



**QUIMIOESTRATIGRAFIA DOS CARBONATOS DA FORMAÇÃO
IRATI NO LESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO, BACIA DO PARANÁ**

Porto Alegre, 2016

RAFAELA FERREIRA KUNRATH

**QUIMIOESTRATIGRAFIA DOS CARBONATOS DA FORMAÇÃO
IRATI NO LESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO, BACIA DO PARANÁ**

Trabalho de Conclusão do curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, unto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki

Supervisor: Prof. Giovanni Matte Cioccarri

Porto Alegre, 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Jane Tutikian

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Kunrath, Rafaela Ferreira

Quimioestratigrafia dos carbonatos da Formação Irati no leste do Estado de São Paulo, Bacia do Paraná . / Rafaela Ferreira Kunrath. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2016.
[63 f.] il.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Graduação em Geologia. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2016.

Orientador(es): Ana Maria Pimentel Mizusaki
Coorientador(es): Giovani Matte Cioccarri

1. Formação Irati 2. Carbonatos 3. Isótopos estáveis 4. Carbono e oxigênio I. Título.

CDU 55

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Sibila F. T. Binotto

CRB 10/1743

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso "**QUIMIOESTRATIGRAFIA DOS CARBONATOS DA FORMAÇÃO IRATI NO LESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO, BACIA DO PARANÁ**", elaborado por RAFAELA FERREIRA KUNRATH, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora:

Dra. Ana Karina Scomazzon

Dr. Anderson José Maraschin

Dra. Renata Alvarenga

À escala do tempo geológico, meu enredo preferido.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Ângela e Jorge, pelo apoio incondicional quais fossem as minhas escolhas, pela confiança e pela dedicação incansável à minha felicidade.

À minha querida orientadora, Ana Maria Pimentel Mizusaki, por me possibilitar a realização desse projeto, pelo exemplo como profissional e por sempre estar disposta a emprestar sua tranquilidade e compreensão. Ao meu supervisor Giovani Matte Ciocari, pela disponibilidade em tempo integral do seu conhecimento, pelas conversas, discussões e amizade.

Ao Said, por aguentar enfurnado comigo dentro de casa os dias bonitos de sol lá fora.

Aos meus amigos, que são a melhor parte de mim. Sem eles, a alegria das minhas risadas nessa viagem chamada vida seria diminuída para 3/8.

E finalmente, agradeço à Geologia por me proporcionar esse universo tão único e instigante, sendo uma infinita fonte de surpresas belas aos olhos e inquietantes a mente.



PODEMOS REMODELAR TUDO O QUE SABEMOS E CRIAR UMA NOVA VISÃO BASEADA NAS NOVAS EVIDÊNCIAS QUE SE APRESENTAM.



PRONTO. ESSAS BATEM COM O QUE EU PENSO.



CarlostPuns

RESUMO

A Formação Irati (Permiano inferior) é caracterizada pela ritmicidade de camadas com extensa continuidade litológica lateral, alternando entre calcários dolomíticos e folhelhos ricos em matéria orgânica, além de apresentar diversas intrusões referentes ao magmatismo Serra Geral, aparecendo como um potencial gerador de hidrocarbonetos para a Bacia do Paraná. Essa unidade é tema de diversos debates em relação a seu ambiente deposicional, por conta de suas características singulares que podem causar ambiguidade nas interpretações ao indicar desde ambientes lacustres até ambientes de mar-epicontinental, ou ainda transicionais, onde há restrição na circulação das águas. Considerando a recorrente necessidade de entendimento dos sistemas potencialmente geradores de hidrocarbonetos, propõe-se que a determinação de razões isotópicas estáveis de carbono e oxigênio em carbonatos, assim como a geoquímica inorgânica, integram à estratigrafia uma interessante ferramenta para a compreensão dos paleoambientes e paleoclimas formadores de rochas na Formação Irati. Como área de trabalho, foram escolhidas três pedreiras no Estado de São Paulo: Bonança e Calcário Cruzeiro (sem intrusões visíveis) e Partecal (com a ocorrência de soleiras). A partir da identificação de minerais índices na petrografia e nos resultados de difração de raios X das amostras, foi possível desenvolver um zoneamento metamórfico, definindo as zonas do talco, da serpentina e do piroxênio, relacionadas aos efeitos hidrotermais do metamorfismo de contato gerado pelas intrusões. As análises de isótopos estáveis de carbono e oxigênio apresentam valores entre -13,22 e +1,18‰ (VPDB) no $\delta^{13}\text{C}$ e valores entre -18,45 e -8,82‰ (VPDB) no $\delta^{18}\text{O}$ para a pedreira Partecal. Para as pedreiras Bonança e Calcário Cruzeiro os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variam entre -0,74 e +14,98‰ (VPDB), enquanto os do $\delta^{18}\text{O}$ variam entre -7,79 e 6,65‰ (VPDB). A correlação entre elas possibilita observar um *shift* negativo de ambas assinaturas na pedreira Partecal, possivelmente por influência das alterações do contato com os corpos ígneos. Foram analisados parâmetros geoquímicos das razões de Mn/Sr e Fe/Sr, onde sugere-se que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das amostras nas pedreiras Bonança e Calcário Cruzeiro (com exceção de duas amostras anômalas) podem ser considerados próximos a suas assinaturas primárias.

PALAVRAS-CHAVE: Formação Irati. Químioestratigrafia. Carbonatos. Isótopos estáveis.

ABSTRACT

The Irati Formation (Lower Permian) is characterized by the rhythmicity of layers with extensive lateral lithological continuity, alternating between dolomitic limestones and shales rich in organic matter, as well as presenting several intrusions referring to Serra Geral magmatism, appearing as a potential hydrocarbon source for the The Paraná Basin. This unit is subject of several debates regarding its depositional environment, due to its singular characteristics that can cause ambiguity in the interpretations when indicating from lacustrine environments to epicontinental sea environments, or still transitional, where there is restriction in the water circulation . Considering the recurrent need for an understanding of potentially hydrocarbon-generating systems, it is proposed that the determination of stable isotopic ratios of carbon and oxygen in carbonates, as well as inorganic geochemistry, add an interesting tool for stratigraphy on the comprehension of depositional paleoenvironments and paleoclimates in the Irati Formation. As a work area, three quarries were chosen in the State of São Paulo: Bonança and Calcário Cruzeiro (without visible intrusions) and Partecal (with the occurrence of sills). It was possible to develop a metamorphic zoning in petrographic analysis, defining talc, serpentine and pyroxene zones, related to the hydrothermal effects of the contact metamorphism generated by the intrusions. Stable carbon and oxygen isotope analyzes showed values between -13.22 and + 1.18 ‰ (VPDB) at $\delta^{13}\text{C}$ and values between -18.45 and -8.82 ‰ (VPDB) at $\delta^{18}\text{O}$ for the Partecal quarry. For Bonança and Calcário Cruzeiro, the values of $\delta^{13}\text{C}$ vary between -0.74 and +14.98 ‰ (VPDB), whereas those of $\delta^{18}\text{O}$ vary between -7.79 and 6.65 ‰ (VPDB). The correlation between them makes it possible to see a negative shift of both signatures in the Partecal quarry, possibly due to contact with the igneous bodies. We analyzed the geochemical parameters of the Mn/Sr and Fe/Sr ratios, where it is suggested that the values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of the samples in the Bonança and Calcário Cruzeiro quarries (with the exception of two anomalous samples) can be considered close to their primary signatures .

KEY WORDS: Irati Formation. Chemostratigraphy. Carbonates. Stable isotopes.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Cronoestratigrafia da Bacia do Paraná (extraído de Milani *et al.*, 2007) 17
- Figura 2** - Distribuição das unidades litoestratigráficas da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo. O retângulo preto destaca a região aproximada das pedreiras estudadas em Limeira, Rio Claro e Ipeúna (Modificado de Perinotto *et al.*, 2008). 18
- Figura 3** - Fluxograma mostrando as etapas da metodologia aplicada no projeto. 21
- Figura 4** - Mapa de localização das pedreiras no Estado de São Paulo. 27
- Figura 5** - Formação Corumbataí sobrepondo Formação Irati. A) Pedreira Bonança; B) Pedreira Calcário Cruzeiro. 28
- Figura 6** - Detalhe dos nódulos de sílica. 29
- Figura 7** - Soleiras associadas ao magmatismo Serra Geral aflorando na pedreira Partecal. 30
- Figura 8** - Perfil litológico da pedreira Bonança com os níveis amostrados. 31
- Figura 9** - Perfil litológico da pedreira Partecal com os níveis amostrados. 32
- Figura 10** - Perfil litológico da pedreira Calcário Cruzeiro com níveis amostrados. 33
- Figura 11** - Análises petrográficas da pedreira Bonança. A) Cavidades preenchidas por óleo; B) Grau de degradação em algumas amostras; C) Nódulos de sílica; D) Lentes preenchidas por quartzo policristalino ao microscópio; E) Veio preenchido por dolomita ferrosa; F) Cristal de pirita (MEV). 35
- Figura 12** - Difrátograma da amostra PTR-09C indicando o argilomineral esmectita. 36
- Figura 13** - Difrátograma da amostra PTR-13C indicando o argilomineral caolinita. 36
- Figura 14** - Análises petrográficas da pedreira Partecal (1). A) Amostra PTR-01B com laminação; B) Brucita; C) Calcita e brucita em luz polarizada (nicóis cruzados); D) Calcita e brucita em luz natural (nicóis descruzado); E e F Agregados de talco. 38

Figura 15 - Imagens obtidas por MEV da pedreira Partecal. A) Brucita; B) Brucita e calcita; C) Talco.	39
Figura 16 - Difratoograma da amostra PRT-01B.	40
Figura 17 - Análises petrográficas da pedreira Partecal (2). A) Serpentina na borda de microfraturas; B) Lente de chert; C) Microfraturas preenchidas por esferulitos de sílica; D) Imagem obtida por MEV de cristais de sílica recristalizados.	41
Figura 18 - Análises petrográficas da pedreira Partecal (3). A) "Franjas" de serpentina em microfratura preenchida por calcita; B) Veio de serpentina; C) Piroxênio em luz natural (nicóis descruzados); D) Piroxênio em luz polarizada (nicóis cruzados); E) Imagem obtida por MEV da serpentina; F) Amostra de calcário apresentando cores esverdeadas.	42
Figura 19 - Difratoograma da amostra PTR-10B para rocha total e fração fina respectivamente.	43
Figura 20 - Análises petrográficas da pedreira Calcário Cruzeiro. A e B) Cianobactérias substituídas por calcita; C) Carapaça de crustáceo; D) Imagem obtida por MEV de grande concentração de pirita.	44
Figura 21 - Difratoograma da amostra PTR-02A indicando os argilominerais esmectita e illita.	45
Figura 22 - Zoneamento metamórfico do perfil simplificado da pedreira Partecal. Relações entre $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e óxidos SiO_2 , MgO e Fe_2O_3 .	49
Figura 23 - Difratoograma da amostra PTC-02 indicando o piroxênio.	50
Figura 24 - Difratoograma da amostra PTC-20 indicando a serpentina.	50
Figura 25 - <i>Cross-plot</i> das razões isotópicas de carbono e oxigênio. Campo indicado por Veizer <i>et al.</i> (1999) de carbonatos marinhos sem efeitos diagenéticos.	52
Figura 26 - Gráficos de correlação. A) Relação Mn/Sr e $\delta^{13}\text{C}$; B) Relação Fe/Sr e $\delta^{13}\text{C}$.	53
Figura 27 - Correlação entre perfis das três pedreiras e suas respectivas assinaturas isotópicas de carbono e oxigênio.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Assinaturas isotópicas estáveis do carbono e oxigênio e concentrações dos elementos maiores (óxidos em wt.%) e elementos menores (em ppm).

46

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA	14
1.2 JUSTIFICATIVA	14
1.3 OBJETIVOS	14
1.3.1 Objetivos Específicos	15
3. CONTEXTO GEOLÓGICO	16
3.1 BACIA DA PARANÁ	16
3.2 ÁREA DE ESTUDO	19
3. METODOLOGIA	21
3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.2 TRABALHO DE CAMPO	22
3.3 CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA	22
3.4 DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)	23
3.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIO X (FRX)	24
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	24
3.7 ANÁLISES ISOTÓPICAS ESTÁVEIS DE CARBONO E OXIGÊNIO	25
4. RESULTADOS	27
4.1 ANÁLISES PETROGRÁFICAS E POR DRX	34
4.1.1 Pedreira Bonança	34
4.1.2 Pedreira Partecal	36
4.1.3 Pedreira Calcário Cruzeiro	43
4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR FRX E ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E OXIGÊNIO	45
5. DISCUSSÕES	47
5.1 EFEITOS TÉRMICOS NOS CARBONATOS	47
5.2 INTERPRETAÇÃO DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E OXIGÊNIO	50

6. CONCLUSÕES	56
REFERÊNCIAS	58
ANEXO 1	62

1. INTRODUÇÃO

Os estudos geológicos de rochas carbonáticas são alvo de grande interesse, pois considerável parte dos reservatórios mundiais de hidrocarbonetos se encontram associados a essa litologia. A compreensão das condições de formação, assim como os eventos pós-deposicionais envolvendo carbonatos, são essenciais para a identificação e correta exploração nesses reservatórios. Considerando os estudos de bacias sedimentares, as análises por isótopos estáveis de oxigênio e carbono e a determinação de razões isotópicas em carbonatos integram à estratigrafia uma interessante ferramenta, possibilitando o entendimento de processos físicos e biogeoquímicos no Sistema Terra de forma qualitativa e quantitativa, e trazendo uma melhor compreensão de paleoclimas e ambientes do passado.

Paralelamente, o processo de geração atípica ou não-convencional de hidrocarbonetos por intrusão ígnea é um modelo que ainda origina muitas discussões sobre os efeitos térmicos que o magmatismo básico em contato com a rocha encaixante sedimentar pode gerar. Essa interação pode trazer como consequência as alterações nas propriedades geoquímicas e petrofísicas das rochas envolvidas, além de mudanças estruturais e estratigráficas, possivelmente tendo um papel determinante na geração de hidrocarbonetos de algumas das bacias sedimentares paleozoicas brasileiras.

Assim, a Formação Irati, objeto de estudo deste trabalho, aparece como um potencial gerador para a Bacia do Paraná, apresentando diversas intrusões ígneas referentes ao magmatismo Serra Geral (Machado, 2005), e é caracterizada pela ritmicidade de camadas com extensa continuidade litológica lateral, alternando entre calcários dolomíticos e folhelhos ricos em matéria orgânica (Milani *et al.* 2007) potencialmente geradores de óleo.

1.1 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

A Formação Irati é tema de diversos debates em relação a suas interpretações paleoambientais e paleoclimáticas, por conta de suas peculiares características únicas, que podem causar ambiguidade ao indicar ambientes lacustres nos preceitos estratigráficos e ambientes de mar-epicontinental, onde há restrição na circulação das águas, nos parâmetros geoquímicos. Amaral (1967) interpretou o ambiente como um grande lago em região plana e estável e com o clima alternando de quente e pouco chuvoso, para frio e chuvoso. Já autores como Hachiro (1991) e Milani *et al.* (2007) concordam que o Irati teria sido formado em um ambiente de mar restrito, semi-isolado. Suas feições características de alternância entre carbonatos e folhelhos pirobetuminosos seriam consequência de uma ciclicidade climática e variação do nível das águas, em episódios transgressivos-regressivos (Hachiro, 1991).

Considerando a recorrente necessidade de entendimento dos sistemas potencialmente geradores de hidrocarbonetos, destaca-se a possibilidade de que a estratigrafia em conjunto com a caracterização isotópica e geoquímica inorgânica podem trazer uma melhor compreensão dos paleoambientes e paleoclimas formadores das rochas carbonáticas da Formação Irati.

1.2 JUSTIFICATIVA

A busca por recursos energéticos é crescente no mundo todo junto ao desenvolvimento da sociedade. Casos como o Pré-sal tem incentivado uma procura muito grande pelos efeitos de rochas magmáticas em reservatórios carbonáticos, assim como as condições propícias para sua geração. O presente estudo pode trazer importantes informações para a identificação de situações chaves nesta área de pesquisa.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo analisar a quimioestratigrafia dos carbonatos da Formação Irati visando trazer uma melhor compreensão desse sistema de alternância rítmica das camadas e abundância de matéria orgânica. Propõe-se a análise pelos parâmetros petrológicos, da geoquímica inorgânica e das assinaturas isotópicas estáveis geradas, assim como dos eventos pós-deposicionais que tenham

vindo a alterá-las, a fim de verificar se a sua correta utilização pode ser empregada na interpretação desse paleoambiente.

1.3.1 Objetivos Específicos

- Levantamento de perfis estratigráficos da Formação Irati.
- Realizar o controle petrológico das fácies carbonáticas.
- Determinar as assinaturas isotópicas do oxigênio e carbono ao longo dos perfis levantados, assim como os fatores que possam ser determinantes para as eventuais alterações dessas assinaturas.

2. CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1 BACIA DO PARANÁ

A Bacia do Paraná abriga um registro estratigráfico que documenta grande parte da história geológica Fanerozoica da região centro-oriental do continente sul-americano (Milani & Ramos, 1998). É uma bacia intraplaca, com uma área de abrangência aproximada de 1,5 milhão de quilômetros quadrados e um pacote sedimentar-magmático de 7 mil metros de espessura, que são identificados no Brasil, Paraguai, Argentina e Uruguai. Milani (1997) reconheceu no registro estratigráfico da Bacia do Paraná, seis unidades (Fig. 1) de ampla escala ou supersequências (conforme Vail *et al.*, 1977) separados por superfícies de discordância de caráter inter-regional. As três primeiras supersequências, Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano) e Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), definem ciclos transgressivos-regressivos do mar Paleozoico, enquanto as três seguintes, Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico a Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo), se caracterizam por feições continentais associadas a rochas ígneas. Os autores de Milani *et al.* (2007) afirmam que o posicionamento cronoestratigráfico dos sedimentos da bacia carece de elementos bioestratigráficos para serem correlacionados em escala global no tempo geológico.

A distribuição das unidades litoestratigráficas da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo são mostradas na figura 2. Perinotto *et al.*, (2008) comentam que o Grupo Passa Dois da supersequência Gondwana I é dividido entre a Formação Irati (base) e a Formação Corumbataí (topo) na porção leste da bacia, no entanto no sul do país, a Formação Corumbataí é correspondida pelas formações Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto. Segundo Rohn (1994), esta unidade se destaca pelos lamitos avermelhados predominantes e indicações de ambientes de águas rasas com exposição subaérea.

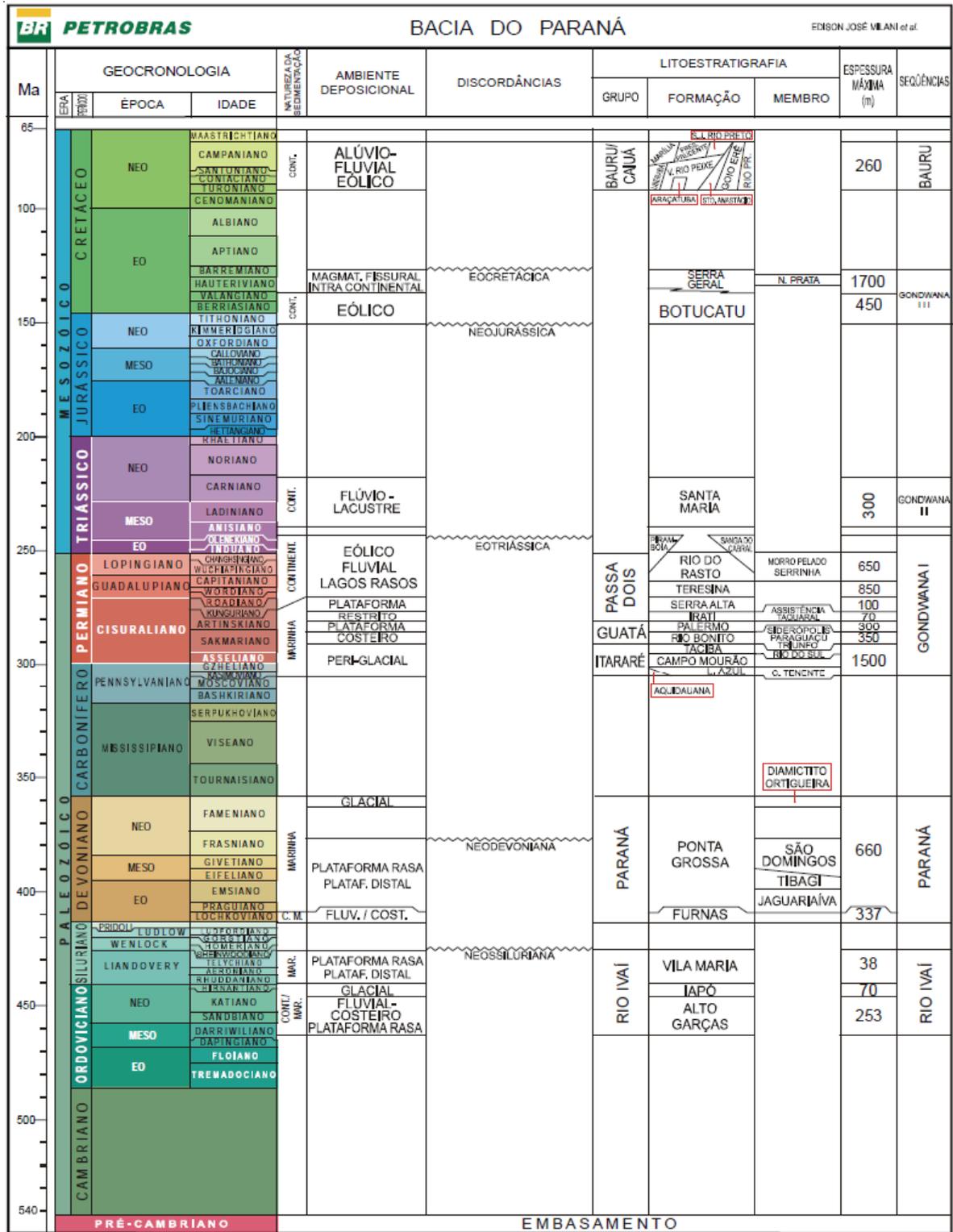


Figura 1 - Cronoestratigrafia da Bacia do Paraná (extraído de Milani et al., 2007)

Segundo Machado *et al.* (2013), os sedimentos paleozoicos da Bacia do Paraná, principalmente a região leste, são intrudidos pelo magmatismo Serra Geral. Em 1999, Ernesto *et al.*, data por $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ as soleiras intrusivas no norte da bacia, apresentando idades de 129.920.1, 130.320.1 e 131.920.4 Ma e sugerindo a contemporaneidade dos eventos com os platôs. A Formação Serra Geral, é caracterizada por um evento vulcânico fissural de grande magnitude (Machado, 2005) relacionado ao rifteamento sul-atlântico, inundando grande parte da Bacia do Paraná e com um volume estimado superior a 600.000 km³ (Frank *et al.* 2009).

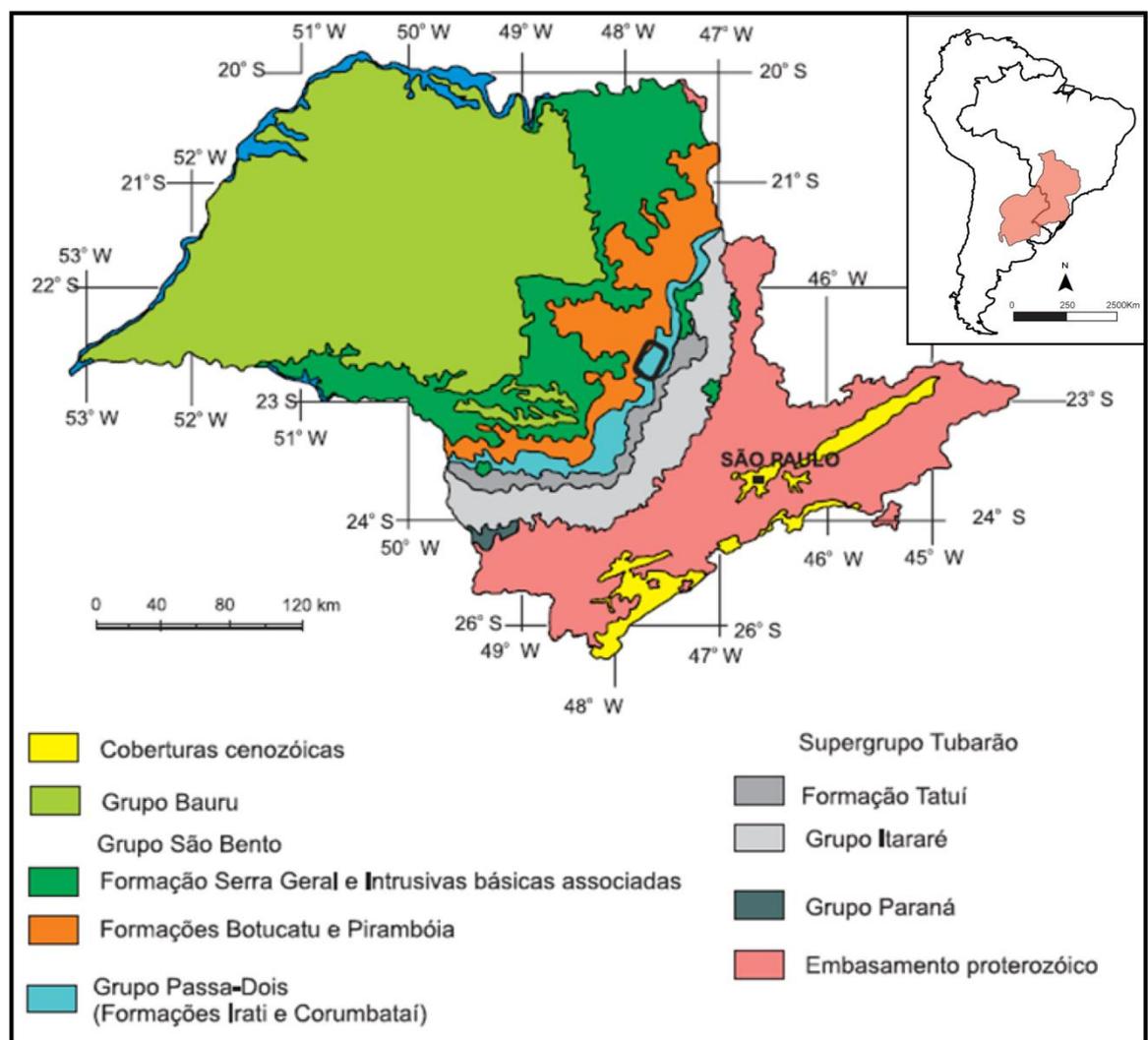


Figura 2 - Distribuição das unidades litoestratigráficas da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo. O retângulo preto destaca a região aproximada das pedreiras estudadas em Limeira, Rio Claro e Ipeúna (Modificado de Perinotto *et al.*, 2008).

2.2 ÁREA DE ESTUDO

A Formação Irati, na Bacia do Paraná, é a área de estudo desse trabalho, tendo como enfoque o Membro Assistência no Estado de São Paulo.

A unidade estudada faz parte da Supersequência Gondwana I, que abrange os pacotes sedimentares que datam do Moscoviano (Neocarbonífero) ao Scythiano (Eotriássico), os quais apresentam uma diversa variação de condições deposicionais. Seu conteúdo evolui de um início diretamente ligado a uma fase de degelo, passando por ambientes marinhos profundos e terminando em um registro árido continental. A Formação Irati data do Permiano Inferior e faz parte da Supersequência Gondwana I (Milani, 1997), ocorrendo com uma grande continuidade lateral em uma área de aproximadamente 1.000.000 Km² que abrange os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso e Goiás no Brasil, além do Uruguai e Argentina (Hachiro, 1996).

A Formação Irati tem sido alvo de diversas pesquisas devido ao seu alto conteúdo orgânico, por ser considerada um potencial gerador de hidrocarbonetos, mas também por proporcionar um registro peculiar no desenvolvimento da bacia (Milani *et al.* 2007). Em termos estratigráficos, Milani *et al.* (2007) posicionam a Formação Irati na base do Grupo Passa Dois, acima da Formação Palermo e seguida pela Formação Serra Alta, além de ser dividida nos membros Taquaral na base, com predominância de pelitos síltico-argilosos cinzentos, e Assistência no topo, caracterizados pelos folhelhos negros e dolomitos (Hachiro, 1996).

Amaral (1967), ressalta a uniformidade litológica lateral da Formação Irati, caracterizada pelas camadas rítmicas de folhelhos pretos e calcários dolomíticos. Na petrografia, descreve os calcários com textura uniforme, sem orientação cristalina, quase sempre maciça e com predominância de dolomita à calcita. A interpretação paleoambiental do autor define a formação como um único grande lago onde o clima variava entre quente e árido, para frio e chuvoso, causando a alternância no registro dos folhelhos e carbonatos. No entanto, já identifica uma comunicação com o mar, devido principalmente a presença de espículas de esponja.

Hachiro e Coimbra (1992) identificam o que chamam de "Depressão de São Paulo" na borda nordeste da Bacia do Paraná entre duas zonas de tendência ascensional, o Arco de Ponta Grossa e a Flexura de Goiânia, e definem a Formação Irati como um mar epicontinental, semi-isolado neste contexto. O arqueamento gerado, por vezes, atuava limitando o avanço das águas, possibilitando o

desenvolvimento de sistemas deposicionais diversos, de plataformais a leques costeiros.

Utilizando-se de furos de sondagem na Formação Irati, Lages (2004) interpreta que o Membro Taquaral apresentava relativa circulação de águas em um ambiente plataformal raso com fósseis de acritarcas, enquanto o Membro Assistência demonstra menor circulação de águas e condições de deposição mais rasas que o anterior, onde a salinidade propiciava a dolomitização dos carbonatos.

Milani *et al.* (2007) salientam o ambiente hipersalino desenvolvido na Formação Irati devido a falta de circulação de águas (mar restrito), e a deposição de carbonatos e evaporitos, predominantemente na região norte, enquanto os folhelhos betuminosos se evidenciam na região sul da unidade.

A Formação Irati é também vastamente conhecida por seu conteúdo fóssilífero, sendo famosa pela presença dos gêneros de répteis *Mesosaurus* e *Stereosternum*, essenciais para Du Toit & Reed (1927), correlacionarem os continentes sul-americano e africano, dando embasamento a teoria da deriva continental. São ressaltados também madeiras fósseis, dentes, escamas, crustáceos, moluscos e esporos (Amaral, 1967). Premaor (2006), corrobora as condições áridas já indicadas por outros autores através da identificação de grãos de pólen bissacados, teniados e poliplicados. Ricardi-Branco *et al.* (2008) delimita um sítio paleontológico na porção nordeste de São Paulo, onde se identifica um campo de estromatólitos gigantes, indicando condições praianas de deposição.

3. METODOLOGIA

Considerando os objetivos visados neste projeto, uma série de materiais e métodos foram necessários para a execução da pesquisa e análises previstas. Para atingir os resultados, foram realizadas etapas de trabalho de levantamento de dados, trabalho de campo e análises laboratoriais (Fig. 2).

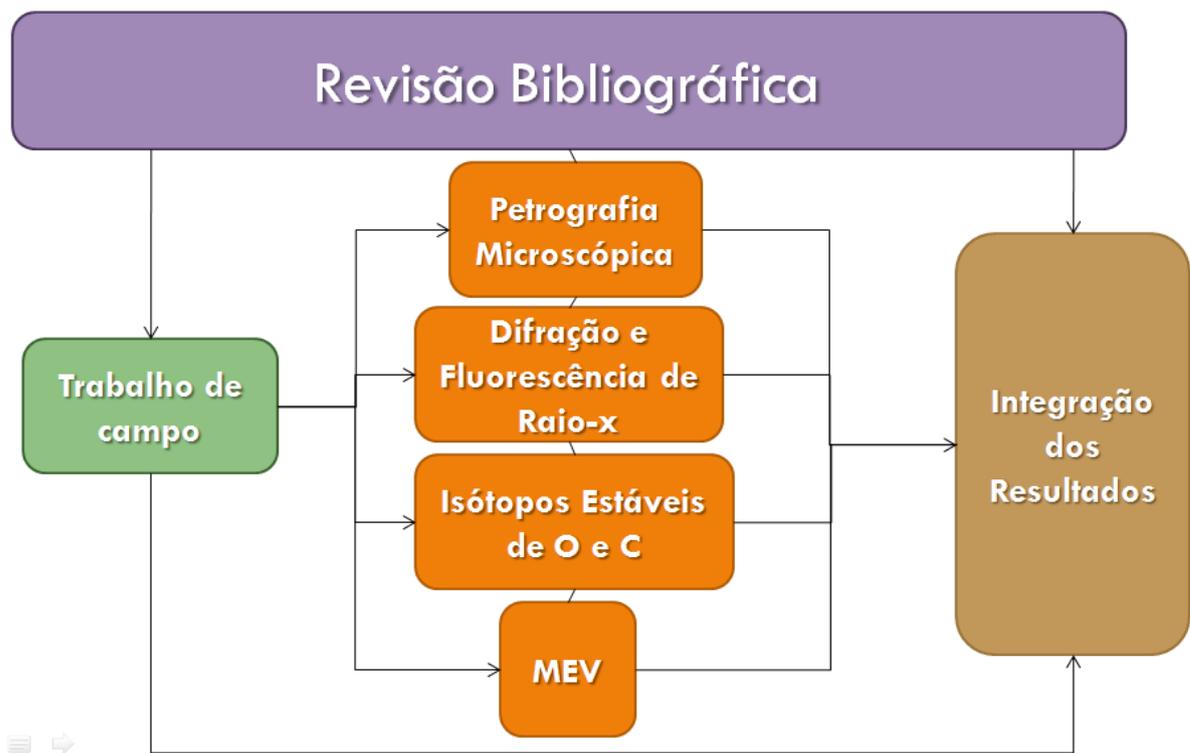


Figura 3 - Fluxograma mostrando as etapas da metodologia aplicada no projeto.

3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A primeira etapa a ser realizada foi o levantamento do acervo de trabalhos já existentes sobre a Formação Irati. A pesquisa sobre a literatura geológica publicada é essencial para um melhor conhecimento das características estratigráficas da

unidade e condições deposicionais da época. É igualmente importante a apropriação dos conhecimentos referentes as análises de isótopos estáveis, tanto já abordadas na Formação Irati, quanto trabalhos semelhantes em outras regiões.

A revisão bibliográfica foi a etapa inicial do projeto, mas seguiu continuamente aplicada até o final do trabalho de pesquisa através da revisão de publicações como artigos científicos, trabalhos de graduação, dissertações de mestrados, teses de doutorado, boletins, anais, relatórios técnicos de empresas e mapas geológicos.

3.2 TRABALHO DE CAMPO

O trabalho de campo deste projeto foi realizado nos dias 19, 20 e 21 de janeiro de 2016, no Estado de São Paulo. Na etapa pré-campo foram escolhidas três pedreiras que compreendiam a Formação Irati para serem visitadas, sendo elas Calcário Cruzeiro na cidade de Limeira; PARTECAL em Rio Claro; e Bonança na região de Ipeúna. Os responsáveis pelas pedreiras foram contatados previamente a fim de solicitar autorização para a entrada e dar início a coleta de dados para esse projeto.

Essa atividade teve como principais objetivos o levantamento de perfis colunares das seções nas pedreiras, assim como a coleta de amostras representando diferentes níveis carbonáticos na Formação Irati, visando a coleta de material para as análises químicas, petrográficas e isotópicas e possibilitando futuras correlações. Foi realizado o levantamento de três perfis colunares, um para cada pedreira. No entanto, as pedreiras de Limeira e Ipeúna estavam com grandes áreas inundadas devido ao período de fortes chuvas que ocorrera em São Paulo naqueles dias, cobrindo parte da seção. Ainda que não previsto, os alagamentos não afetaram os objetivos do projeto. Foram coletadas 31 amostras de rochas carbonáticas nos perfis, com espaçamentos verticais geralmente entre 30 e 50 centímetros, ou maiores quando necessário, devido a adequação para com a espessura das camadas.

A etapa pós-campo consistiu no processamento dos dados coletados, iniciando desde a digitalização dos perfis levantados no software *Adobe Illustrator®*, até a escolha das amostras para laminação e demais análises dos isótopos estáveis, difração de raios X e fluorescência de raios X.

3.3 CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA

As amostras coletadas em trabalho de campo foram inicialmente fotografadas e descritas de forma macroscópica através de uma lupa da marca Wild Heerbrugg, abrangendo questões de cor, textura, mineralogia e estruturas sedimentares, objetivando também a escolha para as amostras que seriam analisadas microscopicamente.

Para as descrições microscópicas foram confeccionadas 15 lâminas delgadas e suas descrições foram realizadas em um microscópio binocular Leitz, modelo Laborlux 12 POL S, com aumentos entre 2,5 até 40 vezes. Foi observada a natureza mineralógica, feições texturais e processos de dolomitização, diagênese e metamorfismo. Tal caracterização tem suma importância para a correta interpretação dos dados de isótopos estáveis de oxigênio e carbono que foram realizados. Todas as lâminas passaram pelo processo de colorimetria através da solução ácida de alizarina vermelha "S", usada comumente para a diferenciação entre a calcita e a dolomita, pois pigmenta a calcita em um tom rosado, enquanto a dolomita não muda sua cor.

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para o estudo da fração fina ($FF < 2\mu\text{m}$) da rocha, visando a identificação e caracterização dos argilominerais presentes nas rochas carbonáticas.

O processo para a análise inicia com a pulverização da amostra. Para tanto, é feita a britagem da rocha e posterior desagregação total no gral de ágata. Após a pulverização, o pó é misturado à água deionizada para desagregação e homogeneização, posteriormente é utilizado um defloculador pirofosfato de sódio para por fim, a solução ser pipetada em uma lâmina, aonde a fração fina irá se dispor naturalmente orientada. Em seguida, as lâminas passam por três diferentes processos a fim de privilegiar a identificação dos argilominerais no difratômetro a partir da medida da altura dos picos principais: amostra ao natural, onde é submetida à técnica do esfregaço; amostra glicolada, onde é analisada após ser recoberta por etileno glicol ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$), com o objetivos de destacar os argilominerais expansivos; e amostra calcinada, onde a lâmina é colocada por duas horas em um forno a 500°C , expondo os argilominerais sensíveis ao aquecimento (Alves, 1987).

Em três amostras foi realizado DRX para rocha total, a fim de determinar as fases minerais principais de suas composições. Para isso, na amostra em pó cerca de aproximadamente 10g do material pulverizado ou desagregado é depositado em um sulco na lâmina de vidro procurando-se preservar a desorientação das partículas onde todos os minerais ou estruturas cristalinas são analisados. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro para análise do pó é de 2 segundos para 0,02 o de degrau do goniômetro de 2° a $72^\circ 2\theta$.

Essas análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) do IGEO-UFRGS para 15 amostras coletadas em campo. O equipamento utilizado foi um difratômetro Siemens-Bruker-AXS D5000 com goniômetro θ - θ e a radiação de $K\alpha$ em tubo de cobre nas condições de 40kV e 25 mA.

3.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

As análises de fluorescência de raios X permitem a interpretação de vários elementos simultaneamente, sendo usada nesse estudo para a avaliação dos elementos maiores e dos elementos traços.

O princípio da técnica é fundamentado nos raios X que os elementos químicos emitem quando são excitados, medindo suas intensidades. Segundo Nascimento Filho (1999), o processo das análises por fluorescência por raios X passa pelas fases da excitação dos elementos que constituem as amostras, a dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X.

Foram utilizadas 15 amostras coletadas em campo para essas análises. Primeiramente foi realizada a desagregação total no gral de ágata e depois a pulverização no moinho de bolas do Núcleo de preparação de amostras - (CPGQ) do IGEO-UFRGS. As análises foram realizadas no Núcleo de Litoquímica e Análises Minerais - (CPGQ) do IGEO-UFRGS e seus resultados obtidos a partir da análise quantitativa realizada através da técnica em amostra fundida com curva de calibração a partir de padrões de rocha. O espectrômetro de fluorescência de raios X usado está equipado com tubo de raios X de Rh.

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Essa técnica foi usada para o refinamento da fração fina da rocha através da caracterização da composição química e hábito dos minerais. Por ser um

equipamento que apresenta uma resolução muito superior aos microscópios óticos comuns, ele nos permite a identificação de argilominerais detríticos ou autigênicos, além de serem observadas texturas, porosidades e permeabilidade de escala muito pequena.

As análises foram feitas em lascas das amostras metalizadas com Au a fim de possibilitar a condução de elétrons pela amostra, e foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS (LGI/UFRGS), em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6610LV com Bruker nano x flash detector 5030 (EDS).

3.7 ANÁLISES ISOTÓPICAS ESTÁVEIS DE OXIGÊNIO E CARBONO

Foram realizadas análises de isótopos estáveis de carbono e oxigênio em 20 amostras das pedreiras visitadas, sendo 4 delas em folhelhos e o restante em carbonatos da Formação Irati.

Inicialmente as amostras foram pulverizadas a granulometria da ordem de 325 mesh. Para isso, uma microretífica da marca Dremmel modelo 4000 foi utilizada como microamostrador para fazer a aquisição de material de pontos diferenciados de fragmentos das rochas analisadas e o pó formado foi macerado até a produção de um pó fino homogêneo.

Após, uma quantidade da ordem de 400 microgramas do pó de cada uma das amostras foi colocada em vials de borossilicato de 12 ml com tampa vazada e vedadas por septo de borracha. No IRMS o que são analisados são os isótopos ^{12}C e ^{13}C e ^{16}O e ^{18}O de amostras do gás carbônico gerado pelas amostras carbonáticas. Para que seja possível a extração do gás carbônico da amostra é primeiramente conveniente a formação de uma atmosfera inerte dentro de cada vial. Uma descarga de gás He (99,999%) sobre cada vial usando o sistema dual inlet do sistema do IRMS foi realizada. A reação ácida e formação do gás carbônico das rochas se deu pelo gotejamento de ácido fosfórico dentro do vial por meio de uma agulha e o sistema de injeção de ácido do IRMS.

O terceiro passo corresponde a aquisição do gás carbônico e carregamento deste gás até o espectrômetro de massa. Isto é feito com o auxílio de um gás carregador, e no caso este gás é o He de alta pureza. Antes de chegar ao espectrômetro para ser lido, o gás carbônico passa por um refinamento no sistema Gas Bench II. Três coletores de Faraday são os responsáveis por contar a

quantidade de moléculas de gás carbônico com carbono 13, com oxigênio 18, e carbono 12 e oxigênio 16 que interagem com o detector. A medida de razão isotópica então corresponde a razão direta de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. O software de aquisição coleta 10 picos de razão isotópica para cada amostra e faz uma média aritmética do sinal de razão isotópica. O desvio padrão da medida é dado com base nestas 10 análises sequenciais da mesma amostra. Os dados são apresentados com referência a escala VPDB (Viena Pee Dee Belemnite) por mil. "Per mil VPDB".

Para comparar os resultados isotópicos das amostras com aqueles da escala VPDB, os padrões internacionais NBS 18 e NBS 19, ambos distribuídos pela Agência Internacional de Energia Atômica "IAEA" foram utilizados. O intervalo de tempo entre o gotejamento de ácido com a aquisição dos dados foi para ser maior do que 1 hora para uma total reação ácida da amostra. Todo o procedimento de reação ácida se deu a uma temperatura de 72 °C.

Estas análises isotópicas foram realizadas no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) em parceria com a UFPR com um espectrômetro Thermo Delta V Advantage/GasBench II.

4 RESULTADOS

No Estado de São Paulo, foram selecionadas três pedreiras onde a Formação Irati encontra-se exposta, com o objetivo de realizar o levantamento estratigráfico (Figs. 8, 9 e 10) e a coleta de amostras para análises laboratoriais posteriores. As pedreiras selecionadas foram: Bonança, Partecal e Calcário Cruzeiro, e localizadas respectivamente nos municípios de Ipeúna, Rio Claro e Limeira, com uma distância máxima de 45 km entre elas (Fig. 4).

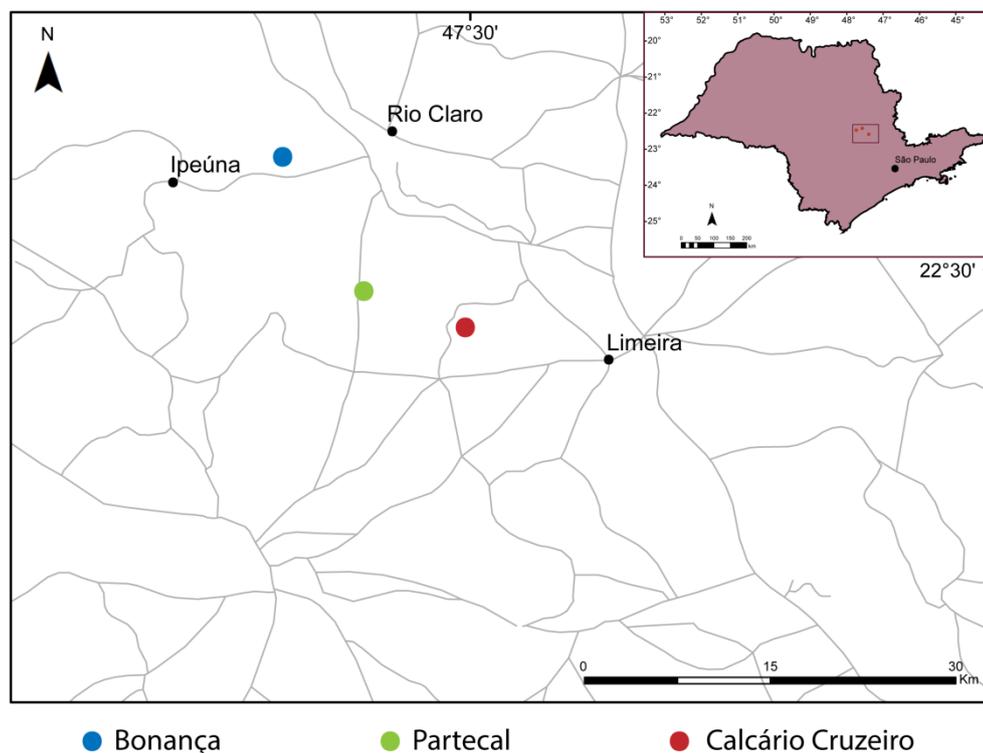


Figura 4 - Mapa de localização das pedreiras no Estado de São Paulo.

Em todas as ocorrências, o topo da sequência da Formação Irati é marcado pela superposição dos siltitos avermelhados da Formação Corumbataí, o que pode

ser considerado como um *datum* estratigráfico (Fig. 5) entre as três localidades. Deve-se destacar que em nenhuma das ocorrências encontra-se exposto o Membro Taquaral, somente os carbonatos do Membro Assistência, objeto deste estudo.

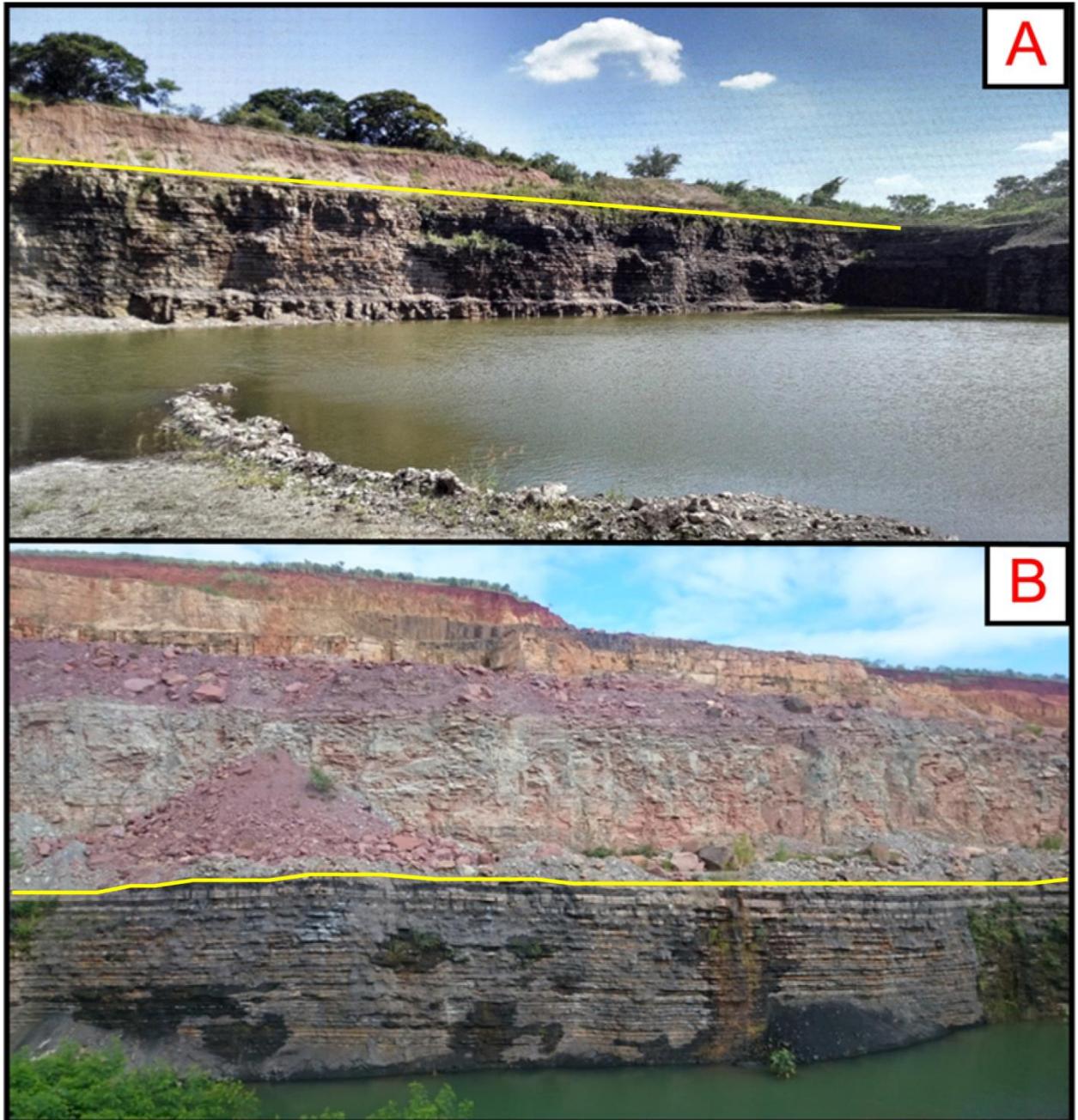


Figura 5 - Formação Corumbataí sobrepondo Formação Irati. A) Pedreira Bonança; B) Pedreira Calcário Cruzeiro.

Nos afloramentos observa-se a ritmicidade típica da Formação Irati, com intercalações variando entre folhelhos pretos e calcários cinza-escuros a brancos. A

espessura das lâminas tende a aumentar em direção ao topo, variando desde 5cm até 80cm. Apesar da horizontalidade marcante, as lâminas raramente mostram uma continuidade dimensional, o cenário mais comum é o que elas apresentam uma ampla variação em suas espessuras, chegando a formar lentes em alguns casos. Ainda são observados grandes quantidades de nódulos de sílex (Fig. 6) ao longo de toda a sequência estratigráfica, porém com predominância nas pedreiras Calcário Cruzeiro e Bonança, com espessuras de até 7cm. Em todas as regiões analisadas, a ocorrência de hidrocarboneto (óleo) é facilmente identificável nos calcários, por vezes chegando a escorrer das rochas, em conjunto ao odor característico. É comum a presença de *vugs* de até 1cm de diâmetro e microfaturas preenchidas pelo óleo, sempre com recorrente associação com pirita disseminada.

Em relação as soleiras de diabásio associadas ao magmatismo Serra Geral, somente na pedreira Partecal estas são observadas. Os afloramentos estão entre as camadas, sendo duas soleiras com espessuras entre 10 e 15 centímetros e uma maior variando entre 1 a 2 metros (Fig. 7). Nas proximidades do contato das intrusões algumas camadas calcárias apresentavam coloração esverdeada atípica comparada as demais.



Figura 6 - Detalhe dos nódulos de sílica.

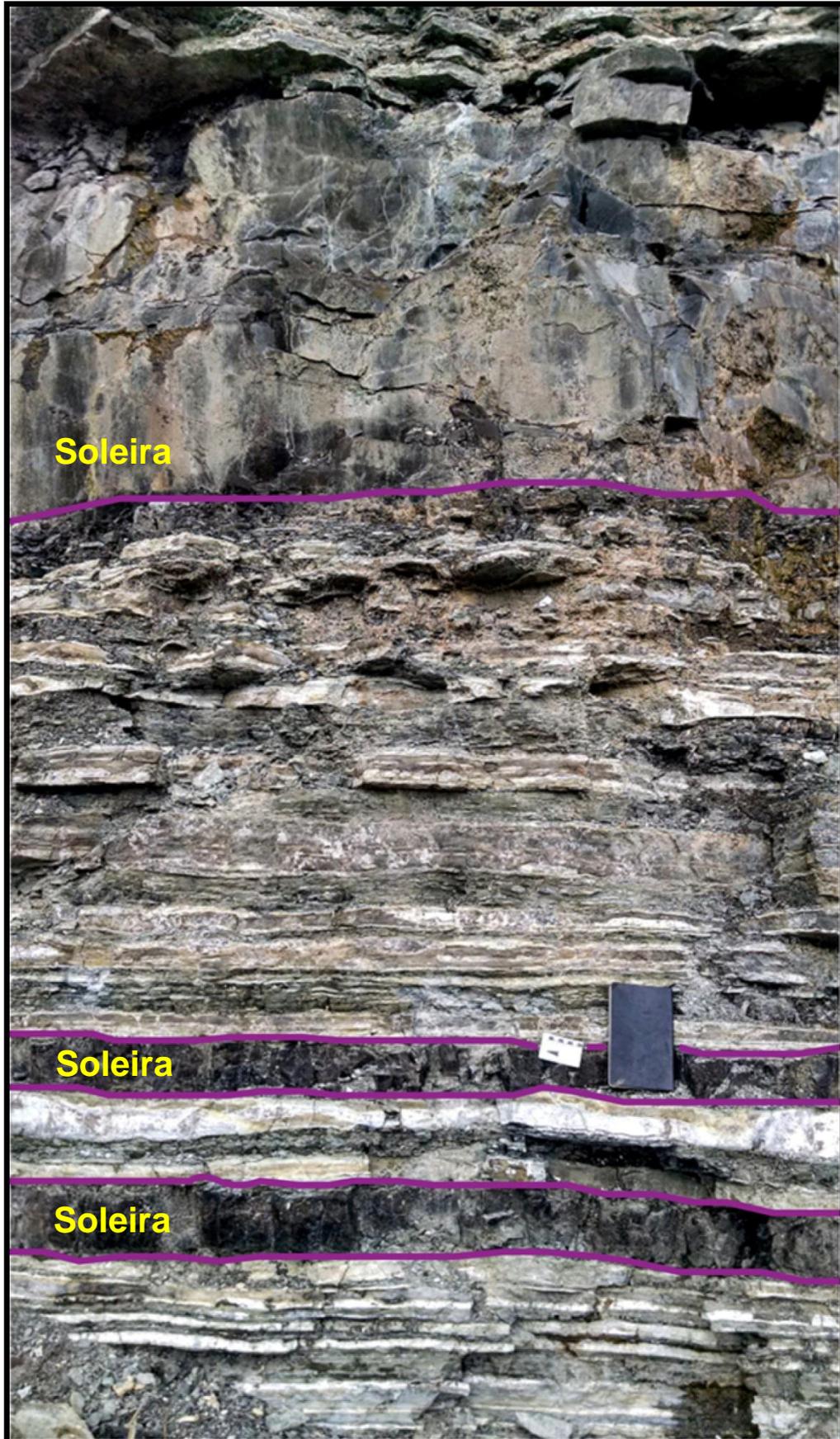


Figura 7 - Soleiras associadas ao magmatismo Serra Geral aflorando na pedreira Partecal.

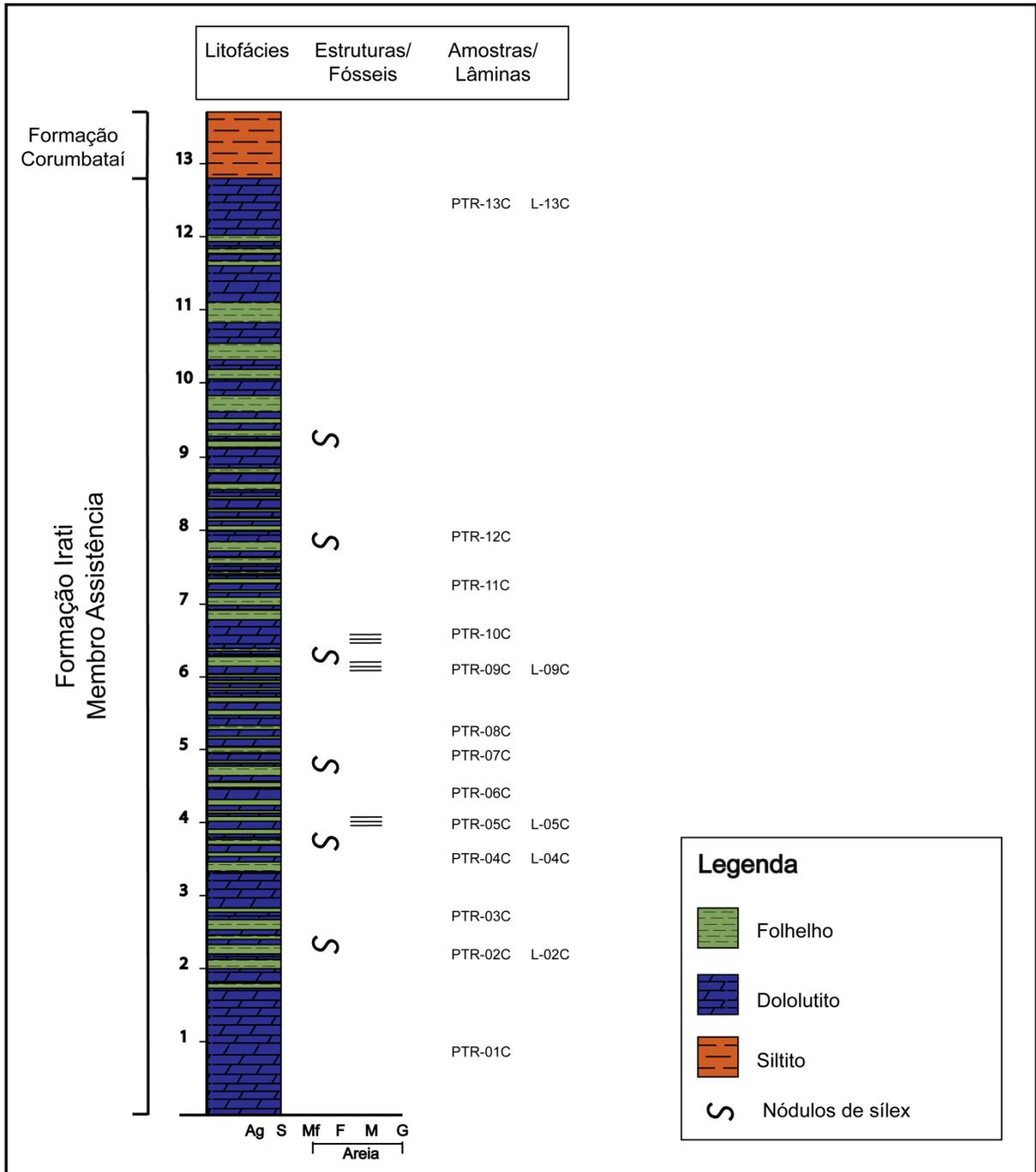


Figura 8 - Perfil litológico da pedra Bonança com os níveis amostrados.

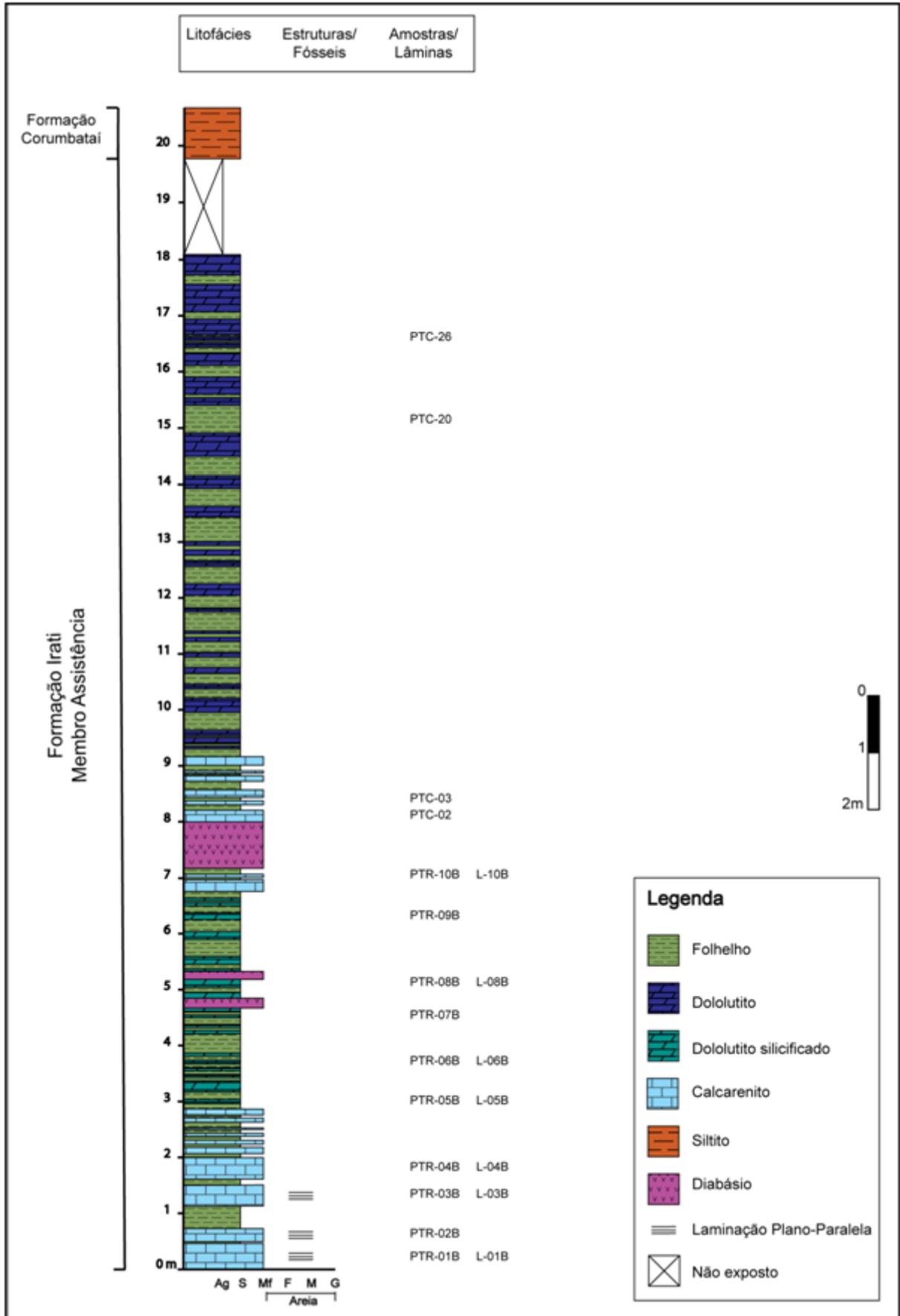


Figura 9 - Perfil litológico da pedra Partecal com os níveis amostrados.

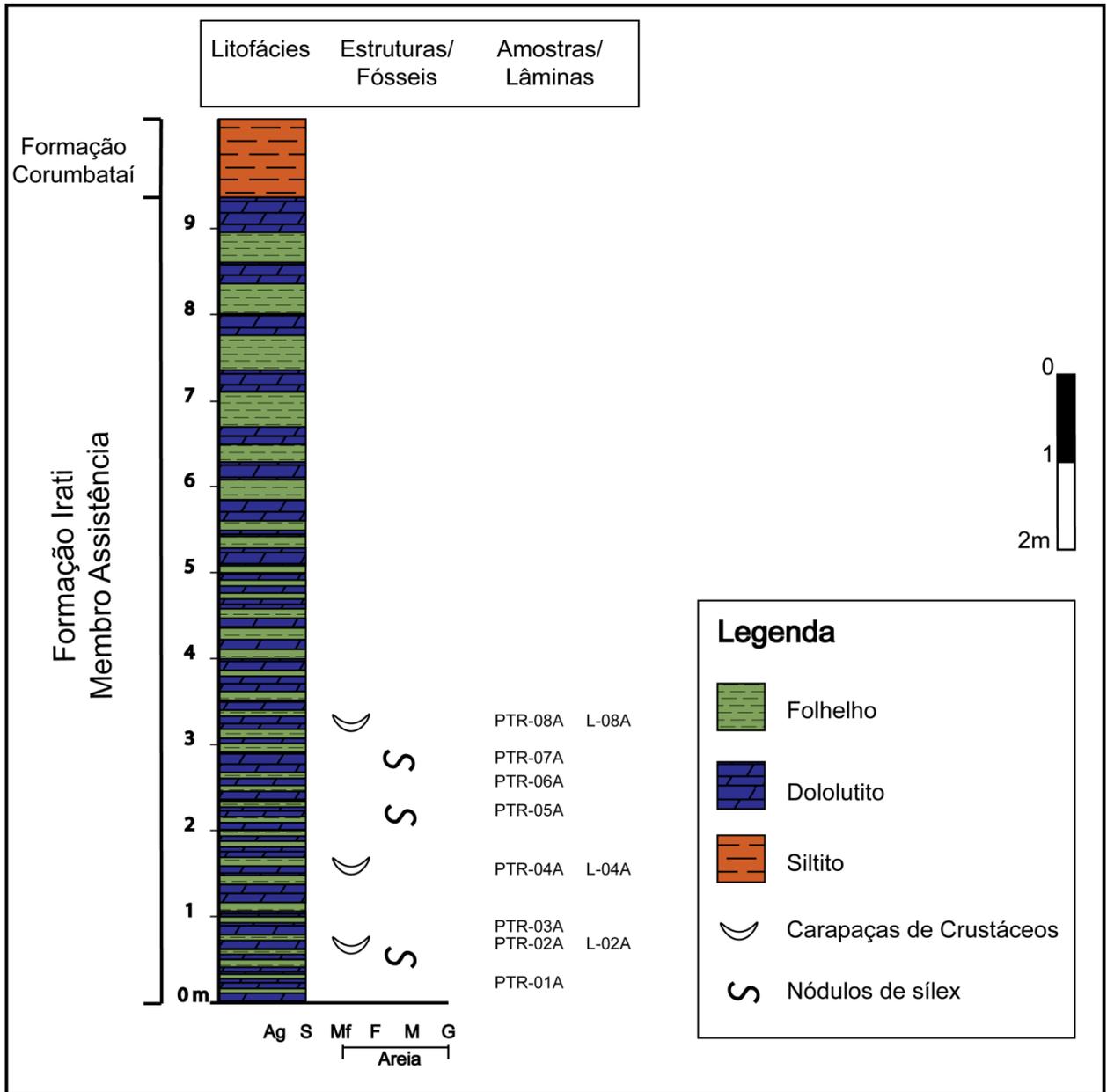


Figura 10 - Perfil litológico da pedra Calcário Cruzeiro com níveis amostrados.

4.2 ANÁLISE PETROGRÁFICA E POR DRX

A análise petrográfica é um instrumento essencial para a correta interpretação dos resultados das determinações das razões isotópicas de carbono e oxigênio que serão mostrados na sequência, uma vez que diversos eventos posteriores, identificáveis na petrografia, podem influenciar nas suas leituras. As litologias identificadas nos carbonatos das pedreiras foram dololutitos, dololutitos com bioclastos, dololutitos silicificados e calciarenitos.

4.2.1 Pedreira Bonança

A seção exposta na pedreira Bonança apresenta um "banco" dolomítico de quase 2 metros de espessura na sua base (considerando apenas a seção aparente devido o alagamento da pedreira na época em que foi visitada). As camadas sobrepostas ao banco são compostas essencialmente por folhelhos betuminosos e por dololutitos cinza claro, na sua maioria maciços, mas por vezes laminados, com esparsos grãos na granulometria de areia fina, angulosos, de composição quartzosa e micácea, além de algumas eventuais lentes de quartzo policristalino (Fig. 11D). Na lâmina L-13C, topo dessa sequência, foi identificado um veio de dolomita ferrosa (Fig.11E) e pouca ou nenhuma oxidação. Nenhuma das lâminas confeccionadas para essa região reagiu a solução de alizarina, indicando predomínio da dolomita diagenética em relação a calcita nos carbonatos da matriz lamosa das rochas.

Nódulos de sílica (Fig. 11C) são extremamente abundantes nessa ocorrência, ainda que não tenham sido identificadas camadas totalmente silicificadas. Essa localidade é a que apresenta visualmente a maior quantidade de betume, encontrado em praticamente todas as camadas carbonáticas, desde preenchendo cavidades (Fig. 11A), até disseminados por toda rocha através de microfraturas, causando uma degradação (Fig. 11B) da rocha onde muitas vezes a amostra se esfarelava ou quebrava com muita facilidade. Agregados de pirita também aparecem em número considerável nessa seção, tanto macro como microscopicamente (Fig. 11F).

As análises por DRX na fração fina, mostram predominância do argilomineral esmectita (Fig. 12) em toda a sequência, com exceção da amostra PTR-13C, que apresenta predomínio do argilomineral caolinita (Fig.13).

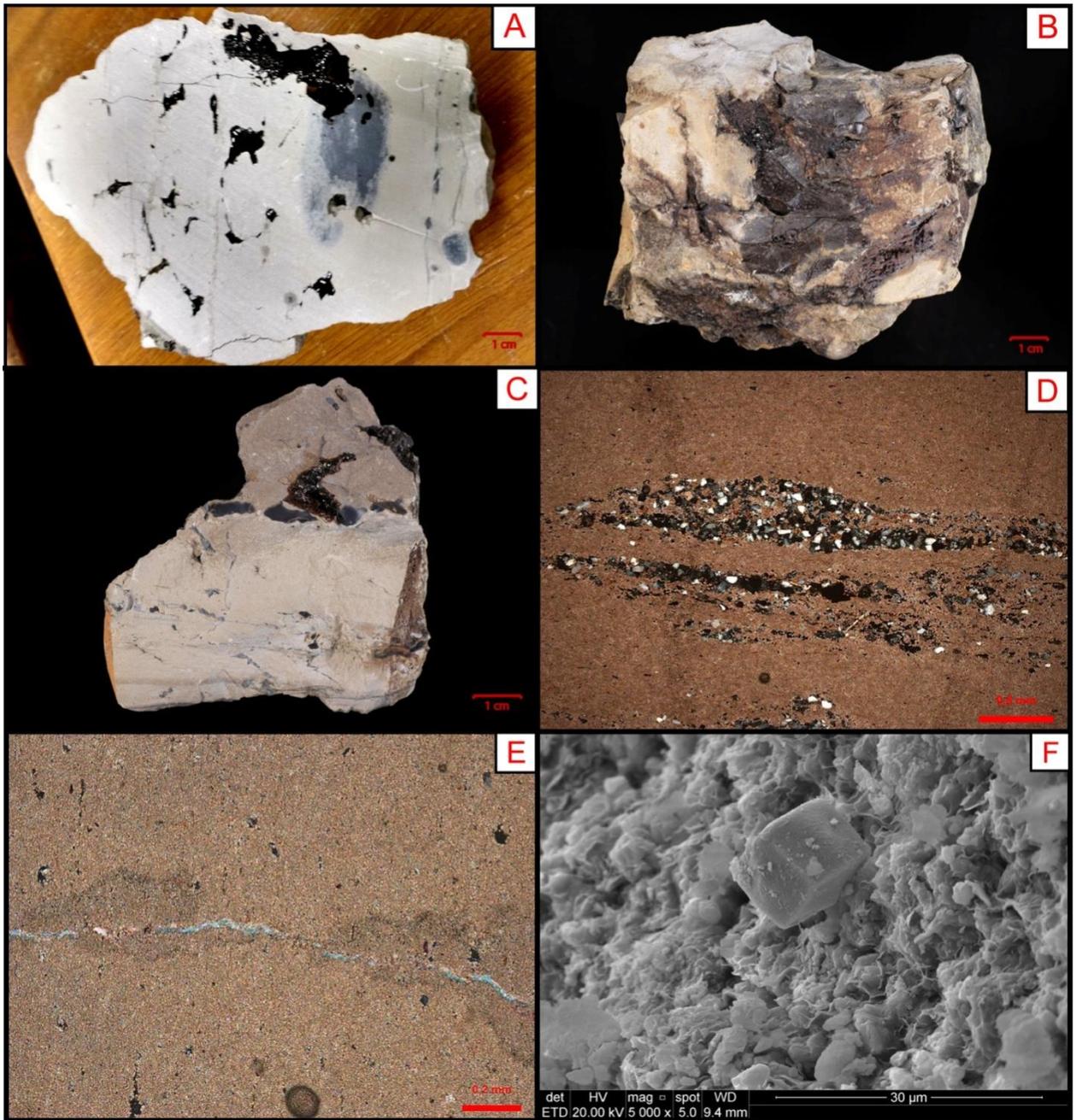


Figura 11 - Análises petrográficas da pedra Bonança. A) Cavidades preenchidas por óleo; B) Grau de degradação em algumas amostras; C) Nódulos de sílica; D) Lentes preenchidas por quartzo policristalino ao microscópio; E) Veio preenchido por dolomita ferrosa; F) Cristal de pirita (MEV).

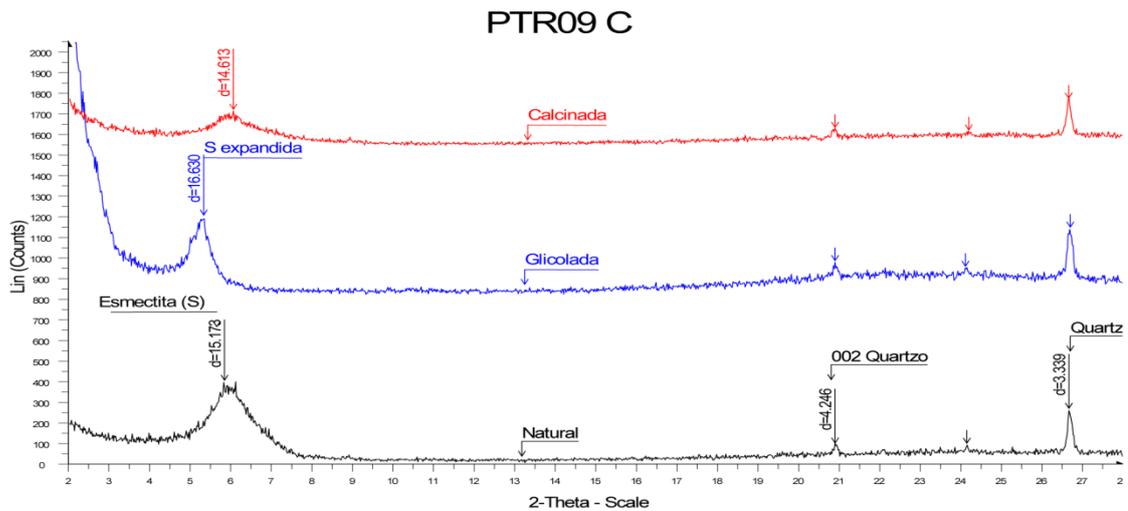


Figura 12 - Difratograma da amostra PTR-09C indicando o argilomineral esmectita.

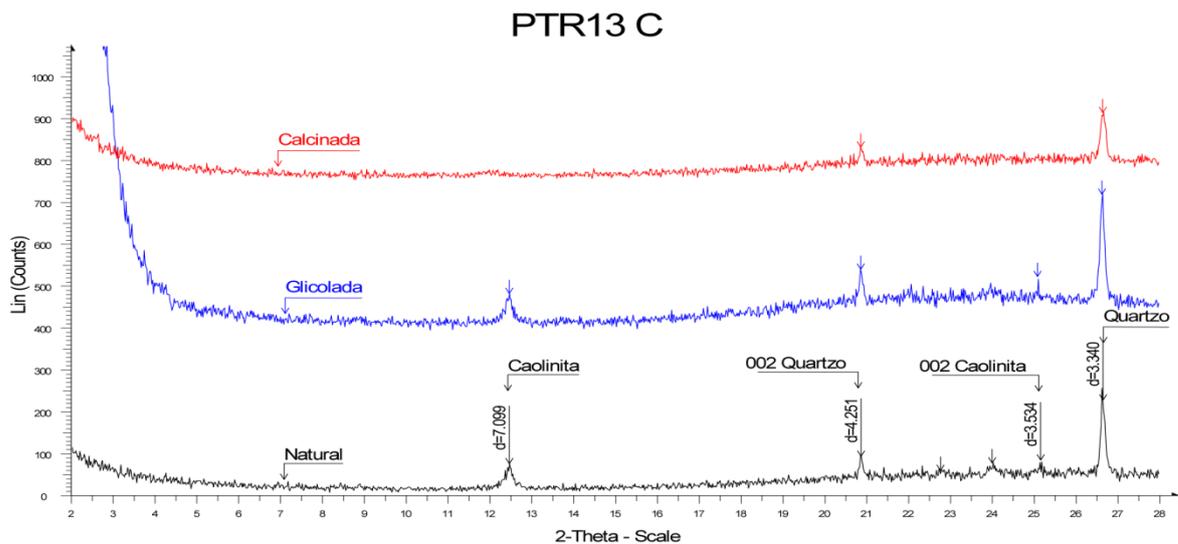


Figura 13 - Difratograma da amostra PTR-13C indicando o argilomineral caolinita.

4.2.2 Pedreira Partecal

Caracteriza-se pelo afloramento das soleiras associadas ao magmatismo Serra Geral. A pedreira Partecal também apresenta uma seção rítmica entre folhelhos pretos e rochas carbonáticas, destacando-se que na porção inferior, abaixo das intrusões, os carbonatos são brancos e por vezes esverdeados, enquanto acima das intrusões voltam a ser mais acinzentados como nas outras pedreiras. A presença de nódulos de sílica diminui consideravelmente, e os folhelhos tendem a

apresentar nódulos carbonáticos. O óleo é observado em cavidades de até 1cm de diâmetro, porém distribuído em poucas camadas, mas principalmente em microfraturas, quando destaca-se por toda seção. Nesse perfil, são muito marcantes as diferenças petrográficas, optando-se então por apresentá-las separadamente conforme suas semelhanças.

- L-01B, L-03B e L-04B

As amostras são de calcarenitos com laminação sutil (Fig. 14A), marcada principalmente por porções com concentração de silicatos e opacos, pouco presentes no restante da rocha. A calcita é o constituinte principal (Figs. 14C e 14D), sendo aproximadamente 60-65% em quantidade, aparecendo quase que exclusivamente como o carbonato da L-01B e L-03B, porém na L-04B as bordas das calcitas tendem a estar todas dolomitizadas. Os grãos de calcita, com até 0,2mm de diâmetro, são anédricos e muitos apresentam macla característica.

O segundo maior constituinte é a brucita (Figs. 14B), hidróxido de magnésio, com 30-35% de abundância. A brucita cristaliza como grãos subédricos de até 0,05mm, apresentando birrefringência baixa (tons cinzas) e com extinção ondulante, por vezes chegando a ser radial.

Em menor concentração, com até 10% de ocorrência, é possível identificar talco principalmente em agregados nos poros da rocha (Figs. 14E e 14F). Com a birrefringência baixíssima, em sua maioria brancos a cinza, mostram o hábito característico dos filossilicatos, extremamente lamelar.

As análises por DRX (Fig. 16) e EDS no MEV (Figs. 15A, 15B e 15C), corroboram a identificação da brucita e do talco como constituintes principais dessas amostras, e indicam uma pequena concentração de plagioclásio na PTR-01B.

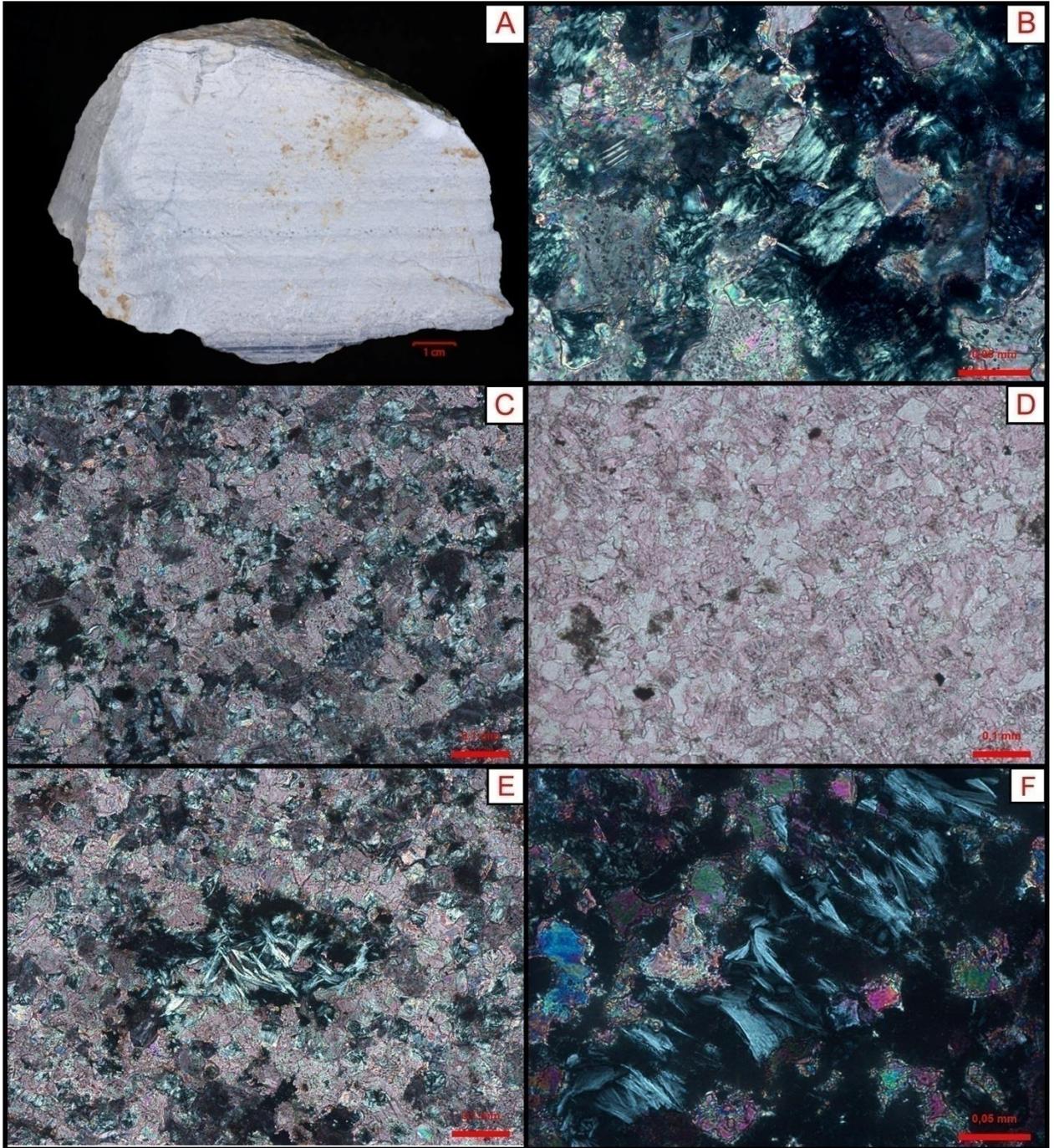


Figura 14 - Análises petrográficas da pedra Partecal (1). A) Amostra PTR-01B com laminação; B) Brucita; C) Calcita e brucita em luz polarizada (nicóis cruzados); D) Calcita e brucita em luz natural (nicóis descruzado); E e F) Agregados de talco.



Figura 15 - Imagens obtidas por MEV da pedra Partecal. A) Brucita; B) Brucita e calcita; C) Talco.

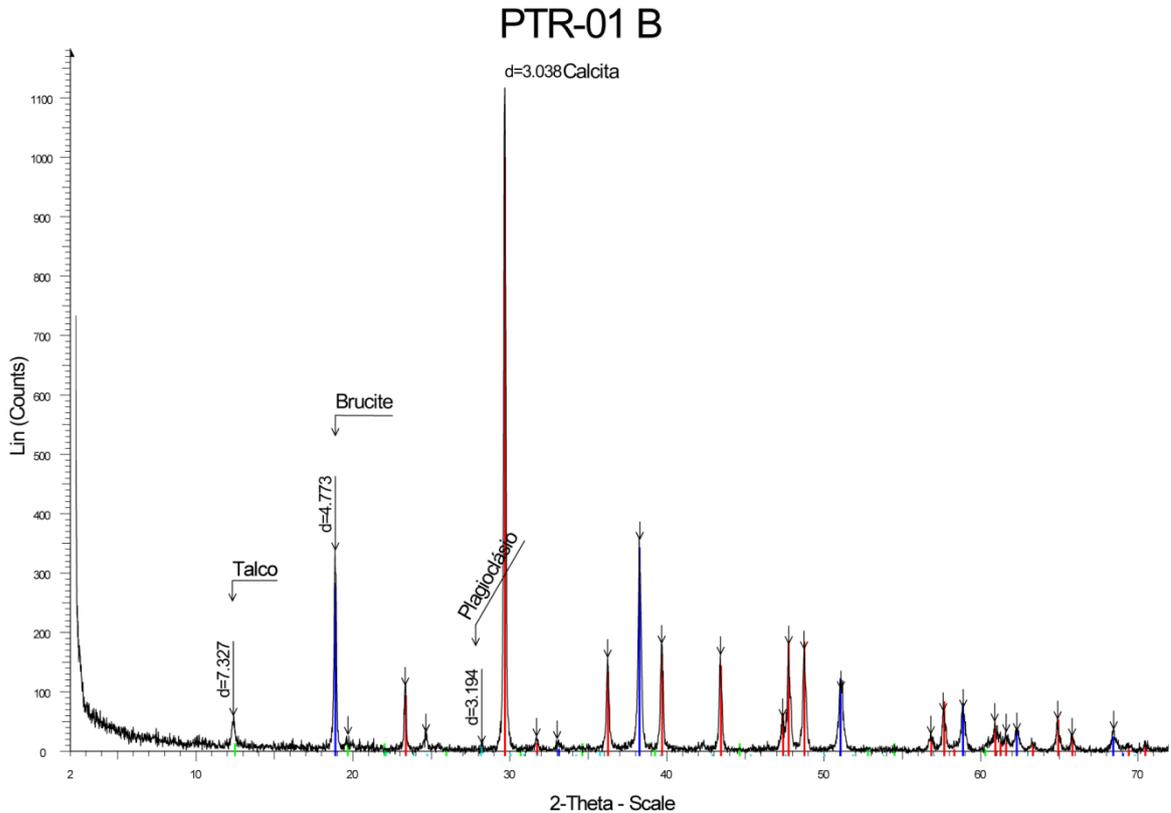


Figura 16 - Difratoograma da amostra PRT-01B.

- L-05B, L-06B e L-08B

As lâminas são de dololitos silicificados e apresentam camadas com diferentes texturas, variando entre totalmente afanítica, siltico-lamosa e também lentes de chert (Fig. 17B). Devido ao fato da maior parte da matriz ser afanítica, ficou impossibilitado o melhor discernimento dos minerais presentes em lâmina delgada. No entanto, é possível reconhecer a serpentina disseminada pela matriz e principalmente ao redor de microfraturas (Fig. 17A). A maior parte das microfraturas são preenchidas por esferulitos de sílica (Fig. 17C), e mais raramente por cristais de calcitas bem desenvolvidas. As fases carbonáticas da rocha são de difícil identificação, porém a reação com a solução de alizarina foi quase nula, aparecendo apenas nas fraturas preenchidas pela calcita e sem indicação na matriz, devido ao provável predomínio da dolomita. Nas análises no MEV é possível identificar a sílica bem cristalizada (Fig. 17D).

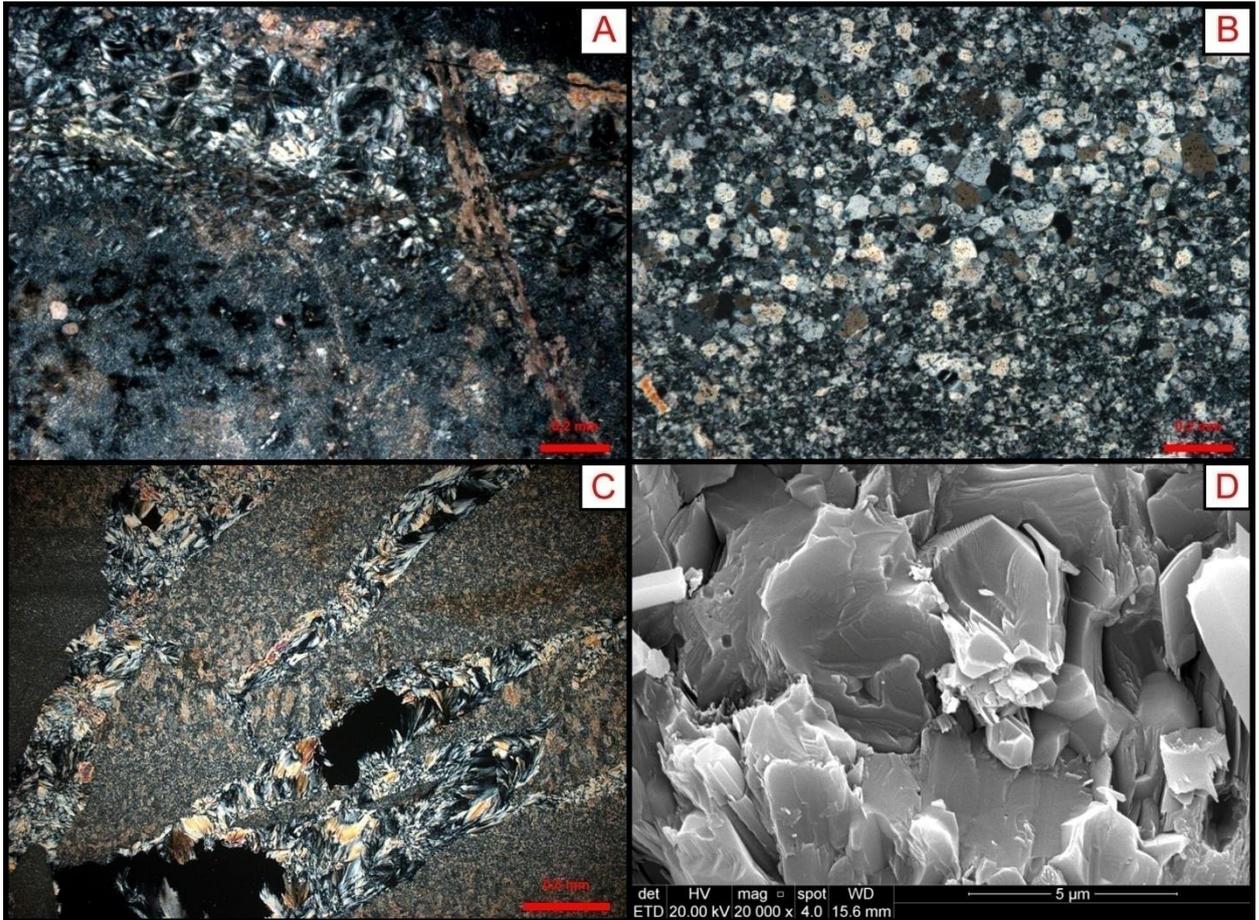


Figura 17 - Análises petrográficas da pedreira Partecal (2). A) Serpentina na borda de microfraturas; B) Lente de chert; C) Microfraturas preenchidas por esferulitos de sílica; D) Imagem obtida por MEV de cristais de sílica recristalizados.

- L-10B

Amostrada a apenas 10cm da soleira mais espessa do afloramento (~1,5m), a camada apresenta tons esverdeados (Fig. 18F) e aparente laminação em amostra de mão. Em lâmina delgada a fase carbonática da calcita é novamente observada, muito anédrica e em menor quantidade (~30-40%), dando espaço para o predomínio de serpentina, que aparece bem formada em veios (Fig. 18B) e como "franjas" ao redor de fraturas preenchidas (Fig.18A). Em menor abundância, aparecem as fases do piroxênio (diopsídio) (Figs. 18C e 18D). reconhecido pelo hábito prismático e relevo elevado, com uma birrefringência superior a apresentada pela serpentina, mostrando tons amarelados a nicóis cruzados. As microfraturas mostram predominância de preenchimento por calcita e é rara a ocorrência de minerais opacos. As análises por DRX (Fig. 19) e MEV (Fig. 18E) indicam a presença de

todas as fases magnesianas, mostrando o talco, a serpentina e o diopsídio, além da calcita em rocha total. Na fração fina, apresenta esmectita, ilita e caolinita, além de uma pequena concentração de K-feldspato.

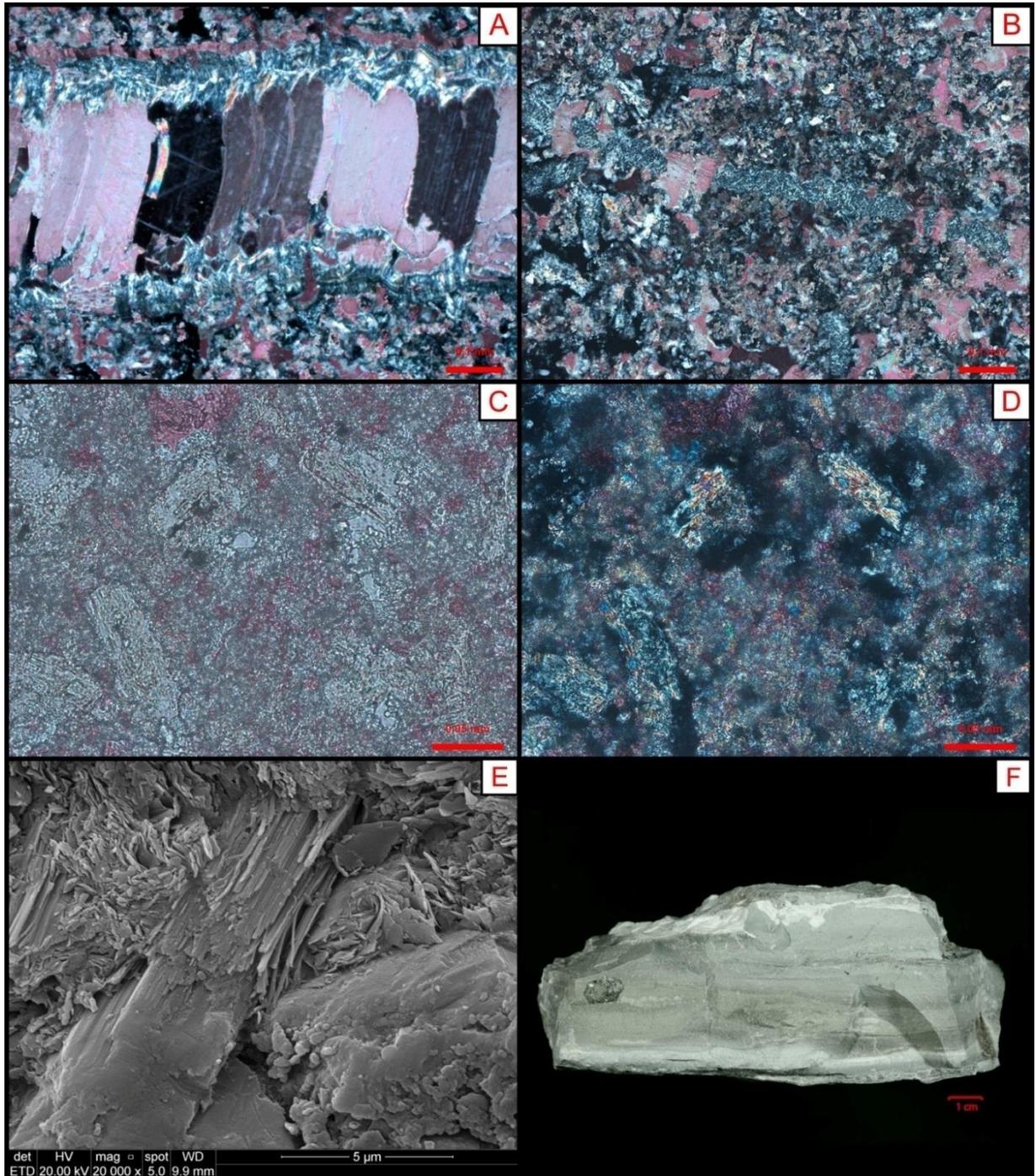


Figura 18 - Análises petrográficas da pedreira Partecal (3). A) "Franjas" de serpentina em microfratura preenchida por calcita; B) Veio de serpentina; C) Piroxênio em luz natural (nicóis descruzados); D) Piroxênio em luz polarizada (nicóis cruzados); E) Imagem obtida por MEV da serpentina; F) Amostra de calcário apresentando cores esverdeadas.

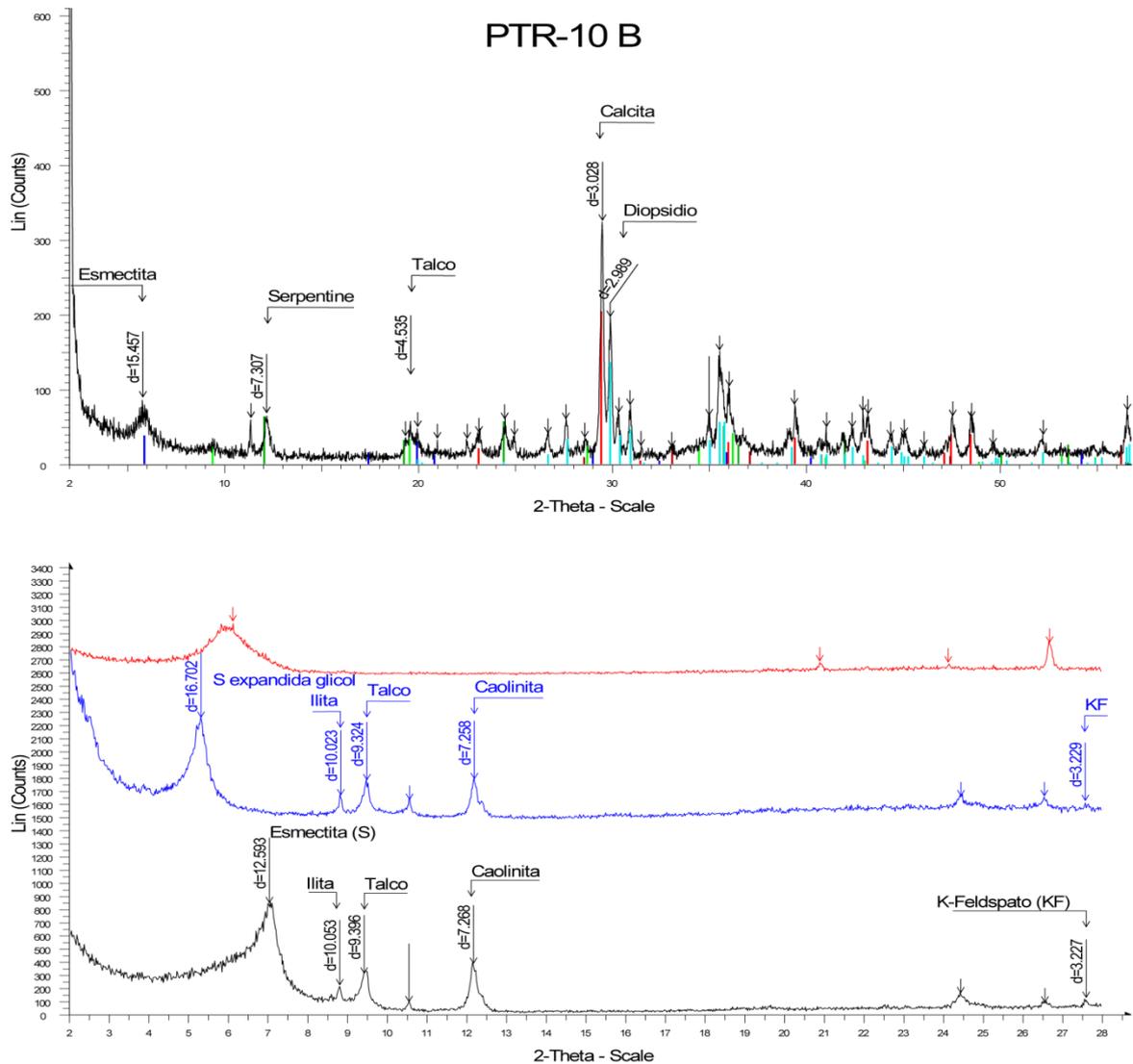


Figura 19 - Difratoograma da amostra PTR-10B para rocha total e fração fina respectivamente.

4.2.3 Pedreira Calcário Cruzeiro

Este afloramento apresenta a intercalação dos folhelhos pretos e dololitos de coloração cinza médio com bioclastos, predominantemente maciços. Tem a matriz lamosa de dominância dolomítica (pouco ou nada reagente a solução de alizarina), e com aproximadamente 5% de siliciclásticos na fração silte a areia fina, sub-angulosos e de pouca esfericidade, que incluem quartzo, k-feldspato e muscovita. Apresenta uma grande concentração de pirita disseminada (Fig. 20D) e presença de lentes de calcita euédrica e grãos de siliciclásticos angulosos, além de feições arredondas possivelmente preenchidas por fosfatos.

Marcante nas análises petrográficas dessa pedra, a presença de carapaças de crustáceos (Fig. 20C) de até 0,5mm, provavelmente substituídas por dolomita, mas normalmente com as bordas mais calcíticas. Em maior abundância, aparecem fósseis de cianobactérias alongadas com até 0,2mm de comprimento e 0,01mm de largura, individualizadas ou em aglomerados. A solução de alizarina reage fortemente nessas cianobactérias (Figs. 20A e 20B), indicando uma substituição por calcita generalizada, ainda que em algumas as partes centrais pareçam ser constituídas de dolomita. Embora haja grande presença de nódulos de sílica nos carbonatos, a maior concentração destes se dá nos folhelhos. A concentração de óleo nos carbonatos dessa pedra parece ser inferior a das demais ocorrências, pois apesar do odor característico muito forte, não se observa escorrendo ou em cavidades como nas outras.

As análises da fração fina por DRX nesta pedra, indicam a presença de esmectita e illita nas fases de argilominerais (Fig. 21).

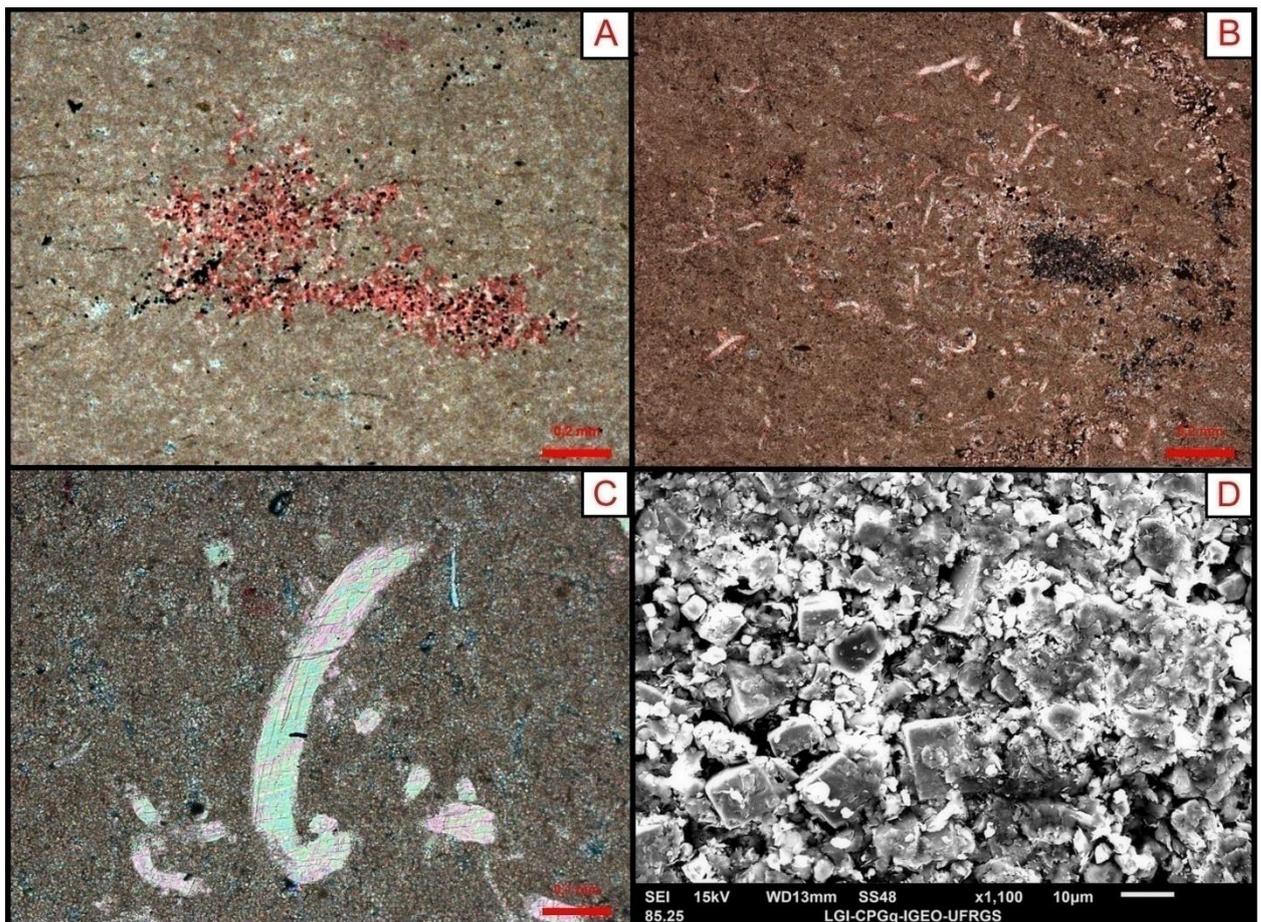


Figura 20 - Análises petrográficas da pedra Calcário Cruzeiro. A e B) Cianobactérias substituídas por calcita; C) Carapaça de crustáceo; D) Imagem obtida por MEV de grande concentração de pirita.

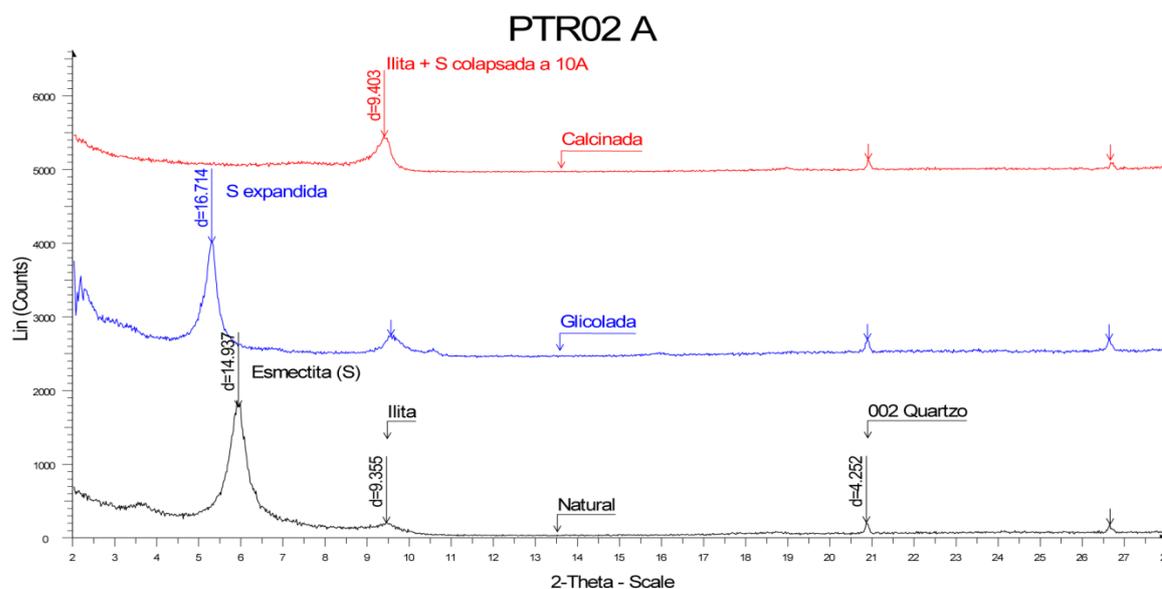


Figura 21 - Difratoograma da amostra PTR-02A indicando os argilominerais esmectita e ilita.

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR FRX E ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E OXIGÊNIO

A caracterização química deste trabalho foi realizada a partir de análises por fluorescência de raio X (FRX), gerando dados das concentrações dos óxidos dos elementos maiores (em porcentagem por peso da amostra: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , SO_4 , LOI) e elementos traços (em ppm: Y, Pb, Co, Cu, Ga, Sr, Zr, Zn, Rb, As, Ba) (Tabela 1) nos carbonatos ao longo dos perfis levantados.

As assinaturas isotópicas de carbono e oxigênio para as pedreiras Calcário Cruzeiro e Bonança apresentam resultados próximos, sendo os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ entre -0,74 a +14,98, e os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ entre -7,79 e +6,65. Para a pedreira Partecal os valores de ambas assinaturas caem, apresentando $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ entre -13,22 a +1,18, e $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ entre -18,45 a -8,82.

As amostras PTC-02, PTC-03, PTC-20 e PTC-26 foram analisadas apenas no âmbito dos isótopos estáveis e DRX, sendo importante ressaltar que a PTC-20 e PTC-26 são folhelhos.

Tabela 1 - Assinaturas isotópicas estáveis do carbono e oxigênio e concentrações dos elementos maiores (óxidos em wt.%) e elementos menores (em ppm).

Amostra	$\delta^{13}\text{C}$ (‰VPDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰VPDB)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ⁴	LOI	Y	Pb	Co	Cu	Ga	Sr	Zr	Zn	Rb	As	Ba	Mg/Ca	Mn/Sr	Fe/Sr	
PTR-02A	14,98	-4,89	14,12	0,42	0,43	0,56	21,43	24,18	nd	nd	0,03	0,47	37,41	5,9	1,9	nd	nd	1,8	645,7	83,4	9	nd	1,5	51,1	0,886	8,672	6,659	
PTR-04A	14,44	-7,79	26,79	0,93	1,16	0,3	20,91	22,77	nd	nd	0,06	0,48	26,25	8	4,4	4,1	nd	0,5	683,3	92,7	12,7	nd	3,5	49,6	0,918	4,390	16,976	
PTR-08A	13,51	-5,21	13,20	0,46	1,2	0,44	20,81	25,44	nd	nd	0,01	0,47	37,83	4,8	1,9	3,5	nd	0,3	538,3	69,8	9,3	nd	1,6	18,9	0,818	8,173	22,292	
PTR-01B	-4,49	-10,71	3,76	0,39	0,23	0,17	25,81	32,19	nd	nd	0,3	0	36,13	12,9	1,4	nd	nd	0,5	991	130,5	11	nd	1,1	nd	0,801	1,715	2,320	
PTR-03B	-4,49	-11,54	8,98	0,33	0,15	0,08	26,7	29,93	nd	nd	nd	nd	33,69	4,1	1,9	nd	nd	0,8	535,2	79,2	13,7	nd	X	nd	0,892	1,494	2,802	
PTR-04B	-5,34	-12,11	24,85	0,07	0,08	0,07	26,3	21,61	nd	nd	nd	nd	26,33	2,3	1,9	nd	nd	1,3	445,5	63,1	7,4	nd	3,2	nd	1,217	1,571	1,795	
PTR-05B	-7,81	-18,45	56,41	0,71	0,17	0,23	10	24,97	0,1	0,27	0,06	nd	7,56	2,7	3,4	0,6	0,4	0,7	629,6	88,6	8,4	nd	X	64	0,400	3,653	2,700	
PTR-06B	nd	nd	61,39	0,4	0,44	0,28	10,57	20,16	0,73	0,38	0,03	nd	3,98	2,8	1,7	0,9	1,7	0,6	391,7	52,5	9,1	nd	1,1	3,8	0,524	7,148	11,233	
PTR-08B	-13,22	-12,11	62,3	0,45	1,36	0,31	12,21	19,41	nd	0,25	0,07	1,03	3,79	3,9	1,9	4,4	nd	0,3	476,8	60,4	9	nd	X	0,3	0,629	6,501	28,523	
PTR-10B	-8,10	-17,5	38,87	1,48	2,03	0,5	19,17	20,84	nd	0,28	0,05	nd	15,04	7,8	1,2	7,4	5,9	1,6	516,8	70,6	13,5	5,8	11,8	3,8	0,919	9,674	39,280	
PTR-02C	-0,74	-6,59	10,80	0,23	0,84	0,61	19,57	25,82	nd	nd	0,05	0,76	40,91	6,9	4,3	1,8	nd	0,4	377,6	50,5	12	nd	2,6	nd	0,757	16,154	22,245	
PTR-04C	11,83	-4,13	27,07	0,49	0,51	0,5	18,21	20,53	nd	nd	0,06	0,47	31,2	4,6	1,9	1,5	nd	1,8	511,6	68,8	10	nd	x	nd	0,886	9,773	9,968	
PTR-05C	13,13	-4,9	21,36	0,33	0,7	0,44	18,23	21,39	nd	nd	0,05	0,76	35,97	5,3	3,3	1,3	nd	0,2	464,9	61,7	10,3	nd	x	nd	0,852	9,464	1,505	
PTR-09C	14,55	-5,05	20,19	0,96	1,37	0,45	19,03	20,84	nd	0,02	0,07	0,76	35,52	6,2	5,1	4,6	0,5	0,8	474	67,6	11	nd	2,8	83,9	0,913	9,493	28,902	
PTR-13C	3,05	6,65	11,73	0,49	2,59	0,92	16,46	26,57	nd	nd	0,03	nd	40,56	2,9	4,7	8,4	nd	nd	682,8	77,9	20,7	nd	2,6	nd	0,619	13,473	37,932	
PTC-02	-7,67	-15,77	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
PTC-03	-4,36	-14,63	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
PTC-20	1,18	-8,82	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
PTC-26	-4,01	-11,16	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

(nd = não detectado pela rotina)

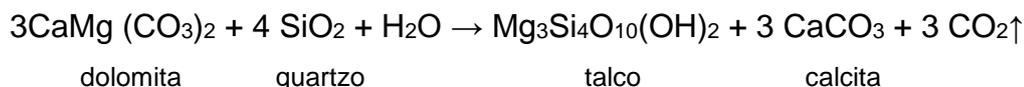
5 DISCUSSÕES

5.1 EFEITOS TÉRMICOS NOS CARBONATOS

Os efeitos térmicos das soleiras ígneas relativas ao magmatismo Serra Geral na Formação Irati vem sido estudados por diversos autores (Souza *et al.*, 2008; Anjos e Guimarães, 2008; Santos *et al.*, 2009), em virtude de terem um papel fundamental nos modelos de geração atípica de hidrocarbonetos nessa região.

A partir das análises petrográficas e por DRX nas amostras da pedreira Partecal, foi possível identificar um metamorfismo de contato evidenciado por minerais índices em diferentes distâncias abaixo das soleiras. Foram definidas três zonas, sendo elas: zona do talco, zona da serpentina e zona do piroxênio (Fig. 22).

As camadas influenciadas pelo efeito térmico nesse perfil, mostram ausência da dolomita e o aparecimento generalizado da calcita, com exceção das camadas silicificadas. Anjos e Guimarães (2008), explicam a presença conjunta da calcita e do talco, assim como da serpentina, a partir da reação de decomposição entre dolomita e quartzo apresentada na seguinte equação:



Os autores também comentam sobre a presença do piroxênio apenas acima da soleira. Isso seria resultado do confinamento que o corpo ígneo causa nos fluidos, formando minerais hidratados abaixo e o piroxênio acima da intrusão. Em ambas as amostras relacionadas a soleira mais espessa da pedreira Partecal, PTR-10B (diretamente abaixo) (Fig. 19) e PTC-02 (diretamente acima) (Fig. 23), é possível identificar a fase do piroxênio (diopsídio) nas análises de DRX. Essa distribuição simétrica pode ser explicada pela presença das duas soleiras (Fig. 7) menos espessas aflorando um pouco mais abaixo da PTR-10B. A presença dos fluidos hidrotermais é identificada no aparecimento da brucita como fase

magnesianas das amostras PTR-01B, PTR-03B e PTR-04B. Ainda que as análises de DRX tenham verificado o mineral brucita, Knupp (1999) apresenta a hidromagnesita com hábitos aciculares semelhantes aos encontrados na petrografia realizada no presente estudo (Fig. 14B). Como ambos minerais possuem composições químicas parecidas, além de serem formados nas mesmas paragêneses, muitas vezes em conjunto, é recomendado futuras análises para melhor verificação.

Nas análises químicas, é possível definir um aumento no teor de Fe_2O_3 em direção as soleiras, e também uma correlação inversa nas concentrações do MgO e SiO_2 , sugerindo que o teor MgO é maior nas fases carbonáticas do que nas silicáticas (Fig. 22).

Embora os efeitos térmicos locais causados pelas intrusões aflorantes sejam identificados, é importante considerar a literatura no que diz respeito ao alcance do alo térmico referente aos corpos ígneos. Santos *et al.* (2009), comenta que normalmente são consideradas distâncias entre uma e duas vezes a espessura da intrusão, e mesmo que os efeitos térmicos dependam também de outros fatores, como a temperatura do corpo e a sua condutividade térmica (Souza *et al.*, 2008), essa abrangência não seria tão superior à idealizada. Avaliando isso, é possível supor que o zoneamento metamórfico proposto neste trabalho (Fig. 22) não dependa exclusivamente das intrusões aflorantes. Visitando o banco de dados da CPRM (SIAGAS 1997), foi encontrado um poço (Anexo 1) a aproximadamente 5km da pedreira Partecal, apresentando um corpo ígneo de 100m referente ao magmatismo Serra Geral. Apesar de não haver dados confirmando, a presença dessa intrusão abaixo da pedreira Partecal poderia causar um alo térmico maior, explicando a presença dos minerais índices talco e serpentina abrangendo amostras mais distantes da intrusão aflorante, como a PTC-20 (Fig. 24).

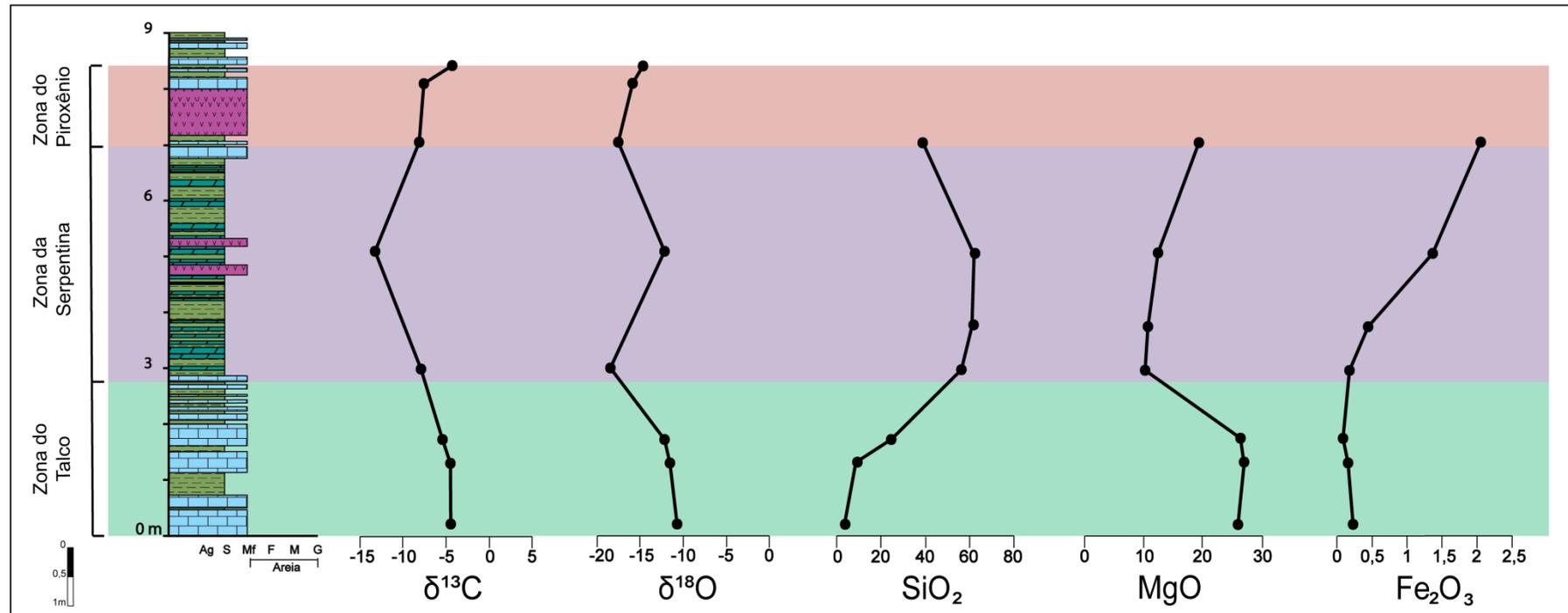


Figura 22 - Zoneamento metamórfico do perfil simplificado da pedreira Partecal. Relações entre $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e óxidos SiO_2 , MgO e Fe_2O_3 .

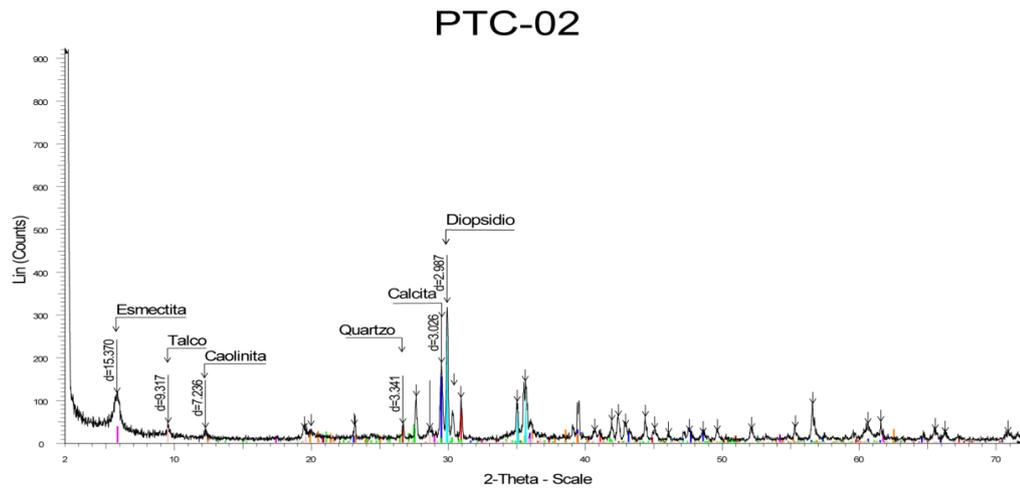


Figura 23 - Difratoograma da amostra PTC-02 indicando o piroxênio.

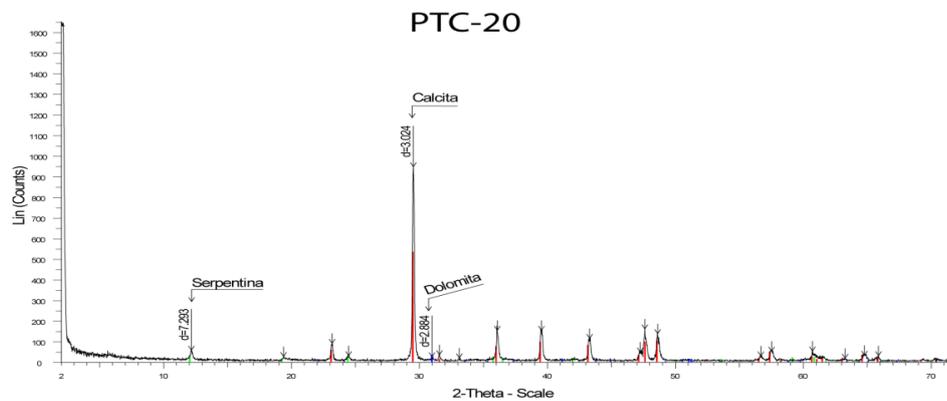


Figura 24 - Difratoograma da amostra PTC-20 indicando a serpentina.

5.2 INTERPRETAÇÃO DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E OXIGÊNIO

A fim de ter uma validade para a cronoestratigrafia e para as interpretações paleoambientais e climáticas, é necessário que os dados de isótopos de carbono e oxigênio sejam primeiro avaliados no sentido de definir se mantêm suas assinaturas isotópicas primárias. Os carbonatos são aptos a preservar tais assinaturas primárias, no entanto, processos pós-deposicionais podem alterar esses valores. Apesar dos estudos com base em isótopos estáveis indicarem que as melhores amostras são as que não possuem nenhum tipo de recristalização e tenham ínfimas concentrações de grãos siliciclásticos, especialmente argilominerais, as probabilidades dessas condições serem encontradas são extremamente pequenas, conforme tem sido destacado na literatura (Kaufman & Knoll 1995, Knoll *et al.* 1995) e também identificado neste trabalho. As análises por DRX da fração fina das amostras

coletadas neste estudo, indicam a presença de pequenas quantidade de esmectita, comumente relacionadas com a diagênese dos siliciclásticos.

Ainda que as interações dos carbonatos com águas meteóricas e o fracionamento térmico possam afetar os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, as composições isotópicas do oxigênio são mais sensíveis indicadores da diagênese, sendo comum um volume de fluidos suficiente para modificar sua composição, não ter efeitos significativos na composição isotópica do carbono (Takaki & Rodrigues, 1984). Kaufman e Knoll (1995), consideram que carbonatos mesmo que afetados por processos pós-deposicionais, ao mostrarem valores do $\delta^{18}\text{O}$ menores que -5‰, tem algum grau de alteração, mas apresentam poucas mudanças na composição isotópica. Já carbonatos com valores abaixo de -10‰ estão muito alterados e não podem ser considerados. Khabarov e Izokh (2014), assim como Pandit *et al.* (2003), também validam carbonatos com valores entre -10 a -5‰ como mantendo suas assinaturas primárias. Para as pedreiras Calcário Cruzeiro e Bonança, todas as amostras apresentam valores maiores que -10‰ (Tabela 1), sendo consideradas pouco alteradas, preservando valores próximos dos primários. No entanto, para a pedreira Partecal, todos os valores do $\delta^{18}\text{O}$ são menores do que -10‰ (Tabela 1), com exceção da amostra PTC-20, indicando um *shift* negativo (Figs. 25 e 27) em relação as outras pedreiras e alto grau de alteração durante a intrusão diabásica identificada.

Khabarov e Izokh (2014), destacam que a melhor forma de diagnosticar os efeitos dos processos pós-deposicionais no $\delta^{13}\text{C}$ seria a correlação com o $\delta^{18}\text{O}$. Uma diminuição concordante entre ambos os valores indica uma diagênese tardia e metamorfismo de baixo grau devido às reações de desvolatilização. A composição isotópica do carbono em carbonatos pode ser alterada pela entrada de fluidos durante a recristalização, ou pela descarbonatação (Kaufman & Knoll, 1995). A descarbonatação ocorre sob condições de metamorfismo, apenas na presença de silicatos. Carbonato e quartzo reagem produzindo Ca- e Mg-silicatos mais CO_2 , que por se enriquecer em $\delta^{13}\text{C}$, depleta os carbonatos residuais. Essa relação concordante de *shift* negativo nas assinaturas é facilmente identificada nas amostras da pedreira Partecal, assim como os indicadores de metamorfismo que foram abordados na seção anterior. A mesma covariância não é detectada nas demais localidades, mostrando apenas duas amostras anômalas na Bonança (PTR-02C e PTR-13C) (Fig. 25).

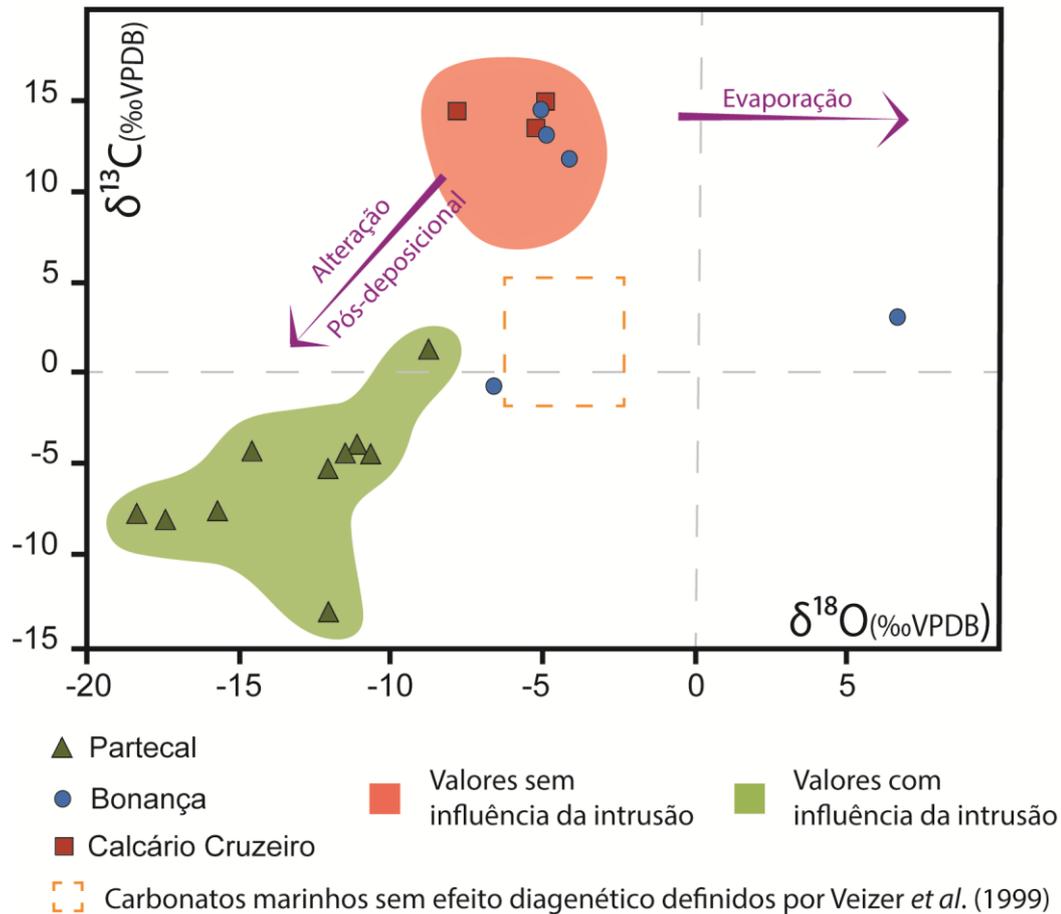


Figura 25 - Cross-plot das razões isotópicas de carbono e oxigênio. Campo indicado por Veizer *et al.* (1999) de carbonatos marinhos sem efeitos diagenéticos.

Para testar o grau de preservação das assinaturas primárias do carbono, diversos parâmetros geoquímicos a seguir tem sido usados na literatura. (Khabarov e Izokh, 2014; Pandit *et al.*, 2003; Kaufman e Knoll, 1995; Knoll *et al.*, 1995). As concentrações de elementos como Mn, Sr, Fe, Mg e Ca são importantes ferramentas para avaliar a diagênese meteórica e a dolomitização nos carbonatos. A razão Mn/Sr pode ser considerada o indicador mais confiável para determinar o grau de alteração pós-deposicional, uma vez que sob a influência de fluidos meteóricos, o Sr é expelido dos carbonatos marinhos, enquanto o Mn é incorporado. Kaufman & Knoll (1995), sugerem que tanto para dolomitos quanto para calcários valores de Mn/Sr menores que 10 normalmente mantêm as assinaturas aproximadas primárias do $\delta^{13}\text{C}$, assim como valores de Fe/Sr menores que 40 para verificação. No caso da Formação Irati, todas as amostras se encontram dentro dos parâmetros geoquímicos sugeridos, com exceção da PTR-02C e PTR-13C, que apresentam valores superiores a 10 para Mn/Sr (Tabela 1).

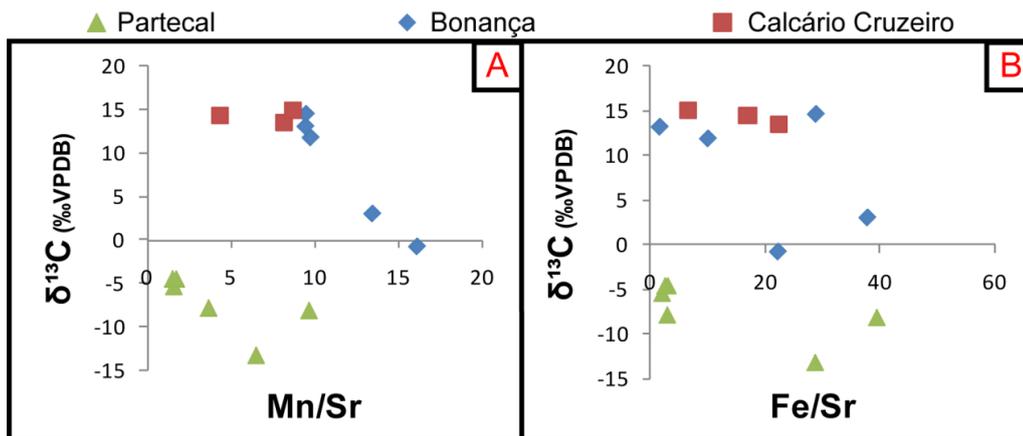


Figura 26 - Gráficos de correlação. A) Relação Mn/Sr e $\delta^{13}\text{C}$; B) Relação Fe/Sr e $\delta^{13}\text{C}$.

Uma relação não linear entre Mn/Sr e $\delta^{13}\text{C}$ (Fig. 26A) indica que as amostras são de modo geral não afetadas por alterações pós-deposicionais, sendo que isso teria causado uma depleção no $\delta^{13}\text{C}$ e aumento da razão Mn/Sr, o mesmo é verificado com a razão Fe/Sr (Fig. 26B).

As assinaturas dos isótopos de carbono e oxigênio são frequentemente utilizadas como bons indicadores paleoambientais e climáticos, ainda que existam diferentes fatores pós-deposicionais que possam influenciar a alteração de seus valores como foi comentado. Na figura 25, é mostrada a região definida por Veizer *et al.* (1999) para carbonatos marinhos sem efeito diagenético do Neopermiano (-1 a +5,5‰ para $\delta^{13}\text{C}$ e -2,5 a -6,5‰ para $\delta^{18}\text{O}$), onde nenhuma das amostras analisadas se encontra. Os valores apresentados na pedreira Partecal são comumente encontrados para carbonatos de ambiente lacustre, no entanto, devido a evidente alteração hidrotermal causada pelas intrusões, não devem ser considerados para interpretações paleoambientais. Os valores mostrados nas pedreiras Bonança e Calcário Cruzeiro, com exceção de duas amostras anômalas, são bastante semelhantes, extremamente positivos para $\delta^{13}\text{C}$, incomum tanto para carbonatos marinhos quanto para lacustres.

De Giovani (1974), levantou dados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da Formação Irati nos estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Para as amostras de São Paulo, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ são bastante variáveis e chegam até +15‰, enquanto os de $\delta^{18}\text{O}$ são mais homogêneos entre -4‰ e -8‰, ambos semelhantes com os apresentados neste estudo para as pedreiras Calcário Cruzeiro e Bonança. Devido as alterações diagenéticas identificadas, o autor conclui que apenas as amostras do Rio Grande do Sul poderiam talvez ter preservado suas

assinaturas primárias. No entanto, Khabarov e Izokh (2014) ressaltam que nem sempre a recristalização é diretamente correlacionável com os valores alterados das assinaturas, sendo importante e mais preciso analisar os parâmetros geoquímicos.

Valores muito positivo do $\delta^{13}\text{C}$ ($>10\text{‰}$) como encontrados nas amostras PTR-02A, PTR-04A, PTR-08A, PTR-04C, PTR-05C e PTR-09C, são relacionados com o soterramento da matéria orgânica, refletindo um aumento na produtividade do fitoplâncton ou a preservação sob anoxia (Pandit *et al.*, 2003). Outros fatores possivelmente responsáveis por esses valores podem ser intensas evaporações em climas áridos e a salinidade das águas (Li *et al.*, 2013). Em Vieira *et al.* (2007), os autores demonstram a correlação de valores muito positivos para o $\delta^{13}\text{C}$ com altas taxas de soterramento da matéria orgânica (acima de 5% COT - carbono orgânico total) na Formação Sete Lagoas do Grupo Bambuí. Iyer *et al.* (1995), comentam que uma coluna d'água altamente estratificada resultaria em uma acumulação isotopicamente depletada do carbono no oceano profundo, enquanto em águas rasas seria progressivamente enriquecido em $\delta^{13}\text{C}$. Isso junto a uma forte evaporação poderia explicar as assinaturas extremamente positivas. Ainda é destacado, que um soterramento acentuado não seria absolutamente necessário. Paula-Santos *et al.* (2017) argumentam que um ambiente epicontinental restrito possibilitaria uma coluna d'água anóxica, estratificada com soterramento de matéria orgânica e alta evaporação local, sendo o ideal para apresentar tais valores em $\delta^{13}\text{C}$. O ambiente de mar restrito tem sido idealizado para a Formação Irati por diversos autores (Hachiro, 1996; Araújo, 2001; Milani *et al.*, 2007; Ricardi-Branco *et al.*, 2008; Souza, 2012), entrando em acordo com os valores apresentados para os isótopos de carbono no presente trabalho.

Quanto as amostras anômalas, pode-se fazer algumas considerações. A PTR-13C mostra um valor de $\delta^{18}\text{O}$ muito superior ao encontrado em todas as outras amostras e é o único positivo. Processos de evaporação tendem a resultar em um variável enriquecimento do $\delta^{18}\text{O}$, indicando que climas mais áridos ou uma circulação de águas mais restrita poderia causar a retirada do isótopo leve do sistema. Já a PTR-02C também mostra um *shift* negativo que costuma indicar os eventos de intemperismo e circulação de águas meteóricas, no entanto, ao comparar os perfis das pedreiras com as assinaturas isotópicas (Fig. 27), pode-se cogitar a presença de intrusões que não estão expostas mais abaixo da pedreira, causando um fracionamento térmico como visto na Partecal.

The figure displays three stratigraphic columns on the left, representing the Bonança, Partecal, and Calcário Cruzeiro formations. The vertical axis indicates depth in meters, ranging from 0m at the top to 20m at the bottom. A red dashed line labeled 'DATUM' is positioned at the 0m depth. The Bonança column shows a sequence of blue and green layers. The Partecal column shows a sequence of blue, green, pink, and light blue layers. The Calcário Cruzeiro column shows a sequence of blue and green layers. To the right of the columns are two line graphs showing isotopic signatures. The left graph plots $\delta^{18}\text{C}$ (ranging from -20 to 20) and the right graph plots $\delta^{18}\text{O}$ (ranging from -20 to 10). Data points are color-coded: blue for Bonança, green for Partecal, and red for Calcário Cruzeiro. A legend at the bottom identifies the colors. A scale bar at the bottom center shows 0, 1, and 2 meters, with an arrow pointing right labeled 'E'.

Depth (m)	Formation	$\delta^{18}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
0	Bonança	~1	~5
~1	Partecal	~-10	~-15
~2	Partecal	~-8	~-13
~3	Partecal	~-7	~-12
~4	Partecal	~-10	~-15
~5	Partecal	~-12	~-17
~6	Partecal	~-11	~-16
~7	Partecal	~-10	~-15
~8	Partecal	~-11	~-16
~9	Partecal	~-12	~-17
~10	Partecal	~-11	~-16
~11	Partecal	~-10	~-15
~12	Partecal	~-11	~-16
~13	Partecal	~-12	~-17
~14	Partecal	~-11	~-16
~15	Partecal	~-10	~-15
~16	Partecal	~-11	~-16
~17	Partecal	~-12	~-17
~18	Partecal	~-11	~-16
~19	Partecal	~-10	~-15
~20	Partecal	~-11	~-16
~21	Partecal	~-12	~-17
~22	Partecal	~-11	~-16
~23	Partecal	~-10	~-15
~24	Partecal	~-11	~-16
~25	Partecal	~-12	~-17
~26	Partecal	~-11	~-16
~27	Partecal	~-10	~-15
~28	Partecal	~-11	~-16
~29	Partecal	~-12	~-17
~30	Partecal	~-11	~-16
~31	Partecal	~-10	~-15
~32	Partecal	~-11	~-16
~33	Partecal	~-12	~-17
~34	Partecal	~-11	~-16
~35	Partecal	~-10	~-15
~36	Partecal	~-11	~-16
~37	Partecal	~-12	~-17
~38	Partecal	~-11	~-16
~39	Partecal	~-10	~-15
~40	Partecal	~-11	~-16
~41	Partecal	~-12	~-17
~42	Partecal	~-11	~-16
~43	Partecal	~-10	~-15
~44	Partecal	~-11	~-16
~45	Partecal	~-12	~-17
~46	Partecal	~-11	~-16
~47	Partecal	~-10	~-15
~48	Partecal	~-11	~-16
~49	Partecal	~-12	~-17
~50	Partecal	~-11	~-16
~51	Partecal	~-10	~-15
~52	Partecal	~-11	~-16
~53	Partecal	~-12	~-17
~54	Partecal	~-11	~-16
~55	Partecal	~-10	~-15
~56	Partecal	~-11	~-16
~57	Partecal	~-12	~-17
~58	Partecal	~-11	~-16
~59	Partecal	~-10	~-15
~60	Partecal	~-11	~-16
~61	Partecal	~-12	~-17
~62	Partecal	~-11	~-16
~63	Partecal	~-10	~-15
~64	Partecal	~-11	~-16
~65	Partecal	~-12	~-17
~66	Partecal	~-11	~-16
~67	Partecal	~-10	~-15
~68	Partecal	~-11	~-16
~69	Partecal	~-12	~-17
~70	Partecal	~-11	~-16
~71	Partecal	~-10	~-15
~72	Partecal	~-11	~-16
~73	Partecal	~-12	~-17
~74	Partecal	~-11	~-16
~75	Partecal	~-10	~-15
~76	Partecal	~-11	~-16
~77	Partecal	~-12	~-17
~78	Partecal	~-11	~-16
~79	Partecal	~-10	~-15
~80	Partecal	~-11	~-16
~81	Partecal	~-12	~-17
~82	Partecal	~-11	~-16
~83	Partecal	~-10	~-15
~84	Partecal	~-11	~-16
~85	Partecal	~-12	~-17
~86	Partecal	~-11	~-16
~87	Partecal	~-10	~-15
~88	Partecal	~-11	~-16
~89	Partecal	~-12	~-17
~90	Partecal	~-11	~-16
~91	Partecal	~-10	~-15
~92	Partecal	~-11	~-16
~93	Partecal	~-12	~-17
~94	Partecal	~-11	~-16
~95	Partecal	~-10	~-15
~96	Partecal	~-11	~-16
~97	Partecal	~-12	~-17
~98	Partecal	~-11	~-16
~99	Partecal	~-10	~-15
~100	Partecal	~-11	~-16

Figura 27 - Correlação entre perfis das três pedreiras e suas respectivas assinaturas isotópicas de carbono e oxigênio.

6. CONCLUSÕES

Neste estudo, a partir do objetivo de trazer uma melhor compreensão dos sistemas formadores das rochas carbonáticas da Formação Irati, e com base nos dados petrográficos, de DRX, FRX e pelas assinaturas isotópicas estáveis do carbono e oxigênio, foi possível extrair as seguintes conclusões:

- 1) Nos afloramentos visitados no Estado de São Paulo, a Formação Irati é marcada por seções rítmicas, que alternam principalmente entre folhelhos pretos e dololutitos cinza-escuros a branco. Em todas as regiões é identificada a ocorrência de indícios de hidrocarboneto (óleo) nas rochas calcárias.
- 2) Foi possível visualizar as relações entre os sedimentos paleozoicos da Formação Irati com as soleiras associadas ao magmatismo Serral Geral na pedreira Partecal.
- 3) A dolomitização dos carbonatos, assim como a presença das esmectitas nas análises de DRX indicam as reações da diagênese nas rochas estudadas.
- 4) A partir da identificação de minerais índices na petrografia e no DRX, foi possível desenvolver um zoneamento metamórfico, definindo as zonas do talco, da serpentina e do piroxênio, relacionadas aos efeitos hidrotermais do metamorfismo de contato gerado pelas intrusões.
- 5) As análises de isótopos estáveis de carbono e oxigênio apresentam valores entre -13,22 e +1,18‰ (VPDB) no $\delta^{13}\text{C}$ e valores entre -18,45 e -8,82‰ (VPDB) no $\delta^{18}\text{O}$ para a pedreira Partecal. Para as pedreiras Bonança e Calcário Cruzeiro os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variam entre -0,74 e +14,98‰ (VPDB), enquanto do $\delta^{18}\text{O}$ variam entre -7,79 e 6,65‰ (VPDB). A correlação entre elas possibilita enxergar um *shift* negativo de ambas assinaturas na pedreira Partecal, a qual apresenta as alterações referente ao metamorfismo de contato causado pelas soleiras.

- 6) Referente a validade das assinaturas primárias de $\delta^{18}\text{O}$ nas amostras, foi considerado que amostras com valores menores que -10‰ estão muito alterados e não seriam próximas as assinaturas primárias. Para as pedreiras Bonança e Calcário Cruzeiro todas as amostras encontram-se dentro do padrão utilizado, enquanto para a pedreira Partecal apenas uma amostra não apresenta valor inferior a -10‰ .
- 7) Quanto a validade das assinaturas primárias de $\delta^{13}\text{C}$, os parâmetros geoquímicos utilizados foram as razões de Mn/Sr menores que 10, e de Fe/Sr menores que 40. Para todas as pedreiras, apenas as amostra PTR-02C e PTR-13C não se encontram dentro do padrão. Também foi considerada que uma covariância negativa entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ indicaria alterações tardias de diagênese ou metamorfismo de baixo grau. Esta diminuição concordante dos valores foi identificada apenas na pedreira Partecal.
- 8) A partir dos parâmetros e dados analisados, sugere-se que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das amostras nas pedreiras Bonança e Calcário Cruzeiro (com exceção de duas amostras anômalas) podem ser considerados próximos a suas assinaturas primárias na utilização para inferências paleoclimáticas e paleoambientais.

REFERÊNCIAS

- ALVES, D.B. 1987. Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no centro de pesquisas da PETROBRAS. *Boletim de Geociências da PETROBRAS*, Rio de Janeiro, 1.
- AMARAL, S.E. 1967. Geologia e Petrologia da Formação Irati (Permiano) no Estado de São Paulo. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 81p
- ANJOS, C. W. D. dos; GUIMARÃES, E. M. 2008. Metamorfismo de contato nas rochas da Formação Irati (Permiano), norte da Bacia do Paraná. *Brazilian Journal of Geology*, v. 38, n. 4, p. 629-641.
- ARAÚJO, L. M. 2001. Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas seqüências deposicionais Irati. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2 vol.
- BRITO, I. M.; BERTINI, R. J. 1981. Estratigrafia da Bacia do Paraná: III. O grupo passa dois. *Anuário do Instituto de Geociências*, v. 5, p. 56-81
- DE GIOVANI, W. F., SALATI, E., MARINI, O. J., FRIEDMAN, I. 1974. Unusual isotopic composition of carbonates from the Irati Formation, Brazil. *Geological Society of America Bulletin*, v. 85, p. 41-44.
- DU TOIT, A. L.; REED F. R. C. 1927. A geological comparison of South America with South Africa.
- ERNESTO, M., RAPOSO, M. I. B., MARQUES, L. S., RENNE, P. R., DIOGO, L. A., & De MIN, A. 1999. Paleomagnetism, geochemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the North-eastern Paraná Magmatic Province: tectonic implications. *Journal of Geodynamics*, 28(4), 321-340.
- FRANK, H. T.; GOMES, M. E. B.; FORMOSO, M. L. L. 2009. Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. *Pesquisas em Geociências*, v. 36, n. 1, p. 49-57.
- HACHIRO, J. 1991. Litotipos, associações faciológicas e sistemas deposicionais da Formação Irati no Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. 175p
- HACHIRO, J. 1996. O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- HACHIRO, J.; COIMBRA, A. M. 1992. Tectônica e paleogeografia da formação Irati no nordeste da Bacia do Paraná. *Boletim IG-USP. Publicação Especial*, n. 12, p. 51-52.
- IYER, S. S., BABINSKI, M., KROUSE, H. R., CHEMALE, F. 1995. Highly ^{13}C -enriched carbonate and organic matter in the Neoproterozoic sediments of the Bambuí Group, Brazil. *Precambrian Research*, 73(1), 271-282.
- KAUFMAN, A. J.; KNOLL, A. H. 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research*, v. 73, n. 1, p. 27-49.

- KHABAROV, E. M.; IZOKH, O. P. 2014. Sedimentology and isotope geochemistry of Riphean carbonates in the Kharaulakh Range of northern East Siberia. *Russian Geology and Geophysics*, Vol 55. p. 629-648.
- KNOLL, A. H.; KAUFMAN, A. J., SEMIKHATOV, M. A. 1995. The carbon-isotopic composition of Proterozoic carbonates: Riphean successions from northwestern Siberia (Anabar Massif, Turukhansk uplift). *American Journal of Science*, Vol. 295, Summer, p. 823-850.
- KNUPP, R. L. 1999. The origin of brucite in hydrothermally altered limestone near Devil Peak, Nevada. *UNLV Theses, Dissertations, Professional Papers, and Capstones*. Paper 1450.
- LAGES, L. C. 2004. A Formação Irati (Grupo Passa Dois, Permiano, Bacia do Paraná) no furo de sondagem FP-01-PR (Sapopema, PR). Dissertação de Mestrado. Pós-graduação em Geociências Universidade Estadual Paulista/Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro. 117p
- LI, X., XU, W., LIU, W., ZHOU, Y., WANG, Y., SUN, Y., & LIU, L. 2013. Climatic and environmental indications of carbon and oxygen isotopes from the Lower Cretaceous calcareous and lacustrine carbonates in Southeast and Northwest China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 385, 171-189.
- MACHADO, F. B. 2005. Geologia e aspectos petrológicos das rochas intrusivas e efusivas mesozóicas de parte da borda Leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Pós-graduação em Geociências Universidade Estadual Paulista/Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro. 225p
- MACHADO, F., NARDY, A. J., ROCHA JÚNIOR, E. R. V., MARQUES, L. S., BABINSKI, M., ENZWEILER, J., MACHADO, A. S. 2013. Químioestratigrafia em basaltos da Formação Serra Geral (Bacia do Paraná) nas regiões centro-oeste de São Paulo e oeste do Paraná: resultados preliminares. *Geosudeste 2013: Simpósio de Geologia de Minas Gerais*, 17; *Simpósio de Geologia do Sudeste*, 13.
- MILANI, E. J. 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozoica do Gondwana sul-ocidental. 2 vol. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre.
- 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.
- 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*, v. 28, n. 4, p. 473-484
- NASCIMENTO FILHO, V. F. 1999. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e reflexão total (TXRF). Apostila didática. Piracicaba: CENA-ESALQ/USP, 32 p.

- PANDIT, M. K.; SIAL, A. N.; MALHOTRA, G., SHEKHAWAT, L. S., FERREIRA, V. P. 2003. C-, O- Isotope and whole-rock geochemistry of Proterozoic Jahazpur carbonates, NW Indian Craton. *Gondwana Research*, Vol. 6, No. 3, pp. 513-522.
- PAULA-SANTOS, G. M., CAETANO FILHO, S., BABINSKI, M., TRINDADE, R. I. F., GUACANEME, C. 2017. Tracking connection and restriction of West Gondwana São Francisco Basin through isotope chemostratigraphy. *Gondwana Research* 42, p. 280-305.
- PERINOTTO, J. A. de J.; ETCHEBEHERE, M. L. D. C.; SIMOES, L. S. A.; 2008. Diques clásticos na Formação Corumbataí (P) no nordeste da Bacia do Paraná, SP: Análise sistemática e significações estratigráficas, sedimentológicas e tectônicas. *Geociências (São Paulo)*, vol.27, no.4, p.469-491. ISSN 0101-9082.
- PREMAOR, E; FISCHER, T; SOUZA, P. 2006. Palinologia da Formação Irati (Permiano Inferior da Bacia do Paraná), em Montividiu, Goiás, Brasil. *Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales nueva serie*, v. 8, n. 2, p. 221-230
- 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. In: WINGE, M.; SCHOBENHAUS, C.; BERBERT-BORN, M.; QUEIROZ, E. T.; CAMPOS, D. A.; SOUZA, C. R. G.; FERNANDES, A. C. S. *Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil*. Brasília: CPRM, 2009. v. 2. 515 p
- ROHN, R. 1994. Evolução ambiental da Bacia do Paraná durante o Neopermiano no leste de Santa Catarina e do Paraná. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 263p
- SANTOS, R. V., DANTAS, E. L., DE OLIVEIRA, C. G., de ALVARENGA, C. J. S., dos ANJOS, C. W. D., GUIMARÃES, E. M., OLIVEIRA, F. B. 2009. Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation. *Journal of South American Earth Sciences*, 28(1), 14-24.
- SIAGAS. 1997. Banco de dados da CPRM. Disponível em: <<http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/detalhe.php?ponto=3500004076/>>. Acesso em: 01 de dezembro, 2016.
- SOUZA, I. V. A. F. de; MENDONÇA FILHO, J. G.; MENEZES, T. R. 2008. Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas em um horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 38, n. 2, p. 138-148.
- SOUZA, M. C. 2012. Litofácies, geoquímica inorgânica e quimioestratigrafia das rochas carbonáticas do Membro Assistência da Formação Irati - Permiano da Bacia do Paraná. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 231p.
- TAKAKI, T., RODRIGUES, R. 1984. Isótopos estáveis do carbono e oxigênio dos calcários como indicadores paleo-ambientais—Bacia de Campos, Santos e Espírito Santo. In: Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia. p. 4750-4762.
- VAIL, P. R., MITCHUM JR, R. M., THOMPSON III, S. 1977. Seismic Stratigraphy and Global Changes of Sea Level: Part 4. Global Cycles of Relative Changes of Sea Level.: Section 2. Application of Seismic Reflection Configuration to Stratigraphic Interpretation. Memoir 26: Seismic Stratigraphy--Applications to Hydrocarbon Exploration.

VEIZER, J., ALA, D., AZMY, K., BRUCKSCHEN, P., BUHL, D., BRUHN, F., CARDEN, G. A. F., DIENER, A., EBNETH, S., GODDERIS, Y., JASPER, T., KORTE, C, PAWELLEK, F., PODLAHA, O. G., STRAUSS, H. 1999. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, Vol 161, pp. 59-88.

VIEIRA, L. C., TRINDADE, R. I., NOGUEIRA, A. C., & ADER, M. 2007. Identification of a Sturtian cap carbonate in the Neoproterozoic Sete Lagoas carbonate platform, Bambuí Group, Brazil. *Comptes Rendus Geoscience*, 339(3), 240-258.

ANEXO 1 - Poço do banco de dados da CPRM (SIAGAS)

