se referir aos mesmos reservatórios (e.g., Carbono Inorgânico Dissolvido – CID), guardando alguma relação com as variações dos carbonatos.

De maneira geral, o enriquecimento nos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ pode estar relacionado a um aumento do soterramento de matéria orgânica (MO), processo que remove preferencialmente o isótopo leve (^{12}C) e enriquece o CID remanescente em ^{13}C (HAYES et al., 1999). Entretanto, a ausência de acoplamento perfeito entre os dois reservatórios de carbono (carbonatos e orgânico), evidenciado pela correlação moderada entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, sugere a atuação de processos secundários no fracionamento entre estes reservatórios. Adicionalmente, considerando os valores bastante elevados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, não

usuais para carbonatos e matéria orgânica marinha, há de se considerar o processo de metanogênese, no qual a produção de metano (fortemente empobrecido em ^{13}C) provoca o enriquecimento relativo de ^{13}C no CO_2 metanogênico e, caso haja escape de metano para atmosfera, o CID por consequência se torna igualmente enriquecido ^{13}C por influência do CO_2 metanogênico (e.g., CAETANO-FILHO et al., 2021). Apesar do processo de metanogênese ser de difícil comprovação, já foram reportadas na Formação Irati feições possivelmente associadas à emissão de metano sindeposicional, como chaminés silicificadas em afloramentos na região de Rio Claro -SP (WARREN et al. 2017).

6. Conclusões

A sucessão sedimentar estudada na Pedreira Amaral Machado, município de Saltinho – SP, indica que os carbonatos do Membro Assistência, Formação Irati, foram depositados em uma plataforma carbonática rasa e restrita, sujeita a variações de energia, salinidade e oxigenação, características de ambientes restritos parcialmente isolados. As fácies mais grossas e intraclásticas indicam deposição em barras ou canais de alta energia, enquanto calcilitos e folhelhos betuminosos refletem períodos de calmaria, com preservação de matéria orgânica. As microfácies confirmam oscilações de energia e condições redox, compatíveis com ambientes lagunares confinados influenciados por flutuações eustáticas e climáticas.

Os valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, associados às razões Fe/Sr e Mn/Sr, indicam preservação do sinal primário, sem influência significativa de processos diagenéticos tardios. A ausência de correlação positiva entre $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ ($R^2 = 0,0665$) e as correlações muito baixas entre $\delta^{13}\text{C}$ e Fe/Sr ($R^2 = 0,1341$) e $\delta^{13}\text{C}$ e Mn/Sr ($R^2 = 0,0025$) demonstram ausência de tendência diagenética. Da mesma forma, $\delta^{18}\text{O}$ não apresenta relação significativa com Fe/Sr ($R^2 = 0,0261$) e Mn/Sr ($R^2 = 0,0738$). Essas correlações fracas sugerem que as variações refletem condições paleoambientais e em detrimento às alterações pós-deposicionais.

Valores elevados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, associados a razões altas de Fe/Sr e Mn/Sr, indicam ambientes anóxicos e redutores, onde a metanogênese pode ter enriquecido o reservatório carbonático eodiagenético em ^{13}C . As feições diagenéticas tardias, como brechas, fraturas com calcita, concreções e estilólitos — refletem compactação diferencial e movimentação de fluidos durante o soterramento raso, sem modificar significativamente as assinaturas

isotópicas. O contato abrupto com a Formação Corumbataí marca a transição de um sistema carbonático restrito para um ambiente siliciclástico de maior influência continental, representando um evento regressivo que encerrou o regime marinho raso do Permiano na Bacia do Paraná, e conseqüentemente uma discordância litológica que concentrou as poucas feições hidrotermais presentes na seção.

Dessa forma, a análise integrada de fácies, microfácies, isótopos estáveis e elementos traço indica que as rochas carbonáticas da Pedreira Amaral Machado preservam o registro primário do ambiente deposicional. As variações isotópicas, geoquímicas e paleoambientais sugerem que, além do evento de preservação de matéria orgânica, o processo de metanogênese pode ter sido atuante, aliado às feições de escape de metano encontradas na região. Isto reforça a interpretação de um ambiente em alto grau de restrição, anóxico e sujeito a mudanças frequentes no nível relativo do mar. Não há evidências de alteração diagenética meteórica ou tardia, e o sinal isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ permanece essencialmente primário, registrando fielmente a evolução sedimentar e geoquímica da Formação Irati na Pedreira Amaral Machado.

Referências Bibliográficas

- ALMEIDA, F. F. M. O cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 10, n. 1-2, p. 139–148, 1980.
- ALMEIDA, F. F. M. Origem e evolução da plataforma brasileira. *Boletim do Departamento Nacional da Produção Mineral, Divisão de Geologia*, n. 241, p. 1–36, 1969.
- ANJOS, Sylvia MC et al. Libra: Tecnologias aplicadas agregando valor a um campo gigante de pré-sal em águas ultraprofundas - Bacia de Santos, Brasil. In: *Offshore Technology Conference Brasil. OTC*, 2019. p. D021S016R001.
- ARAÚJO, L. M. Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas sequências Irati. 2001. 2 v., 301 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
- ASSINE, Mario Luis; ZACHARIAS, Angélica Álida; PERINOTTO, José Alexandre J. Paleocorrentes, paleogeografia e seqüências deposicionais da Formação Tatuí, centro-leste do Estado de São Paulo. *Brazilian Journal of Geology*, v. 33, n. 1, p. 33-40, 2003.
- BANNER, J. L.; HANSON, G. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water–rock interaction with applications to carbonate diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, p. 3123–3137, 1990.
- BANNER, Jay L. Application of the trace element and isotope geochemistry of strontium to studies of carbonate diagenesis. *Sedimentology*, v. 42, n. 5, p. 805-824, 1995. Brand, U.; Veizer, J., 1980. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-1: trace elements. *Journal of Sedimentary Petrology* 50, 1219-1236.
- BOOMERI, M. Carbon and oxygen isotopic systematics in calcite and dolomite from the Sangan Iron Skarn Deposit, Northeastern Iran. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, v. 21, n. 3, 2010.
- BRAND, U.; VEIZER, J. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-1: trace elements. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 50, p. 1219–1236, 1980.
- CAETANO-FILHO, S.; SANSJOFRE, P.; ADER, M.; PAULA-SANTOS, G. M.; GUACANEME, C.; BABINSKI, M.; BEDOYA-RUEDA, C.; KUCHENBECKER, M.;

- REIS, H. L. S.; TRINDADE, R. I. F. A large epeiric methanogenic Bambuí sea in the core of Gondwana supercontinent? *Geoscience Frontiers*, 2020. DOI: 10.1016/j.gsf.2020.04.005.
- CARLOTTO, M.A., SILVA, R.C.B., YAMATO, A.A., TRINDADE, W.L., MOREIRA, J.L.P., FERNANDES, R.A.R., RIBEIRO, O.J.S., GOUVEIA Jr., W.P., CARMINATI, J.P., QICAI, D., JUNFENG, Z., SILVA-TELLES Jr, A.C., 2017. Chapter 10: Libra - A Newborn Giant in the Brazilian Presalt Province. In: Merrill, R.K., Sternbach, C.A., Giant Fields of the Decade 2000–2010. The American Association of Petroleum Geologists, AAPG MEMOIR 13. 113 <https://doi.org/10.1306/13572006M1133685>
- CHAPPELLAZ, J. et al. Composição Atmosférica e Ciclos Biogeoquímicos nos Últimos Milhões de Anos. *Tratado de Geoquímica*, v. 6, p. 22, 2014.
- Chahud, A., Petri, S., Barreto, A. M. F., Ferreira, S. G., & Silva, J. H. (2020). The Taquaral Member, Irati Formation (Paraná Basin, Early Permian): a synthesis of paleontological studies. *Estudios Geológicos*, 76(1), e1038.
- CPRM – COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. 2006. Geologia e Recursos Minerais do Estado de São Paulo: Sistemas de Informações Geográficas (SIG). Brasília: MME, Programa Geologia do Brasil: Integração, Atualização e Difusão de Dados da Geologia do Brasil, Mapas Geológicos Estaduais. Escala 1:750000, CD-ROM
- DUNHAM, R. J. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: HAM, W.E. Classification of carbonate rocks. American Association of Petroleum Geologists Memoir, p.108-121, 1962.
- EMBRY, A.F., KLOVA, J.E., 1971. A Late Devonian reef tract on northeastern Banks Island, Northwest Territories. *Bull. Can. Pet. Geol.* 33, 730–781.
- FAURE, Kevin; COLE, Doug. Geochemical evidence for lacustrine microbial blooms in the vast Permian Main Karoo, Paraná, Falkland Islands and Huab basins of southwestern Gondwana. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 152, n. 3-4, p. 189-213, 1999.
- FRIES, Maximilian. Estudo dos altos estruturais de Pitanga, Artemis, Pau D'Alho e Jibóia (flanco nordeste da bacia sedimentar do Paraná), através dos métodos geofísicos da gravimetria e magnetometria terrestres. 2008. FÚLFARO, V. J. et al. A Formação Tatuí

- (P) no Estado de São Paulo. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia. 1984. p. 711-723.
- GAMA JR, E.G. A sedimentação do Grupo Passa Dois (exclusive Formação Irati): um modelo geomórfico. *Revista Brasileira de Geociências*, 9 (2): 1-16, 1979
- GORDON JR M. Classificação das formações gondwânicas do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. *Notas Preliminares e Estudos, DNPM/DGM, Rio de Janeiro*, (38):1-20. 1947
- GRABAU, A. W. On the classification of sedimentary rocks. *American Geologist*, v. 33, p. 228–247, 1904.
- HACHIRO, J., 1996. O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 196 p. 1996.
- HACHIRO, J.; COIMBRA, A. M. Ciclos de Milankovitch nas sequências rítmicas da Unidade Irati. In: I Simpósio sobre Cronoestratigrafia da Bacia do Paraná, 1., 1993, Rio Claro. *Resumos...*, p. 72–74, 1993.
- HAYES, J. M.; STRAUSS, H.; KAUFMAN, A. J. The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during past 800 Ma. *Chemical Geology*, v. 161, p. 103–125, 1999.
- HOLZ, M.; FRANÇA, A. B.; SOUZA, P. A.; IANNUZZI, R.; ROHN, R. A stratigraphic chart of the Late Carboniferous/Permian succession of the eastern border of the Paraná Basin, Brazil, South America. *Journal of South American Earth Sciences*, Oxford, v. 29, n. 2, p. 381–399, abr. 2010
- KUMP. L.R., The Geochemistry of Mass Extinction. In: *Treatise on Geochemistry*, 2nd Ed. Elsevier, 12 p., 2014
- LAGES, Leandra Costa. A formação Irati (Grupo Passa Dois, Permiano, Bacia do Paraná) no furo de sondagem FP-01-PR (Sapopema, PR). 2004. v, 117 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2004.
- MAKHOUS, M., GALUSHKIN, Y., & LOPATIN, N. (1997). Histórico de enterramento e modelagem cinética para geração de hidrocarbonetos, Parte I: O modelo GALO. *Boletim AAPG*, 81 (10), 1661-1678.

- MARTINS, C.M.S., CELINO, J.J., CERQUEIRA, J.R., GARCIA, K.S., QUEIROZ, A.F.S., 2023. Thermal effect of igneous intrusions on organic-rich Irati Formation and the implications for petroleum systems: a case study in the Paraná Basin, Brazil. *Brazilian Journal of Geology* 53(1): e20220008.
- MATOS, S.A., WARREN, L.V., VAREJÃO, F.G., ASSINE, M.L., SIMÕES, M.G., 2017. Permian endemic bivalves of the “Irati anoxic event”, Paraná Basin, Brazil: Taphonomical, paleogeographical and evolutionary implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 469, 18–33
- MATTOS, N. 2012. Caracterização geológica e potencial para reservatórios no Grupo Itararé, na região Centro-Leste do Estado de São Paulo, p. 64, TCC (Graduação em Geologia) - Unicamp, Campinas.
- MENDES, Josué Camargo et al. **A Formação Irati (Permiano) e fácies associadas**. Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia, v. 15, n. 3, p. 23-43, 1966 Tradução. Disponível em: <http://ppegeo.igc.usp.br/index.php/BSBG/article/view/12752>.
- MILANI, E. J. 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozoica do Gondwana Sul – ocidental. 255 f. Tese de Doutorado em Geociências - Instituto de Geociências - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- MILANI, E. J. Tectônica intraplaca da Bacia do Paraná. 1992. 230 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1992.
- MILANI, E. J., & RAMOS, V. A. (1998). Orogenias paleozóicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 28(4), 473-484.
- MILANI, E.J., MELO, J.H.G., SOUZA, P.A., FERNANDES, L.A., FRANCA, A.B., 2007. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás* 15, 265–287.
- MORI, P. E.; REEVES, S.; CORREIA, C. T.; HAUKKA, M. Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociências, Sao Paulo University. *Brazilian Journal of Geology*, v. 29, n. 3, p. 441–446, 1999.

- NAVARRO, M. S.; ANDRADE, S.; ULBRICH, H.; GOMES, C. B.; GIRARDI, V. A. V. The direct determination of rare earth elements in basaltic and related rocks using ICP-MS: Testing the efficiency of microwave oven sample decomposition procedures. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 32, n. 2, p. 167–180, 2008.
- OCH, L.M., SHIELDS – ZHOU, G.A., 2012. The Neoproterozoic oxygenation event: environmental perturbations and biogeochemical cycling. *Earth-Sciences Reviews* 110, 26–57.
- PERINOTTO, J. A. J.; ZAINÉ, M. F. Patrimônios Naturais e História Geológica da Região de Rio Claro-SP. Rio Claro: Arquivo Público e Histórico do Município de Rio Claro, 2008. v. 1.
- RAMOS, V. A. Tectonics of the Late Proterozoic – Early Paleozoic: a collisional history of Southern South America. *Episodes*, Bangalore, v. 11, n. 3, p. 168–174, abr. 1988
- RANCAN, C. C. et al. Rochas ígneas do bloco de Libra, bacia de Santos. In: Congresso Brasileiro de Geologia. Rio de Janeiro, 2018. p. 2012.
- RIEGER, P., MAGNALL, J.M., GLEESON, S.A., OELZE, M., WILKE, F.D.H., LILLY, R., 2021. Differentiating between hydrothermal and diagenetic carbonate using rare earth element and yttrium (REE+Y) geochemistry: a case study from the Paleoproterozoic George Fisher massive sulfide Zn deposit, Mount Isa, Australia. *Mineralium Deposita* 57:187–206.
- ROHN, Rosemarie. Evolução ambiental da Bacia do Paraná durante o Neopermiano no leste de Santa Catarina e do Paraná. 1995. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44136/tde-22062015-145002>.
- SANTOS, R. V.; DANTAS, E. L.; OLIVEIRA, C. G.; ALVARENGA, C. J. S.; ANJOS, C. W. D.; GUIMARÃES, E. M.; OLIVEIRA, F. B. Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 28, p. 14–24, 2009.
- SCHNEIDER, R. L.; MULMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R. A.; DAEMON, R. F.; NOGUEIRA, A. A. Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. In: Congresso Brasileiro de Geologia, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre: SBG, 1974.

- SOARES, P. C. O. 1973. Mesozóico Gondwânico no Estado de São Paulo. 152 f. Tese de Doutorado em Geociências - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Rio Claro, Rio Claro.
- SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B.; FULFARO, V. J. Avaliação preliminar da evolução geotectônica das bacias intracratônicas brasileiras. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 28., Porto Alegre, 1974. *Anais...*, Porto Alegre: SBG, v. 4, p. 61–83, 1974
- SOUZA, M. H. O. 2003. Separação do calcário e do folhelho pirobetuminoso da Formação Irati para utilização como corretivo e como aditivo na indústria cerâmica. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro, UNESP, Rio Claro.
- STEVANUX, JOSÉ CÂNDIDO. "Faciologia e ambientes de sedimentação da Formação Rio Bonito (SP) da Bacia do Paraná." (1986).
- VS HOOD, Ashleigh et al. The effects of diagenesis on geochemical paleoredox proxies in sedimentary carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 232, p. 265-287, 2018.
- WARREN, Lucas Veríssimo et al. A Permian methane seep system as a paleoenvironmental analogue for the pre-metazoan carbonate platforms. *Brazilian Journal of Geology*, v. 47, n. 04, p. 722-733, 2017.
- WEISSERT, H.; JOACHIMSKI, M.; SARNTHEIN, M., 2008. Chemostratigraphy. *Newsletter on Stratigraphy* 42 (3), 145-179.
- ZALÁN, PEDRO VICTOR et al. A DIVISÃO TRIPARTITE DO SILURIANO DA BACIA DO PARANÁ. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 17, p. 243, 1987.
- ZALÁN, PEDRO VICTOR et al. Tectônica e sedimentação da Bacia do Paraná. In: Simpósio Internacional de Gondwana. 1991. p. 83-117.
- ZHAO, J., OLIVEIRA, M.J.R., ZHAO, J., REN, K., OLIVEIRA, L.C., CARMO, I.O., RANCAN, C.C., Deng, Q., 2019. Fault Activity and its Influences on Distribution of Igneous Rocks in Libra Block, Santos Basin: Semi-Quantitative to Quantitative Assessment of Fault Activity Based on High-Resolution 3D Seismic Data. Offshore Technology Conference Brasil, Rio de Janeiro, Brazil, October 2019. Paper Number: OTC-29691-MS