

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**Influência térmica de soleiras ígneas no resultado de
razões isotópicas do oxigênio e do carbono em carbonatos
- um exemplo no Membro Assistência da Formação Irati
(Bacia do Paraná)**

RAFAELA FERREIRA KUNRATH

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pimentel Mizusaki

**Porto Alegre
2019**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

Influência térmica de soleiras ígneas no resultado de razões isotópicas do oxigênio e do carbono em carbonatos - um exemplo no Membro Assistência da Formação Irati (Bacia do Paraná)

RAFAELA FERREIRA KUNRATH

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pimentel Mizusaki

BANCA EXAMINADORA

Dr. Anderson José Maraschin (PUCRS)

Dr^a. Carla Klein (CPRM)

Prof^a. Dr^a. Cassiana Roberta Lizzoni Michelin (UFRGS)

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Geociências

**Porto Alegre
2019**

CIP - Catalogação na Publicação

Ferreira Kunrath, Rafaela

Influência térmica de soleiras ígneas no resultado de razões isotópicas do oxigênio e do carbono em carbonatos - um exemplo no Membro Assistência da Formação Irati (Bacia do Paraná) / Rafaela Ferreira Kunrath. -- 2019.

73 f.

Orientadora: Ana Maria Pimentel Mizusaki.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

1. Isótopos estáveis. 2. Oxigênio. 3. Carbono. 4. Químioestratigrafia. 5. Formação Irati. I. Pimentel Mizusaki, Ana Maria, orient. II. Título.

"...pensei que o começo com letra minúscula significava que nada jamais começava para valer, mas apenas fluía do que acontecera antes."

A redoma de vidro - Sylvia Plath

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Jorge e Ângela, por me proporcionarem a oportunidade de realizar esse mestrado e o apoio em todos os aspectos até o final dessa etapa.

À minha orientadora Ana Maria Pimental Mizusaki pela confiança, orientação excepcional, exemplo e por ter a solução de todos os problemas.

Ao Giovani Ciocari, por todo auxílio e parceria nos trabalhos de campo, assim como a prestatividade e dicas valiosas para a realização do trabalho.

Ao Fernando Rios pela parceria sem hesitação com a preparação das amostras e o otimismo sensacional de todo dia, e ao seu Gilberto por toda ajuda nos laboratórios.

Ao Eduardo Salgado e à Débora Watanabe pelos incansáveis esforços de me fazer companhia e me tirar de casa.

À Júlia Câmera, Mayara Floss, Paula Chaves e Isaque Rodrigues pela amizade e apoio das mais diversas formas ao longo desse período.

À meus outros queridos amigos e familiares, os quais a presença na minha vida são cruciais para meu desenvolvimento e alegria.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Instituto de Geociências, pela infraestrutura excepcional dos laboratórios, bibliotecas e dos profissionais que transformam esse espaço público em uma das melhores universidades do país.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo salário concedido em forma de bolsa de pesquisa, assim como o valioso bem nacional que realiza ao financiar a ciência e os pesquisadores do país.

RESUMO

O entendimento das diferentes condições paleoambientais e paleoclimáticas formando rochas carbonáticas associadas à abundante matéria orgânica é de grande interesse geológico. A fim de complementar a estratigrafia, as análises de isótopos estáveis de oxigênio e carbono tem sido uma boa metodologia de refinamento nesses estudos. No entanto, uma vez que estas razões isotópicas são suscetíveis à diferentes alterações pós-deposicionais, se torna essencial o conhecimento do grau de influência desses fatores nas assinaturas primárias dos isótopos para sua correta utilização. O Membro Assistência da Formação Irati (Permiano da Bacia do Paraná) é marcado pela ritmicidade entre calcários dolomíticos, margas e folhelhos negros com matéria orgânica, e na região nordeste da bacia, estas rochas frequentemente mostram intrusões de diabásio referentes ao magmatismo da Formação Serra Geral. A partir desse cenário, foram selecionados duas pedreiras com exposição do Membro Assistência diferenciadas pela presença de soleiras em uma delas, enquanto na outra não são observadas intrusões. Propõe-se a análise e identificação das diferenças nas razões isotópicas de ambos os locais através de parâmetro geoquímicos, considerando a influência termal causada pela pelas intrusões ígneas, além de demais possíveis alterações pós-deposicionais. As análises petrográficas permitiram a identificação de diferentes assembleias minerais em relação à distância com as soleiras, permitindo a definição de três zonas termais: zona da brucita, da serpentina e do piroxênio. O cruzamento entre os dados isotópicos mostrou uma correlação linear e um desvio negativo das rochas com influência térmica em comparação com as rochas não influenciadas, as quais apresentam os parâmetros envolvendo as razões Mn/Sr, Fe/Sr e Mg/Ca consistentes com assinaturas geoquímicas bem preservadas.

Palavras-Chave: Isótopos estáveis de oxigênio e carbono, Formação Irati, Químioestratigrafia isotópica.

ABSTRACT

The understanding of the different paleoenvironmental and paleoclimatic conditions forming carbonate rocks associated to abundant organic matter is of great geological interest. In order to complement stratigraphy, stable isotope analyzes of oxygen and carbon have been a good refinement methodology in these studies. However, since these isotopic ratios are susceptible to different post-depositional changes, it becomes essential to know the degree of influence of these factors on the isotopes primary signatures for their correct use. The Assistência Member of the Irati Formation (Permian of the Paraná Basin) is marked by the rhythmicity between dolomitic limestones, marls and black shales with organic matter, and in the northeast region of the basin, these rocks often show igneous intrusions related to the Serra Geral Formation. From this scenario, two quarries with the Assistência Member exposed were selected, differentiated by the presence of sills in one of them, while in the other no intrusions were observed. It is proposed to analyze and identify the differences in the isotopic ratios of both sites through geochemical parameters, considering the thermal influence caused by the igneous bodies, in addition to other possible post-depositional changes. The petrographic analyzes allowed the identification of different mineral assemblies in relation to the distance with the sills, allowing the definition of three thermal zones: brucite, serpentine and pyroxene zone. The cross-plots between the isotopic data showed a linear correlation and a negative shift of the rocks with thermal influence compared to the uninfluenced rocks, which present the parameters involving the Mn/Sr, Fe/Sr and Mg/Ca ratios consistent with geochemical signatures well preserved.

Keywords: Stable isotopes of oxygen and carbon, Irati Formation, Isotopic chemostratigraphy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reservatórios de carbono e sua composição isotópica ao longo do ciclo de carbono moderno (Dunkley-Jones <i>et al.</i> , 2010).....	17
Figura 2 - Carta estratigráfica simplificada da Bacia do Paraná com destaque para a Formação Irati, objeto desse estudo (Modificado de Milani <i>et al.</i> , 2007a).....	22
Figura 3 - Mapa de localização das pedreiras no Estado de São Paulo (gerado no Google Earth Pro, em março/2019).....	26
Figura 4 - Perfis estratigráficos das pedreiras AM e PTL, sinalizando os pontos amostrados. São destacadas as zonas da brucita, serpentina e piroxênio do perfil PTL.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Tabela de materiais e métodos utilizados no estudo.	28
---	----

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação é composta por um capítulo introdutório que sumariza os conceitos de análises de isótopos estáveis de oxigênio e carbono relacionados com rochas carbonáticas, assim como os trabalhos que abordam esses aspectos na Formação Irati da Bacia do Paraná. Além disso, são apresentadas a área de estudo, o contexto geológico e as metodologias utilizadas para a realização do estudo. Complementa a dissertação, carta de submissão e manuscrito do artigo submetido ao periódico.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1. Justificativa	11
1.2. Objetivos	12
1.2.1. Objetivos específicos	12
2. ESTADO DA ARTE	13
2.1. Isótopos estáveis	13
2.1.1. Isótopos de oxigênio	14
2.1.2. Isótopos de carbono	16
2.2. Carbonatos e análises isotópicas	17
2.3. Intrusões e análises de isótopos estáveis na Formação Irati	19
3. CONTEXTO GEOLÓGICO	21
3.1. Bacia do Paraná	21
3.2. Formação Irati	22
3.3. Formação Serra Geral	25
4. ÁREA DE ESTUDO	26
5. MATERIAIS E MÉTODOS	28
5.1. Trabalho de campo e amostragem	28
5.2. Petrografia	29
5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
5.4. Difração de raios x	30
5.5. Fluorescência de raios x	31
5.6. Isótopos estáveis de carbono e oxigênio	31
6. RESULTADOS	33
7. ARTIGO	35
7.1. Carta de submissão	35
7.2. Manuscrito do artigo	36
8. CONCLUSÕES GERAIS	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1. INTRODUÇÃO

As variações nas assinaturas de isótopos estáveis de carbono e oxigênio em carbonatos tem sido usadas para o reconhecimento de diferentes eventos em escala geológica, assim como ajudado a solucionar diversas questões estratigráficas (Wendler, 2013; Melchiorre *et al.*, 2018; O'Dogherty *et al.*, 2018). São particularmente importantes nas interpretações paleoclimáticas e paleoambientais, em situações onde os métodos tradicionais da estratigrafia se mostram limitados. Um exemplo disso são os debates causados pelas diferentes condições deposicionais que podem gerar ocorrências de rochas carbonáticas alternando com folhelhos ricos em matéria orgânica, uma vez que suas características estratigráficas e geoquímicas podem causar ambiguidade. Assim, a quimioestratigrafia isotópica aparece como uma possibilidade para ajudar a esclarecer questões relacionadas a essas interpretações.

Por outro lado, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ podem ser vulneráveis a alterações pós-deposicionais causadas por diferentes fatores, como fluidos meteóricos, diagênese e eventos magmáticos. O entendimento do grau de influência dessas alterações nas assinaturas primárias das razões isotópicas se torna essencial para a utilização correta de tais ferramentas nas interpretações geológicas.

A partir dessas metodologias, propõe-se neste estudo a análise da Formação Irati na Bacia do Paraná, a qual apresenta uma sessão rítmica entre rochas carbonáticas, margas e folhelhos com alto teor de matéria orgânica. Além disso, são observadas regiões com corpos intrusivos referentes à Formação Serra Geral, onde a influência termal é também o catalisador para a geração não convencional de hidrocarbonetos. Nesse cenário, foram obtidas assinaturas de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em conjunto com análises de outros parâmetros geoquímicos pautados em elementos relevantes como o Sr, Mn, Fe, Mg e Ca.

1.1. Justificativa

A partir desses resultados, espera-se contribuir para o melhor entendimento desse tipo de sedimentação e ambiente deposicional, assim como as modificações

das assinaturas isotópicas causadas por alterações pós-deposicionais e intrusões magmáticas. Além disso, a busca por recursos energéticos tem incentivado os estudos da geração não convencional de hidrocarbonetos, e essas informações podem trazer um importante auxílio para a correta exploração e exploração nessas rochas.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo a identificação da influência de alterações pós-deposicionais nas razões isotópicas de carbono e de oxigênio nas rochas carbonáticas da Formação Irati na região leste de São Paulo. Além disso, busca trazer resultados quimioestratigráficos que possam auxiliar numa melhor compreensão das condições paleoambientais e paleoclimáticas da deposição rítmica entre as rochas carbonáticas e os folhelhos com matéria orgânica desta formação.

1.2.1. Objetivos específicos

- Descrever e analisar os perfis estratigráficos da Formação Irati com ocorrência de intrusões magmáticas e sem ocorrência.
- Comparar as assinaturas de isótopos estáveis de oxigênio e carbono entre os perfis.
- Identificar as alterações causadas pelas intrusões nas razões isotópicas e na petrografia.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Isótopos estáveis

Em uma descrição sucinta, podemos dizer que isótopos são átomos com o mesmo número de prótons e elétrons, mas com diferentes números de nêutrons. Chamamos os isótopos de estáveis quando seus núcleos não decaem ao longo do tempo, ou não provém de desintegração radioativa. Um elemento é definido pelo número de prótons em seu núcleo, caracterizando seu número atômico. Em um átomo neutro, os prótons no núcleo serão balanceados por um mesmo número de elétrons, os quais determinam suas propriedades químicas. Uma vez que a massa de um átomo é a soma de prótons e nêutrons em seu núcleo, a quantidade de nêutrons não irá afetar suas principais propriedades químicas, mas essas diferenças podem causar distintos comportamentos geoquímicos e biológicos, resultando no fracionamento isotópico. White (2013) atesta que a massa de um átomo afeta seu movimento vibracional, e ao passo que o sistema irá distribuir os isótopos de modo a minimizar a energia, esse tipo de movimento é a contribuição mais importante em um fracionamento isotópico de equilíbrio. Isso significa, que em fases coexistentes, como líquido, gases e mineral, os isótopos de um mesmo elemento se distribuem de forma desigual em um dado processo.

Por conta dessa diferenciação decorrente do peso atômico, os isótopos estáveis se mostram como excelentes traçadores de processos físicos, químicos e biológicos. Em 1947, Urey publica um artigo onde foram desenvolvidos métodos para calcular os fatores de fracionamento isotópico entre as fases de equilíbrio, apresentando as diferentes abundâncias isotópicas dos elementos na natureza. Neste estudo pioneiro, ele identifica que o fracionamento isotópico do oxigênio entre a água e os carbonatos de cálcio são dependentes da temperatura, sendo esta ferramenta um marco na termometria e para a paleoclimatologia, pois permitia determinar as temperaturas de oceanos antigos.

O fracionamento dos isótopos ocorre principalmente em processos físicos como a evaporação, condensação e difusão, onde verifica-se o enriquecimento ou empobrecimento de um isótopo em relação a outro (Sharp, 2006; White, 2013;

Machado, 2013). Isso acontece uma vez que as moléculas do isótopo mais leve são mais reativas que as moléculas pesadas, saindo mais facilmente do sistema e gerando um enriquecimento relativo delas na evaporação e difusão. Ao mesmo tempo, as moléculas pesadas são favorecidas nos processos de condensação. Para demonstrar os resultados das análises das razões isotópicas nos materiais, McKinney *et al.* (1950) estabeleceram a notação delta (δ), que tem sido usada desde então:

$$\delta = \left(\frac{R_{amostra} - R_{padrão}}{R_{padrão}} \right) \times 1000$$

onde R é a razão entre o isótopo pesado e o isótopo leve, e caracteriza a medida das mudanças na quantidade de cada isótopo em um dado lugar através do tempo. Assim, quando os valores de δ forem positivos, significa que a amostra está enriquecida no isótopo pesado em relação ao padrão, enquanto se os valores forem negativos, está depletada. Os resultados são fornecidos em ‰ (permil).

Os padrões isotópicos são essenciais para confiabilidade e grau de precisão das análises. Tiwari e Sinha (2015) expressam a importância dos padrões de laboratório serem calibrados referentes a um padrão internacional, para todos os resultados de análises isotópicas estarem em uma mesma escala onde o valor da composição isotópica do padrão passa a ser zero. Atualmente, alguns dos principais materiais de referência que definem os padrões internacionais são: Vienna Standard Mean Ocean Water (v-SMOW) para os isótopos de hidrogênio e oxigênio em amostras de água ($\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$), Vienna Pee Dee Belemnite (v-PDB) para isótopos de carbono e oxigênio em carbonatos ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$), Vienna Canyon Diablo Troilite para isótopos de enxofre ($\delta^{34}\text{S}$) e air-N₂ para isótopos de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$).

2.1.1. Isótopos de oxigênio

O oxigênio é o elemento mais abundante da crosta terrestre e possui três isótopos estáveis, sendo eles ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O , além de outros dez isótopos radiogênicos. Para o entendimento dos paleoclimas, a razão mais utilizada é $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, enquanto a razão $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ comumente tem sua utilização na cosmoquímica (Pomerol *et al.*, 2013). Os isótopos de oxigênio encontram-se circulando ao longo de todo o ciclo hidrológico, passando pelos principais sistemas climáticos como a

atmosfera, os oceanos e as geleiras. É na transição entre esses sistemas que o fracionamento isotópico ocorre. Ao iniciar os estudos de isótopos de oxigênio em sedimentos de mar profundo, Emiliani (1955) identificou através de foraminíferos que mundialmente a composição isotópica da água dos oceanos mostra intercalações de períodos glaciais e interglaciais. Esse entendimento foi possível ao perceber que durante a evaporação e posterior precipitação da água, o isótopo mais leve (^{16}O) fraciona e tende a ficar aprisionado nas geleiras durante os períodos glaciais, e por consequência, enriquece os oceanos no isótopo mais pesado (^{18}O). Já durante os períodos interglaciais, o degelo da calotas polares possibilita a liberação do ^{16}O , equilibrando a composição isotópica dos oceanos. Ou seja, em carbonatos os valores mais positivos do $\delta^{18}\text{O}$ tendem a indicar temperaturas mais frias e glaciações, enquanto os valores mais negativos indicam temperaturas mais amenas. Por outro lado, quando feitas em testemunhos de gelo, as análises vão indicar resultados contrários, sendo os valores mais negativos do $\delta^{18}\text{O}$ associados aos períodos glaciais.

Ainda que desde Urey (1947) os princípios do fracionamento isotópico do oxigênio tem demonstrado que o registro da composição dos carbonatos secretados pelos organismos estão em equilíbrio com as temperaturas do oceano em que eles habitavam, é importante pontuar alguns outros fatores de influência. Questões como a composição das águas, diferentes espécies e diagênese pós-soterramento são problemas presentes nas análises de paleotemperaturas (White, 2013). Algumas espécies de organismos marinhos que conhecidamente não secretam calcita em equilíbrio com a água do mar são: algas bentônicas, corais (*hermatypic scleractinia*), artrópodes, equinóides (*Asteroidea*, *Holothuroidea*), foraminíferos (*Cyclorbiculina compressa*, *Achias angulatus*, *Mrginopora vertebralis*) (Faure e Mensing, 2005).

Entre os principais materiais analisados nos estudos envolvendo isótopos de oxigênio estão a água (em estado de gelo), as carapaças calcíticas de grande variedade de espécies de foraminíferos, conchas de braquiópodes, conodontes e sedimentos carbonáticos como a micrita. No que tange a composição carbonática, Zheng (1999) sugere que o fracionamento do oxigênio em carbonatos dolomíticos é muito similar aos da calcita em equilíbrio, já conchas aragoníticas seriam significativamente depletadas em ^{18}O , além de serem muito instáveis à diagênese.

Essa correlação de dependência dos valores do $\delta^{18}\text{O}$ com a temperatura também tem sido largamente usada para ambientes lacustres (Stuiver, 1970; Leng e Marshall, 2004). Normalmente, nos lagos precipitam sedimentos autigênicos como

margas carbonáticas de origem algal, e/ou minerais biogênicos a partir de conchas de moluscos e ostracodes, que são usados como registros isotópicos (Leng, 2006). No entanto, reconstruções paleoclimáticas a partir desses registros costumam ser delicadas por dependerem de uma variedade muito grande de fatores microambientais nos climas locais, como as taxas de precipitação, evaporação, precipitação biogênica, além de serem diretamente relacionadas a composição isotópica da água do lago, que pode ser fechado ou aberto (com entrada de fluxos externos).

2.1.2. Isótopos de carbono

O carbono é um elemento encontrado em abundância na atmosfera e litosfera, sendo predominantemente relevante na biosfera. Possui dois isótopos estáveis (^{12}C e ^{13}C), e um radiogênico (^{14}C) usualmente empregado como método de datação. Para os estudos de paleoambientes e paleoclimas, a razão utilizada é $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

Os principais reservatórios do ciclo do carbono na crosta terrestre são ilustrados por Dunkley-Jones *et al.* (2010) na figura 1, juntamente com seus valores de $\delta^{13}\text{C}$ médios para cada ambiente. Segundo Saltzman e Thomas (2012), as variadas razões entre os isótopos de carbono encontradas ao longo do tempo nos registros marinhos são causados pela diferenciação que verifica-se entre o carbono orgânico e o carbono inorgânico. Isso ocorre por resultado da discriminação que a enzima carboxilativa encontrada nas plantas faz em relação ao ^{13}C durante a fixação do CO_2 (Park e Epstein, 1960). Como consequência dessa preferência ao ^{12}C pela matéria orgânica, a fotossíntese vai ser o principal processo que atua no fracionamento isotópico do carbono entre os seus reservatórios (White, 2013).

O'Leary (1981) sumariza as diferenças no fracionamento do carbono nos três principais ciclos fotossintéticos das plantas: C_3 (ciclo de Calvin), C_4 (ciclo de Hatch-Slack) e CAM (ciclo do metabolismo ácido das crassuláceas). Todas apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ bastante negativos. Entre elas, as plantas que seguem C_3 são as que mais discriminam o ^{13}C através da enzima RuBP carboxilase, enquanto no C_4 a discriminação é um pouco menor e a incorporação do carbono se dá principalmente pela enzima PEP carboxilase. As plantas CAM são as únicas que mostram uma variação significativa no fracionamento referente a temperatura.

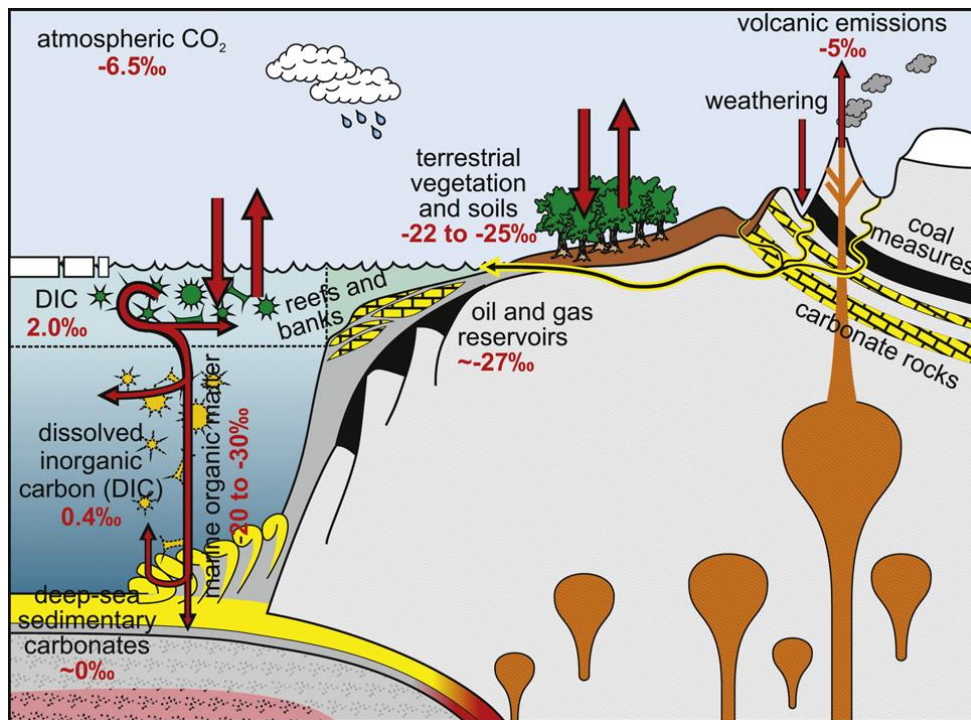


Figura 1 - Reservatórios de carbono e sua composição isotópica ao longo do ciclo de carbono moderno (Dunkley-Jones *et al.*, 2010).

Desde os estudos realizados por Craig (1953), as análises dos isótopos de carbono demonstram grandes diferenças na razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ entre carbonatos marinhos e carbonatos continentais. Com o grande empobrecimento em ^{13}C da matéria orgânica de plantas, herbívoros e carnívoros, carbonatos lacustres de influência terrígena terão valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais negativos. Já os valores da calcita marinha serão próximos de zero, uma vez que o padrão em si (PDB) é um carbonato marinho. A partir dessas premissas, um aumento no $\delta^{13}\text{C}$ de carbonatos lacustres também pode ser utilizado como um indicador paleoambiental da entrada de fluxos marinhos no ambiente. No entanto, enquanto os isótopos de oxigênio tendem a precipitar em equilíbrio com a água do mar em que está contida, isso não se aplica para os isótopos de carbono, onde o desequilíbrio é a regra (Wefer e Berger, 1991).

2.2. Carbonatos e análises isotópicas

As rochas carbonáticas constituem uma parcela importante dos pacotes sedimentares na superfície terrestre e são largamente estudadas, pois é comum serem rochas reservatório de acumulações de óleo e gás, ou de extensos aquíferos. Os sedimentos carbonáticos são constituídos por variadas partículas, comumente aloquímicas, que são tanto de origem abiótica, como biótica (carapaças de

microfósseis, conchas de moluscos, entre outros). Ainda que a precipitação decorrente de organismos seja claramente dominante, ambas dependem diretamente do ambiente oceânico ou aquoso onde se formam, por consequência de controles como a luz, a temperatura, a salinidade e nutrientes disponíveis. Assim, a distribuição geográfica das grandes deposições carbonáticas tende a ser em regiões de baixa latitude, com condições climáticas quentes, mais secas e com boa radiação solar (Machado, 2013).

Morse (2003) divide a formação dos sedimentos carbonáticos marinhos atuais entre os ambientes marinho raso e oceano profundo, ressaltando que os fatores controladores nesses dois ambientes são bastante diferentes. Em mar profundo, os carbonatos são formados principalmente de carapaças de organismos pelágicos compostos de calcita de baixo magnésio. Já em águas rasas, esses sedimentos são produto da desintegração de restos esqueléticos de organismos bentônicos, compostos primariamente por aragonita e calcita rica em magnésio.

A dolomita é comumente associada a ambientes de alta salinidade (Morse, 2003), no entanto, enquanto é comum em plataformas carbonáticas antigas, é raramente encontrada nos sedimentos modernos. Warren (2000) discute em seu trabalho os problemas que permeiam a precipitação da dolomita, constatando a falta de respostas para algumas questões: como os controles químicos da água do mar influenciam sua formação; a evolução das configurações químicas da formação de dolomita ao longo do tempo; e o fato de não ser possível precipitar dolomita em laboratório sem a mediação de bactérias.

Por ser um mineral metaestável, os cristais de dolomita podem passar por contínuas substituições para fases mais estáveis durante o soterramento e diagênese. Nesse cenário, é comum as assinaturas isotópicas de oxigênio assumirem as composições dos fluidos percolantes ou presentes nos poros gerados por dissolução. Como geralmente tais fluidos são abundantes em oxigênio, conforme a evolução desses processos ocorre, as assinaturas isotópicas tendem a apresentar temperaturas progressivamente mais altas, não indicando as condições deposicionais. Por outro lado, uma vez que os fluidos de poros costumam ter baixos teores de carbono e o fracionamento isotópico entre ^{13}C e ^{12}C sofre pouca influência da temperatura, as assinaturas isotópicas do carbono costumam apresentar valores mais próximos dos primários nos carbonatos (Warren, 2000). Valores muito extremos nas assinaturas de carbono indicam a influência de fontes orgânicas. Quando são muito negativos costumam estar relacionados com a redução de sulfato

via ação de bactérias ou oxidação de metano, mas quando mostram valores muito positivos resultam da fermentação e metanogênese orgânica. Já os valores padrões para carbonatos marinhos vão se encontrar tipicamente entre 0‰ e +4‰ (Warren, 2000; Dunkley-Jones *et al.*, 2010).

2.3. Intrusões e análises de isótopos estáveis na Formação Irati

Diversos autores tem debatido os efeitos das intrusões básicas referentes ao magmatismo Serra Geral nas rochas da Formação Irati (Anjos, 2008; Souza *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2009; Oliveira, 2012; Cioccarri, 2018), direcionando seu enfoque principalmente nos folhelhos, na maturação térmica da matéria orgânica e geração de hidrocarbonetos. No entanto, poucos são os trabalhos atuais onde o ponto central do estudo são as rochas carbonáticas dessa região (Anjos e Guimarães, 2008; Souza, 2012; Kunrath, 2016), sendo essenciais pesquisas mais detalhadas.

A auréola de contato dos corpos intrusivos na Formação Irati é o fator condicionante da geração natural de hidrocarbonetos, dependendo de elementos como a espessura da intrusão, sua temperatura e a profundidade onde ocorreu (Souza *et al.*, 2008). Através dos aspectos mineralógicos, Anjos e Guimarães (2008) identificam o halo termal de uma soleira de 13 metros sendo verificado a pelo menos 1 metro acima e 5,5 metros abaixo da intrusão, enquanto os parâmetros orgânicos e inorgânicos apresentados por Cioccarri (2018) indicam uma auréola com cerca de 1,5 vezes a espessura da soleira.

Baseado nas análises de elementos traços, elementos terras raras e isótopos de neodímio, Santos *et al.* (2009) mostra que as características geoquímicas das rochas encaixantes não acompanham as mudanças mineralógicas, indicando uma transferência de calor por difusão. Já os resultados de Cioccarri (2018) sugerem a percolação de fluidos através de redes convectivas, que teriam se originado através das reações de evaporação da água dos poros, assim como desvolatilização mineral e craqueamento térmico do querogênio. O confinamento do fluido aquoso abaixo das soleiras gerou as reações responsáveis pela formação de minerais hidratados, como a saponita, talco, serpentina e brucita (Anjos e Guimarães, 2008; Kunrath, 2016).

Ao estudar os carbonatos da Formação Irati no Estado de São Paulo, Amaral (1975) identifica as reações de dedolomitização nos dolomitos afetados pelas intrusões de diabásio. Nessas circunstâncias, mostra que o teor de CaO aumentou

e sugere que o MgO teria migrado para os folhelhos. A ocorrência generalizada da calcita no lugar da dolomita nos carbonatos sob influência térmica também é verificada por Anjos e Guimarães (2008) e Kunrath (2016).

Quanto aos estudos de isótopos estáveis de oxigênio e carbono na Formação Irati, De Giovanni (1974) apresentou resultados para os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e São Paulo. Para os dolomitos de São Paulo, encontra valores de $\delta^{13}\text{C}$ bastante variáveis atingindo até +15‰, enquanto os valores de $\delta^{18}\text{O}$ são entre -4‰ e -8‰. Ao discutir a natureza dos carbonatos, sugere que apenas os de composição mais calcítica, que se encontram no Rio Grande do Sul, poderiam ter suas assinaturas primárias preservadas, pois os dolomitos teriam sido muito alterados pela diagênese. No entanto é importante analisar os parâmetros geoquímicos, uma vez que nem sempre a recristalização é diretamente correlacionável com as mudanças nas razões isotópicas (Khabarov e Izokh, 2014).

Souza (2012) analisa os carbonatos do Membro Assistência sem influência termal e mostra que suas assinaturas isotópicas não correspondem com as consideradas típicas para o ambiente marinho do Neopermiano. Sugere a influência de processos pós-deposicionais e que os valores muito positivos de $\delta^{13}\text{C}$ estão relacionados com a metanogênese. Para os carbonatos com influência de intrusões ígneas, é observado um *shift* negativo para ambas as razões de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ (Santos *et al.*, 2009; Kunrath, 2016) quando comparados aos sem intrusões. Segundo Santos *et al.* (2009), a diminuição nas razões isotópicas sujeitas a metamorfismo de contato indicaria a ocorrência de desvolatilização do CO_2 .

3. CONTEXTO GEOLÓGICO

3.1. Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná é uma bacia intraplaca, com uma área de abrangência de aproximadamente 1,5 milhão de km² e 7 mil metros de espessura. Estende-se pela porção centro-sul do Brasil, recobrando também parte do Paraguai, Argentina e Uruguai. Seu registro estratigráfico documenta grande parte da história entre o Ordoviciano Superior e o Cretáceo Superior da região centro-oriental da América do Sul (Milani e Ramos, 1998). Para os autores de Milani *et al.* (2007a), a bacia iniciou como um golfo do supercontinente Gondwana, evoluindo para sua continentalização completa a partir de seu fechamento progressivo, com a convergência entre o paleocontinente e o assoalho oceânico do Panthalassa. O preenchimento da bacia se dá por um pacote vulcano-sedimentar, onde Milani (1997) reconheceu seis Supersequências delimitadas por superfícies de discordâncias inter-regionais: as três primeiras, Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico) definem ciclos transgressivos-regressivos marinhos, enquanto as seguintes, Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico a Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo) se caracterizam por feições continentais associadas a rochas ígneas (Fig. 2).

Sanford e Lange (1960), foi um dos primeiros trabalhos a avaliar o potencial petrolífero da Bacia do Paraná, onde elaboraram um mapa das áreas favoráveis para exploração de óleo, apontando o contato entre o Grupo Itararé e a Formação Ponta Grossa como região mais promissora. Posteriormente, os autores em Milani *et al.* (1990) destacam três unidades da Calha Central que possuem pacotes pelíticos potencialmente geradores de hidrocarbonetos. As duas mais antigas, Formação Vila Maria e Formação Ponta Grossa, com bons indícios para geração de gás, e a Formação Irati, mais favorável à geração de hidrocarbonetos líquidos, chegando a teores de até 23% de carbono orgânico.

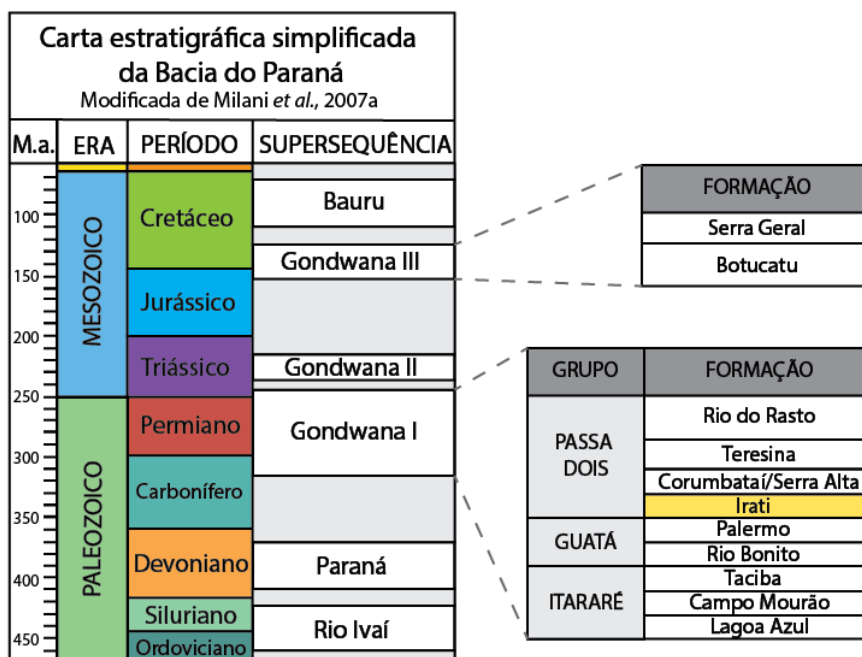


Figura 2 - Carta estratigráfica simplificada da Bacia do Paraná com destaque para a Formação Irati, objeto desse estudo (Modificado de Milani *et al.*, 2007a).

3.2. Formação Irati

A Formação Irati faz parte da Supersequência Gondwana I (Milani, 1997), que abrange do Moscoviano (Neocarbonífero) ao Scythiano (Eotrássico). Tais pacotes apresentam variadas condições de deposição, evoluindo de um início de influência glacial e degelo, passando para condições transgressivas e ambiente marinho profundo, e finalizando em um registro árido continental de depósitos eólicos. Em termos cronoestratigráficos, a Formação Irati data do Permiano Inferior, e é posicionada por Milani *et al.* (2007a) na base do Grupo Passa Dois, sendo depositada em seguida à Formação Palermo, e recoberta pela Formação Serra Alta ao sul, e Formação Corumbataí ao norte, além de ser dividida entre os membros Taquaral (basal) e Assistência (topo). É correlata à Formação Whitehill da Bacia Karoo, na região sul do continente africano, sendo relacionadas inicialmente pela presença de fósseis dos répteis *Mesosaurus* e *Stereosternum*, essenciais para Du Toit (1927) dar embasamento à teoria da deriva continental.

A Formação Irati se caracteriza por uma vasta continuidade lateral, aflorando por toda a Bacia do Paraná, desde a Argentina e o Uruguai, e passando pelos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Mato Grosso do Sul e Goiás no Brasil (Hachiro, 1996). O Membro Taquaral é representado por sedimentos essencialmente terrígenos (siltitos e argilitos cinza escuros) e não

betuminosos, sobre um conglomerado de sílex na base. Apresenta apenas estruturas de laminação plano-paralela, com uma espessura variando entre 5 a 30 metros dependendo da localização na bacia (Mendes, 1984; Hachiro, 1996; Oliveira, 2012; Maraschin e Ramos, 2015). O Membro Assistência apresenta espessuras entre 15 e 40 metros, e destaca-se pela ritmicidade de suas camadas, compostas principalmente por folhelhos negros, folhelhos betuminosos, margas e calcários, frequentemente com nódulos de sílex nos estratos (White, 1908; Amaral, 1967; Cioccarri, 2018). Nos leitos carbonáticos, além das estruturas plano-paralelas, são destacadas na literatura desde marcas de onda, até estratificação cruzada *hummocky* e brechas intraformacionais (Schneider *et al.*, 1974; Lavina *et al.*, 1991; Xavier, 2018).

Em relação a composição carbonática, Amaral (1975) sinaliza que apenas os carbonatos no Rio Grande do Sul seriam mais calcíticos, tendo nas demais localidades predominância dolomítica. Ressalta que, no Estado de São Paulo, os teores de calcita são mais elevados que os de dolomita somente quando os calcários estão sob influência das rochas intrusivas referentes à Formação Serra Geral que ocorrem na região (Machado *et al.*, 2007). Na petrografia, descreve as rochas com textura uniforme e em sua maioria sem orientação cristalina. Os cristais de ambas, calcita e dolomita, aparecem com forma anédrica e são "caoticamente interpenetradas". É comum em alguns estratos a presença de grãos aloquímicos como oólitos, intraclastos e fósseis (principalmente crustáceos), além de uma matriz de lama carbonática (Hachiro, 1996).

Yamamoto *et al.* (2004) verifica no topo do Membro Assistência a ocorrência de trípoli, rocha composta essencialmente por quartzo microcristalino e que teria resultado da dissolução dos carbonatos por processos intempéricos em rochas carbonáticas silicificadas. Ao analisar os nódulos de sílex na base do membro, Calça (2008) evidencia uma assembleia de microorganismos orgânicos unicelulares, com predominância de cianobactérias, formando massas volumosas e preservadas *in situ*.

Os folhelhos orgânicos ocorrem intercalados com os estratos calcários e aparecem depositados apenas no Membro Assistência. São descritos como rochas de coloração cinza escura, castanha ou preta onde predomina a fração argilosa, com ocorrência frequente de lamelas de sericita e elevado teor de matéria orgânica, exalando um típico odor de betume (Padula, 1968; Hachiro, 1996). Apesar dos altos teores orgânicos e o predomínio do querogênio tipo I, as análises mostram pouca

evolução térmica (Lisboa, 2006; Alferes *et al.*, 2011). Assim, a questão que cerca os folhelhos da Formação Irati, é que a extração do óleo somente se dá através de técnicas químicas industriais, que permitem a conversão da matéria orgânica (Maraschin e Ramos, 2015).

No tocante as interpretações paleoambientais, a Formação Irati é tema de diversos debates, uma vez que causa possíveis ambiguidades dependendo dos preceitos e parâmetros em que é analisada. Amaral (1967), ao destacar a uniformidade lateral dos estratos, interpreta o ambiente como um grande lago em região estável, onde a ritmicidade dos folhelhos seria consequência da variação do clima, de quente e árido, para frio e chuvoso. Porém, devido a presença de espículas de esponja, já sinaliza uma comunicação com o mar. A ausência de fósseis marinhos típicos e o caráter redutor dos folhelhos também levou Petri e Coimbra (1982) a uma interpretação de um ambiente lagunar hipersalino. No entanto, nos estudos subsequentes, os autores tendem a concordar que o Irati teria sido formado em um ambiente de mar restrito, semi-isolado (Mendes, 1984; Hachiro, 1991; Milani *et al.*, 2007a). Para Hachiro (1991), a alternância característica entre carbonatos e folhelhos orgânicos se daria em episódios regressivos-transgressivos, como consequência de uma ciclicidade climática e variação do nível da águas. O ambiente hipersalino e de restrição de águas é salientado devido a deposição de carbonatos e rochas evaporíticas (Mendes, 1984; Milani *et al.*, 2007a), assim como a exclusividade unicelular dos microorganismos fósseis identificadas no sílex (Calça, 2008). Um campo de estromatólitos gigantes delimitado por Ricardi-Branco *et al.* (2008) no nordeste de São Paulo indica condições praianas de deposição, bem como os biomarcadores constatados por cromatografia em Lisboa (2006) apontam para um ambiente marinho anóxico com uma coluna de água estratificada. As condições áridas comentadas pelos autores anteriores são corroboradas pela presença de grãos de pólen bissacados, teniados e poliplicados em Premaor (2006). Por fim, as interpretações paleoambientais dos depósitos do Membro Taquaral indicam ambientes marinhos de águas calmas, sem influência de ondas, enquanto o Membro Assistência demonstra menor circulação de águas e condições de deposição de ambiente marinho com águas rasas (Schneider *et al.*, 1974; Mendes, 1984; Lages, 2004).

3.3. Formação Serra Geral

A Formação Serra Geral é caracterizada por uma sequência de derrames predominantemente basálticos e andesíticos com ocorrências subordinadas de riolitos e riodacitos, atingindo espessuras de até 1.700 metros. Sua origem se dá na abertura do Atlântico Sul no período Cretáceo, resultando num evento vulcânico de grande magnitude (Machado, 2005). As lavas do magmatismo Serra Geral inundaram grande parte da Bacia do Paraná sobrepondo os arenitos da Formação Botucatu, assim compondo a Supersequência Gondwana III definida por Milani *et al.* (2007a) (Fig. 2).

Segundo Wildner (2004), os derrames são acompanhados por uma intensa atividade intrusiva constituída de soleiras e diques cortando os sedimentos paleozoicos da Bacia do Paraná. Esta contemporaneidade com os platôs também é sugerida por Ernesto *et al.* (1999) ao datar por $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ as soleiras intrusivas no nordeste da bacia, mostrando idades de 129.920.1, 130.320.1 e 131.920.4 Ma. Tais intrusões são frequentemente verificadas entre as rochas da Formação Irati, sendo objeto de vários estudos que as identificam como um fator fundamental na geração de hidrocarbonetos (Souza *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2009; Oliveira, 2012; Cioccarri, 2018).

4. ÁREA DE ESTUDO

Para esse projeto, foi selecionada a Formação Irati pertencente à Bacia do Paraná, tendo como foco de estudo o membro Assistência, na porção leste do Estado de São Paulo. Foram escolhidas duas pedreiras (Fig. 3) onde a Formação Irati se encontra amplamente exposta para ser realizado o levantamento do perfil colunar e amostragem, tendo aproximadamente 44 quilômetros de distância entre elas:

1) Pedreira Partecal (PTL), no município de Rio Claro, com acesso pela rodovia SP-127 a 30 quilômetros norte do município de Piracicaba, e com coordenadas geográficas UTM: 23K; 234856.2 mL; 7508066.4 mN;

2) Pedreira Amaral Machado (AM) no município de Saltinho, com acesso pela BR-373 a aproximadamente 20 quilômetros sul do município de Piracicaba e com coordenadas geográficas UTM: 23K; 221795.3mL; 7466579.1mN.

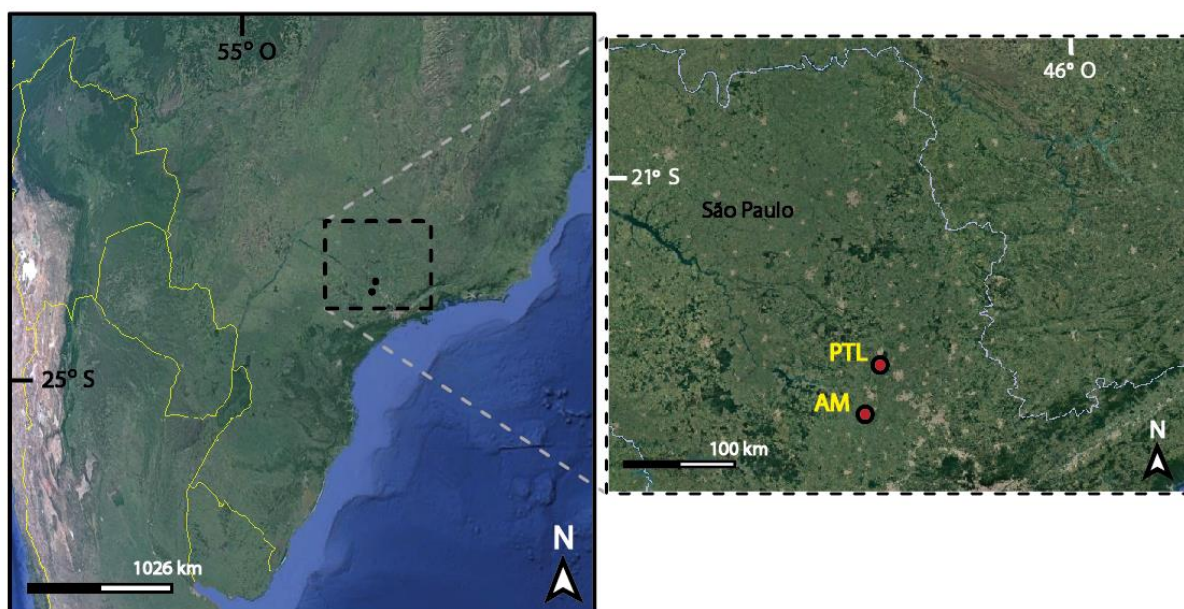


Figura 3 - Mapa de localização das pedreiras no Estado de São Paulo (gerado no Google Earth Pro, em março/2019).

Em ambas as exposições, é possível identificar o contato superior da Formação Irati com os siltitos avermelhados da Formação Corumbataí, o que foi

utilizado como *datum* para a correlação entre as duas pedreiras. Por outro lado, apenas o Membro Assistência se encontra aflorando nas áreas estudadas, não sendo exposto o Membro Taquaral em nenhuma situação.

Na pedreira PTL, são observadas soleiras de diabásio relacionadas com o magmatismo Serra Geral. As três ocorrências de soleiras identificadas apresentam espessuras variando entre 10 a 20 centímetros e 1 a 3 metros, encontrando-se posicionadas entre as camadas da Formação Irati. Ademais, em um poço (referência: 7180012SP) perfurado pela Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais (CPRM) à aproximadamente 5 quilômetros da pedreira, é verificado um corpo ígneo de 110 metros, também referido ao magmatismo Serra Geral. Por outro lado, na pedreira AM não se observam soleiras, assim como também não foram identificadas em nenhum poço verificado na região que circunda a pedreira (banco de dados da CPRM - SIAGAS, acesso em setembro/2017).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir os objetivos visados nesse projeto, foi selecionada uma série de métodos essenciais para garantir a confiabilidade dos resultados, passando pelo levantamento bibliográfico e de dados, trabalho de campo e análises laboratoriais. A seguir são detalhadas cada metodologia utilizada e sintetizadas na tabela 1.

Tabela 1- Materiais e métodos utilizados no estudo.

Método	Quantidade	Equipamento	Especificações
Trabalho de campo e amostragem	50 amostras	X	x
Caracterização petrográfica	20 lâminas delgadas	Microscópio Leitz Laborlux 12 POL S	Alizarina Red S para pigmentação da calcitas.
MEV	4 lascas de amostras	Microscópio eletrônico de varredura PHILIPS XL30	Lascas metalizadas com Au.
Difração de raios x	14 análises	Siemens-Bruker-AXS D5000 difractômetro	<u>Natural</u> : esfregaço; <u>Gliconada</u> : etileno glicol; <u>Calcínada</u> : 2h em 500°C.
Fluorescência de raios x	50 análises	Epsilon 1 da Malvern Panalytical, com o <i>software</i> Omnia	Anodo de Ag; kV: 50; Filtro: Cu-500; µA: 100; Detector: SDD5.
Isótopos estáveis de oxigênio e carbono	50 análises	ThermoFinnigan Delta Plus XP	<u>Calcínicos</u> : 2h de reação; <u>Dolomíticos</u> : 2h, lavar os produtos do CaCO ₃ , + 24h de reação.

5.1. Trabalho de campo e amostragem

O trabalho de campo ocorreu entre os dias 4 e 6 de outubro de 2017, na região de São Paulo. Antes de sua realização foram selecionadas áreas com características pertinentes as necessidades dos objetivos propostos através do banco de dados de poços da CPRM (SIAGAS) e de trabalhos anteriores (Ricardi-

Branco *et al.*, 2008). Foram escolhidas duas pedreiras onde a frente de lavra expõe unidades da Formação Irati, sendo elas:

- 1) Partecal (PTL), no município de Rio Claro (SP);
- 2) Amaral Machado (AM), no município de Saltinho (SP);

A diferença marcante entre as exposições é a presença de intrusões básicas associadas à Formação Serra Geral na pedreira Partecal, enquanto a pedreira Amaral Machado não apresenta intrusões.

Nesta etapa, foram confeccionados perfis colunares nas pedreiras e coletadas amostras de rochas para posteriores análises como a petrografia e as análises químicas. A amostragem, em ambas as pedreiras, seguiu intervalos com espaçamentos médios de 50 cm ao longo do perfil colunar, privilegiando os níveis carbonáticos. Assim, foram coletadas 23 amostras na pedreira PTL e 27 amostras na pedreira AM. O trabalho de pós-campo consistiu no processamento dos dados levantados, na digitalização dos perfis no software *Adobe Illustrator®*, e na seleção de amostras para as etapas seguintes.

5.2. Petrografia

Após a seleção das amostras, foram confeccionadas 20 lâminas delgadas para análise petrográfica visando caracterizar sua natureza mineralógica, feições texturais, e principalmente os processos diagenéticos e eventual metamorfismo de contato. Salienta-se que estas observações são essenciais para a perfeita análise dos resultados das razões isotópicas do carbono e do oxigênio. Para a identificação da calcita e da dolomita foi utilizada a solução de Alizarina Red S nas lâminas petrográficas, pois ao seu contato a calcita adquire coloração avermelhada, enquanto a dolomita não sofre nenhum tipo de pigmentação. As descrições foram realizadas através de um microscópio binocular Leitz, modelo Laborlux 12 POL S no Instituto de Geociências da UFRGS.

5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O procedimento da microscopia eletrônica de varredura (MEV) busca o refinamento petrográfico, possibilitando a identificação de argilominerais, assim como texturas e porosidades com alta resolução. Para as análises, fragmentos das rochas foram previamente colados em porta amostras apropriados para o equipamento e metalizados com ouro, objetivando a condução de elétrons pela

amostra que possibilita a análise. O equipamento utilizado foi um microscópio de varredura PHILIPS modelo XL30 e as análises ocorreram no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. Além disso, associado ao equipamento, foi utilizado um espectrômetro de energia dispersiva (EDS), a fim de caracterizar a composição química de pontos específicos da amostra de modo semiquantitativo.

5.4. Difração de raios x

A fim de uma caracterização mais detalhada dos carbonatos e a identificação dos minerais e argilominerais presentes nas amostras, foram realizadas análises de difração de raios x em 11 amostras na forma de rocha total (RT) e em 3 amostras na fração fina (FF < 2 μ m). 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. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) do IGEO-UFRGS e os difratogramas gerados foram interpretados segundo os padrões de Brown and Brindley (1980).

Na preparação, 10g de amostra foram pulverizadas e peneiradas em 200 mesh. Para as análises de rocha total, o pó desagregado é depositado em um sulco da lâmina de vidro preservando a desorientação das partículas e fazendo a leitura de todas as fases cristalinas. Já para a fração fina, o pó de cada amostra foi misturado com água deionizada visando a desagregação e homogeneização das partículas, e em seguida acrescentado pirofostato de sódio como defloculador. Essa mistura irá passar por três processos diferentes em busca de privilegiar a identificação dos argilominerais segundo os procedimentos descritos por Alves (1987):

1) Amostra ao natural: a amostra é submetida a técnica do esfregaço e secagem natural para depois ser analisada;

2) Amostra calcinada: para expor os argilominerais sensíveis ao aquecimento, a amostra é colocada em um forno a 500°C por duas horas antes de ser analisada no difratômetro;

3) Amostra glicolada: para expor os argilominerais expansivos, a amostra é recoberta por etileno glicol (CH₂OHCH₂OH) e mais uma vez analisada no difratômetro.

5.5. Fluorescência de raios x

Para a determinação química dos elementos maiores e elementos traços ao longo dos perfis, as 50 amostras foram analisadas com o auxílio de um espectrômetro de fluorescência de raios x. O equipamento usado foi o Epsilon 1 da Malvern Panalytical, calibrado com o *software* interno Omnia. Para o procedimento, foram confeccionadas pastilhas utilizando 5g de amostra pulverizada em 200 mesh em conjunto com 1g de amido de milho. As condições em que foram realizadas as análises são de um Anodo de Ag, kV de 50, o filtro Cu-500, μA de 100 e o detector SDD5.

As análises de fluorescência de raios x foram realizadas no Instituto Tecnológico de Micropaleontologia - itt Fossil, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS - Campus São Leopoldo).

5.6. Isótopos estáveis de carbono e oxigênio

As 50 amostras coletadas foram analisadas para determinação das relações isotópicas do carbono e oxigênio, realizadas no Stable Isotope Laboratory, na University of California, Santa Cruz (EUA).

As análises das amostras de carbonato de cálcio e carbonato dolomítico foram realizadas utilizando uma interface de amostragem de *headspace* Gas Bench II acoplada a um espectrômetro de massas de razão isotópica (IRMS) do modelo ThermoFinnigan Delta Plus XP. As amostras pulverizadas passam por reação com ácido ortofosfórico para gerar dióxido de carbono e água, realizadas em frascos *Exetainer*® de 4,5 ml. Para as amostras em que o carbonato é predominantemente calcita, a análise começou após 2 horas de reação. Enquanto para as amostras onde o carbonato predominante é a dolomita, os frascos foram lavados após 2 horas de tempo de reação para remover os produtos de CaCO_3 e a fração dolomítica foi analisada após outras 24 horas de tempo de reação. Após este período de reação, o gás da câmara de topo (*headspace*) é arrastado por uma corrente de hélio, passando através de dois secadores de nebulização e por uma coluna de cromatografia gasosa (CG) PoraPlot Q. A coluna de CG separa o CO_2 do contaminante N_2O gasoso da mesma massa antes da introdução no espectrômetro de massa para análise isotópica.

Durante as análises, é produzida uma amostra de carbonato de cálcio calibrada nos padrões internacionais, a fim de corrigir os efeitos de normalização da fonte e desvio nas análises que serão realizadas. Essa amostra padrão do laboratório é rodada no equipamento como as demais amostras para monitorar o controle de qualidade e o desempenho a longo prazo. Esses padrões laboratoriais, que são selecionados para serem composicionalmente semelhantes às amostras analisadas, foram previamente calibrados de encontro aos Materiais de Referência Padrão NIST (NBS-19 e NBS-18). A precisão analítica é tipicamente melhor que 0,1‰ para $\delta^{13}\text{C}$ e 0,15‰ para $\delta^{18}\text{O}$. Os valores delta corrigidos são expressos em relação aos padrões internacionais VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) para $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$.

6. RESULTADOS

No presente trabalho foram gerados dois perfis colunares da Formação Irati (figura 4), onde um deles (pedreira PTL) apresenta corpos intrusivos da Formação Serra Geral e no outro (pedreira AM) não são observadas intrusões. A partir da amostragem efetuada ao longo dos perfis colunares, foram realizadas análises das razões isotópicas de oxigênio e carbono nas rochas carbonáticas, onde os valores do perfil PTL apresentam um *shift* negativo quando comparado ao AM, relacionado a mudanças pós-depocionais.

Na petrografia e nas análises por difração de raios x foi possível identificar uma assembléia mineral distinta entre os perfis. As rochas carbonáticas do perfil AM são bastante homogêneas, sendo predominantemente marcado por dolomita e o influxo de siliciclásticos. Além disso é verificado um banco dolomítico com a presença abundante de oólitos e carapaças de crustáceos. Por outro lado, o perfil PTL é marcado por diferentes assembleias minerais relacionadas com a distância das intrusões. Se destacam a identificação de minerais índices na zona de influência das soleiras como o piroxênio, a serpentina e a brucita, além da predominância da calcita em relação a dolomita como resultado das reações de dedolomitização pela ação termal.

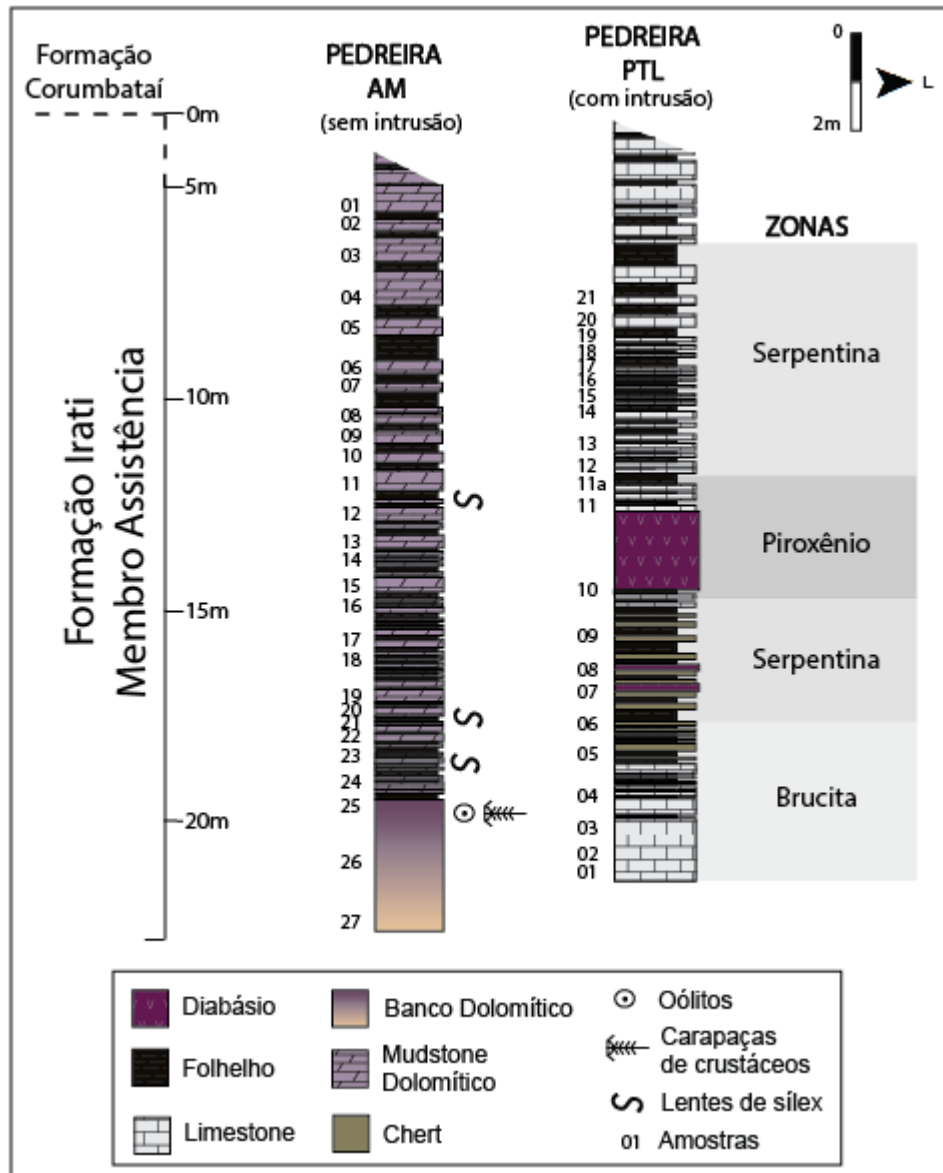








Figura 4 - Perfis estratigráficos das pedreiras AM e PTL, sinalizando os pontos amostrados. São destacadas as zonas da brucita, serpentina e piroxênio do perfil PTL.

7. ARTIGO

7.1. Carta de submissão

Submission Confirmation  Caixa de entrada   

Geoscience Frontiers <em@editorialmanager.com> 23:05 (há 7 minutos) ☆ ↶ ⋮
 para eu ▾

 inglês ▾ > português ▾ [Traduzir mensagem](#) [Desativar para: inglês](#) ×

Dear Mrs Rafaela Ferreira Kunrath,

We have received your article "THERMAL INFLUENCE OF SILLS ON THE CHEMOSTRATIGRAPHY OF CARBONATES FROM IRATI FORMATION, PARANÁ BASIN" for consideration for publication in Geoscience Frontiers.

Your manuscript will be given a reference number once an editor has been assigned.

To track the status of your paper, please do the following:

1. Go to this URL: <https://www.editorialmanager.com/gsf/>
2. Enter these login details:
Your username is: rafaellakunrath

If you need to retrieve password details please go to: http://ees.elsevier.com/gsf/automail_query.asp

3. Click [Author Login]
This takes you to the Author Main Menu.
4. Click [Submissions Being Processed]

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Editorial Manager
Geoscience Frontiers

7.2. Manuscrito do artigo

THERMAL INFLUENCE OF SILLS ON THE CHEMOSTRATIGRAPHY OF CARBONATES FROM IRATI FORMATION, PARANÁ BASIN

Rafaela Ferreira KUNRATH ^a and Ana Maria Pimentel MIZUSAKI ^a

^aUFRGS, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Av. Bento Gonçalves 9500, Campus do Vale, 91509-900 – Porto Alegre (RS), Brazil.

ABSTRACT

Stable isotope analysis of oxygen and carbon in carbonates appear as a good tool to complement stratigraphy in paleoenvironmental and paleoclimatic interpretation studies. However, these isotopic ratios may be vulnerable to post-depositional changes caused by different factors, and it is essential to understand the degree of influence of these changes on the primary isotope signatures for their correct use. For this study, two quarries exposing the Assistência Member of Irati Formation (Paraná Basin) were selected, where one of them was submitted to thermal influence by the intrusion of sills and the other one does not present intrusions. The work proposes to the analysis and identification of the changes in the isotopic ratios of oxygen and carbon as a consequence of the sills or other post-depositional changes. The rocks without thermal influence present $\delta^{18}\text{O}$ values between -3.0‰ and -7.78‰ and most of the $\delta^{13}\text{C}$ values vary from +14.0‰ to +18.69‰. The parameters involving the isotopic data and the Mn/Sr, Fe/Sr and Mg/Ca ratios for these rocks are consistent with well-preserved geochemical signatures. For the rocks with thermal influence, the $\delta^{13}\text{C}$ isotopic data vary from -13,22‰ below the sill until +5,18‰ on the top of the stratigraphic column, and

the $\delta^{18}\text{O}$ values vary from -18,45‰ to -8,38‰. The cross-plot among them shown a linear correlation and a negative shift compared with the no influenced rocks, indicating significant post-depositional alteration. Based on mineral indexes it was also possible to identify three thermal influence zones: brucite, serpentine and pyroxene zones.

Keywords: Stable isotope, Oxygen, Carbon, Irati Formation, Chemostratigraphy.

1. INTRODUCTION

The understanding of the different depositional conditions forming carbonaceous rocks is of great geological interest, especially in environments where they appear alternating with shales rich in organic matter. The paleoenvironmental and paleoclimatic interpretations of this type of occurrence have been the subject of several debates, since their stratigraphic features may cause ambiguity. One possibility for a more enlightening study in these circumstances is to combine stratigraphy with diverse geochemical analytical techniques, in which stable isotopic oxygen and carbon analysis can be an interesting tool. Studies of this type have been performed (Wendler, 2013; Melchiorre *et al.*, 2018; O'Dogherty *et al.*, 2018), with good results although still debatable in their interpretation.

On the other hand, the values of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ may be vulnerable to post-depositional alterations caused by different factors, such as meteoric fluids, diagenesis and magmatic events. Thus, identifying the degree of influence of these changes on the primary signatures of isotope ratios becomes essential for the correct use of this method in geological interpretations. It is proposed the analysis of the Irati Formation of the Paraná Basin, which presents a rhythmic sequence of carbonate rocks and shales with organic matter. This location, even without reaching temperatures for the generation of hydrocarbons under normal conditions, is also an example of unconventional generation in regions where there are igneous intrusions of the Serra Geral Formation.

Aiming at the application of chemostratigraphy to the Irati Formation, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ signatures were obtained, as well as other geochemical parameters through the concentrations of relevant elements such as Sr, Mn, Fe, Mg and Ca. Based on these methodologies, this work seeks to identify changes in oxygen and carbon isotopic ratios as a consequence of sills or other post-depositional alterations. These results also may aid in the understanding of this type of sedimentation, as well increase studies for the correct exploration and exploitation in these rocks.

2. GEOLOGICAL SETTING, STRATIGRAPHY AND PALEOENVIRONMENTAL CONTEXT

The Paraná Basin is one of the Paleozoic basins of the South American Platform, which covers the entire southern portion of Brazil, extending also through Uruguay, Argentina and Paraguay. Its evolution has been related to the convergence of the supercontinent Gondwana with the ocean floor of Panthalassa (Milani *et al.*, 2007a), passing through a progressive closure until the formation of Pangea. The basin consists of a volcano-sedimentary package of about 7000 meters in its depocenter, which evolves from transgressive-regressive marine cycles to continental features associated with magmatism, and where six Supersequences are recognized, as proposed by Milani *et al.* (2007a).

The Gondwana I is the third Supersequence in the Paraná Basin, and includes the Carboniferous-Eotriassic package (Milani, 1997). It records a lower portion still influenced by glacial and thawing conditions (Itararé Group), followed by the maximum transgression of Panthalassa on the continent (Guatá Group), and finally progressing to regressive marine deposits and continental arid systems of wind deposits (Passa Dois Group). Object of this study, the Irati Formation is positioned at the bottom of the Passa Dois Group, overlying the Palermo Formation and covered by the Corumbataí Formation in the north, and by the Serra Alta Formation in the south of the basin. In addition, it is divided between the members

Taquaral in the base and Assistência in the top (Barbosa and Gomes, 1958). The Taquaral Member is essentially composed of non-bituminous terrigenous sediments, such as siltstones and argillites, on a conglomerate bottom of flint (Mendes, 1984; Hachiro, 1996; Oliveira, 2012; Maraschin and Ramos, 2015).

The characteristics that highlight the uniqueness of the Assistência Member in the Irati Formation are the rhythmicity of the layers with extensive lateral lithological continuity, alternating between dolostones, marls and black shales rich in organic matter. (White, 1908, Amaral 1967, Mendes, 1984). The carbonate beds are plane-parallel, but also wave-marks, intra-formational breccias and hummocky cross-stratification are recorded. Their composition is predominantly dolomite and only in the southern part of the basin is calcite the majority (Amaral, 1975; Schneider *et al.*, 1974; Lavina *et al.*, 1991; Xavier *et al.*, 2018). The black shales exude a typical odor of bitumen and sometimes oil, but despite the high organic matter content and the predominance of type I kerogen, the analyses show little thermal evolution (Alferes *et al.*, 2011).

Concerning the paleoenvironmental context, interpretations for the Irati Formation may cause ambiguity depending on the analysed parameters. Some of the stratigraphic characteristics of the Irati Formation led authors to interpret it as a large hypersaline lake in a stable area (Amaral 1967; Petri and Coimbra, 1982). However, biological and geochemical indicators increasingly point to the interpretations of a semi-isolated environment of restricted sea, where the presence of carbonaceous and evaporite deposition, in addition to fields of stromatoliths, testifies to the shallow hypersaline and coastal conditions of the Assistência Member (Schneider *et al.*, 1974, Mendes 1984, Hachiro 1991, Hachiro 1996, Lages 2004, Milani *et al.*, 2007a, Ricardi-Branco *et al.*, 2008).

In the northeast of the basin, it is common for the Irati Formation to present diabase dikes and sills. These intrusions are associated with the Serra Geral Formation, which consists of a succession of flows from basic to acidic compositions reaching thicknesses up to 1,700

meters (Almeida, 1986; Ernesto, 1999; Peate *et al.*, 1992). This was a magmatic event of great magnitude in the Cretaceous period, being part of the Gondwana III Supersequence of the Paraná Basin.

3. STUDY AREA

For this study, two quarries were selected in the northeastern portion of the Paraná Basin, where the Assistência Member of the Irati Formation presents a greater exposure of carbonate rocks. In both quarries, the Taquaral Member is not observed and the Corumbataí Formation deposits are overlying the Irati Formation. The Amaral Machado quarry (AM) is positioned at the UTM coordinates 23K; 221795.3mE; 7466579.1mN; and is separated by a distance of approximately 44km from the Partecal quarry (PTL), at the UTM coordinates 23K; 234856.2 mL; 7508066.4 mN. The location of the quarries is shown in figure 1.

In the mining front of PTL, the Irati Formation sedimentary rocks are intruded by the Serra Geral magmatism in the form of three sills. In addition, in a water well drilled by the Brazilian Geological Survey (CPRM) 5km from the quarry, an igneous body of the same magmatism with a thickness of 110m is verified. On the other hand, in the AM quarry there are no sills at the mining front or in the wells drilled in the region.

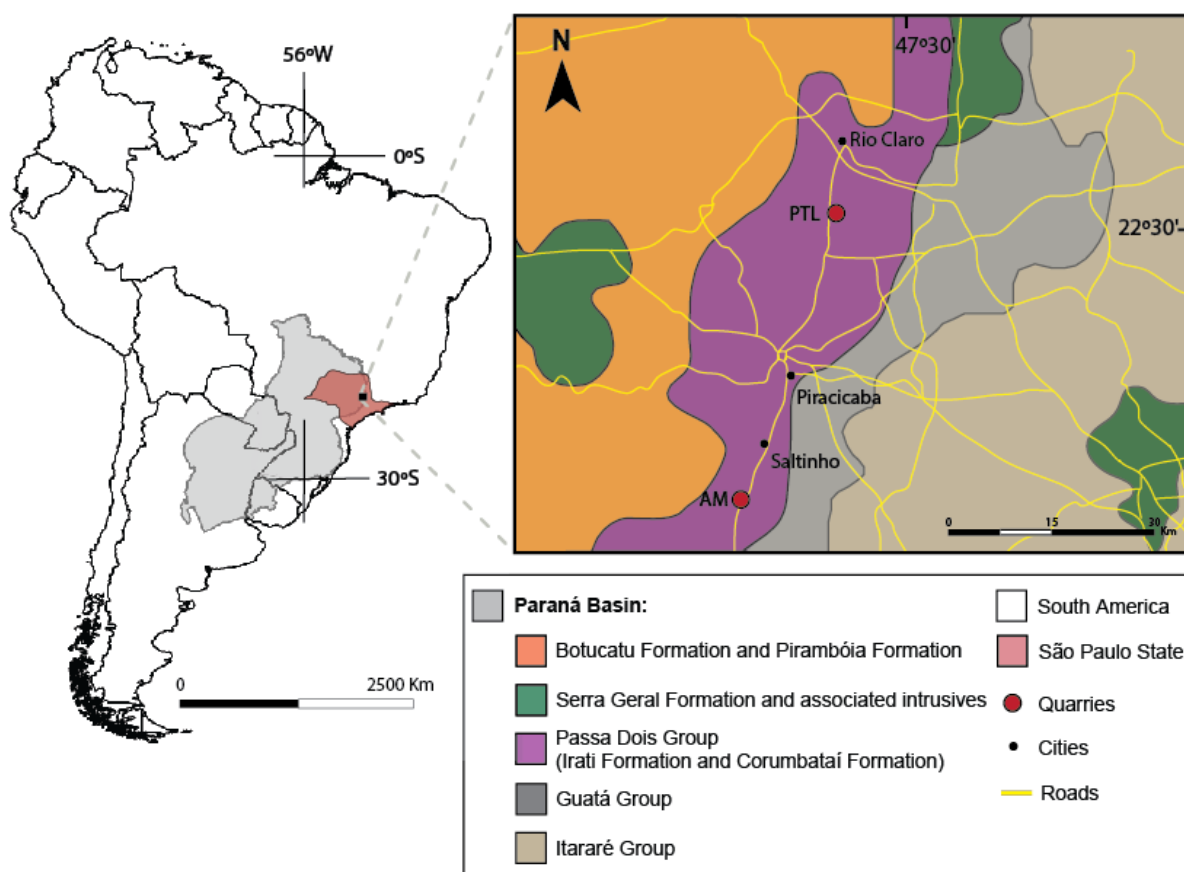


Figure 1 - Location of the Paraná Basin in South America and geological map of the study area with the position of the quarries (modified from Perinotto *et al.*, 2008).

4. SAMPLING AND METHOD

The selection of the Irati Formation in the state of São Paulo as a target of study was motivated by (i) its extensive vertical exposure of the carbonate layers combined with (ii) areas intruded by the igneous sills referring to the Serra Geral Formation and areas without evidence of any magmatism, allowing a comparison between them. The occurrence of intrusions was verified through wells from the database of the Brazilian Geological Survey (CPRM), leading to the selection of the two quarries analysed in this article. Local sections of the AM (Fig. 2) and PTL (Fig. 3) quarries were elaborated based on the macroscopic description of the layers and sedimentary structures, and later refined through petrography. Selecting preferably the carbonate levels in both quarries, hand specimens were collected in a vertical column with intervals of approximately 0.50m between samples, resulting in twenty-

seven samples along the section in the AM quarry, and twenty-two samples below and above of the igneous sill at the PTL quarry.

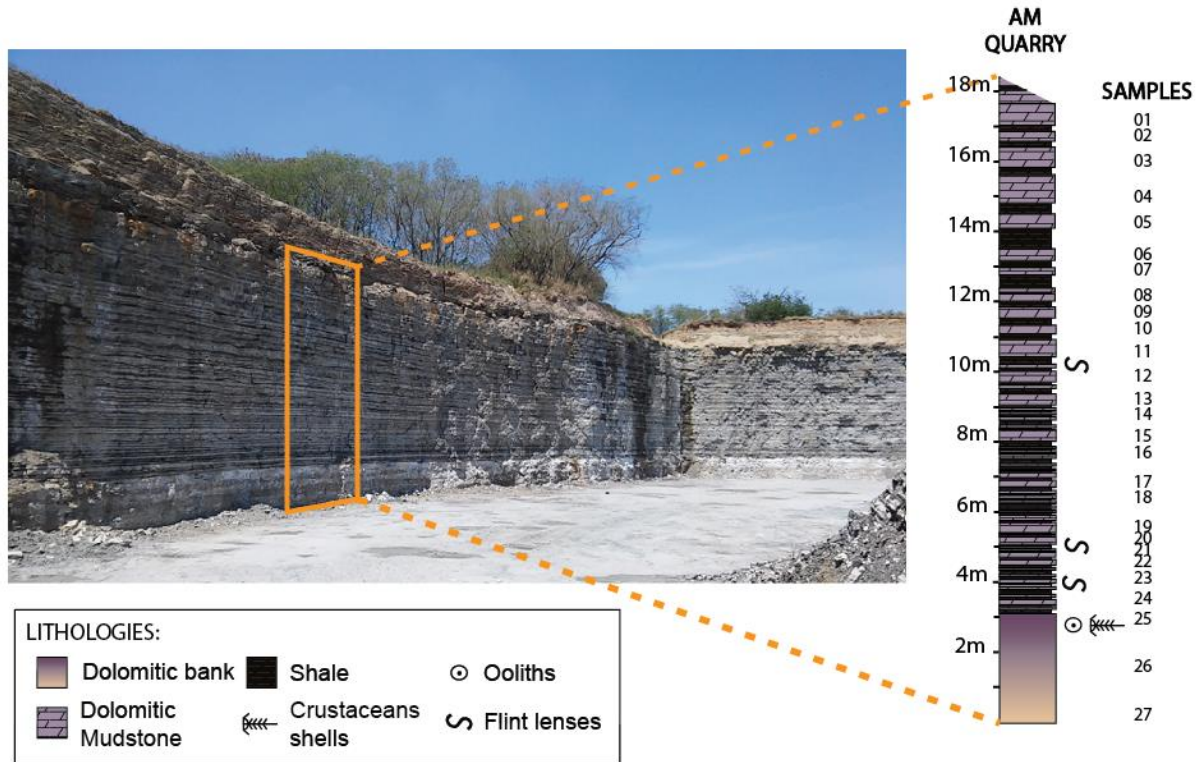


Figure 2 - AM quarry and its respective stratigraphic column, signaling the sampled points.

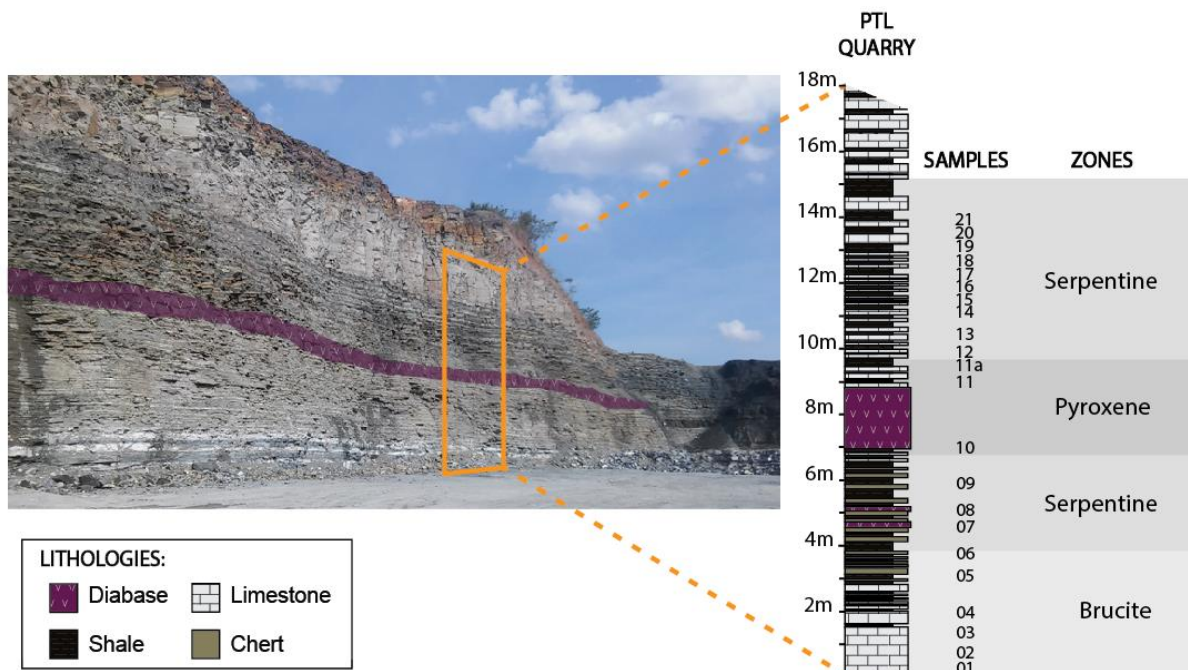


Figure 3 - PTL quarry highlighting the sill and its respective stratigraphic column, signaling the sampled points and the brucite, serpentine and pyroxene zones.

Twenty petrographic thin sections of carbonate levels were examined in a Leitz Laborlux 12 POL S microscope under normal and polarized light, with the main objective of identifying post-depositional alterations and the effects of contact with the sills. In order to differentiate calcite from dolomite, the solution of Alizarin Red S was used in the petrographic thin sections, since its reaction with calcite generates a reddish coloration, while the dolomite does not suffer any type of pigmentation. Also, for a better mineralogical diagnosis, X-ray diffraction (XRD) analyses were carried out in eleven samples for whole rock and in three samples for the fine fraction ($FF < 2\mu\text{m}$), in the Laboratório de Difração de Raios X of the Universidade Federal do Rio Grande do Sul. The equipment used was a Siemens-Bruker-AXS D5000 diffractometer with goniometer θ - θ and the $K\alpha$ radiation in copper tube under the conditions of 40kV and 25 mA. All the samples were pulverized and for the analysis of fine fraction, the samples went through three processes: natural sample, where it is submitted to the smear technique; glycolated sample, where it is analysed after being impregnated by ethylene glycol ($\text{CH}_2\text{OHOHO}_2\text{OH}$), with the aim of highlighting the expansive clay minerals; and calcined sample, where the slide is placed for two hours in a furnace at 500°C , exposing the heating-sensitive clay minerals (Alves, 1987).

Major and trace elements were verified with X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy using the Malvern Panalytical Epsilon 1 instrument with the Omnia software calibration. The conditions of analysis used were: Ag tube; 50 kV; Cu-500 filter; SDD5 detector; and μA : 100. The chemical composition of specific minerals of the samples was obtained through a scanning electron microscope (SEM) PHILIPS XL30 associated with a dispersive energy spectrometer (EDS) at the Laboratório Central de Microscopia e Microanálise, PUCRS. Samples were previously metallized with gold.

Stable isotopic signatures of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ for whole-rock were measured using a Gas Bench II headspace sampling interface coupled to a ThermoFinnigan Delta Plus XP isotope ratio mass spectrometer (IRMS). The laboratory standards have been previously calibrated

against NIST Standard Reference Materials (NBS-19 and NBS-18), and the analytical precision is better than 0.1‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and 0.15‰ for $\delta^{18}\text{O}$. For the ratios evaluation, powdered samples were reacted with orthophosphoric acid (specific gravity = 1.92 g/cm³) generating carbon dioxide and water. For the calcium carbonates, the analysis began after two hours of reaction, while for the dolomitic carbonates after two hours the vials were flushed in order to remove the CaCO₃ products and the analysis run only after another twenty-four hours of reaction time. Finally, the corrected delta values were expressed relative to international standards VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite). The analyses were carried out in the Stable Isotope Laboratory located on the University of California, Santa Cruz (USA).

5. RESULTS

5.1 Rocks without thermal influence

The lithologies without the sill influence are observed in the AM quarry and are separated in two main groups: *Dolomitic Mudstones* with lumpy texture (Fig. 4A), massive or with incipient lamination marked mainly by siliciclastic layers occurring at all levels (Fig. 4B). It presents load structures and significant amounts of organic matter, as well pyrite spread in aggregates throughout the rock; and the *Dolomitic Bank* which is composed of intercalations between dolomitic mudstone and oolitic grainstones. The grainstones are constituted mainly of ooliths (Fig. 4C) and have presence of crustaceans shells (Matos *et al.*, 2013) (Fig. 4D) and siliciclastic grains, presenting generalized micritization. The compaction shows concave and convex contacts and the rocks also have shelter porosity filled with dolomite crystals.

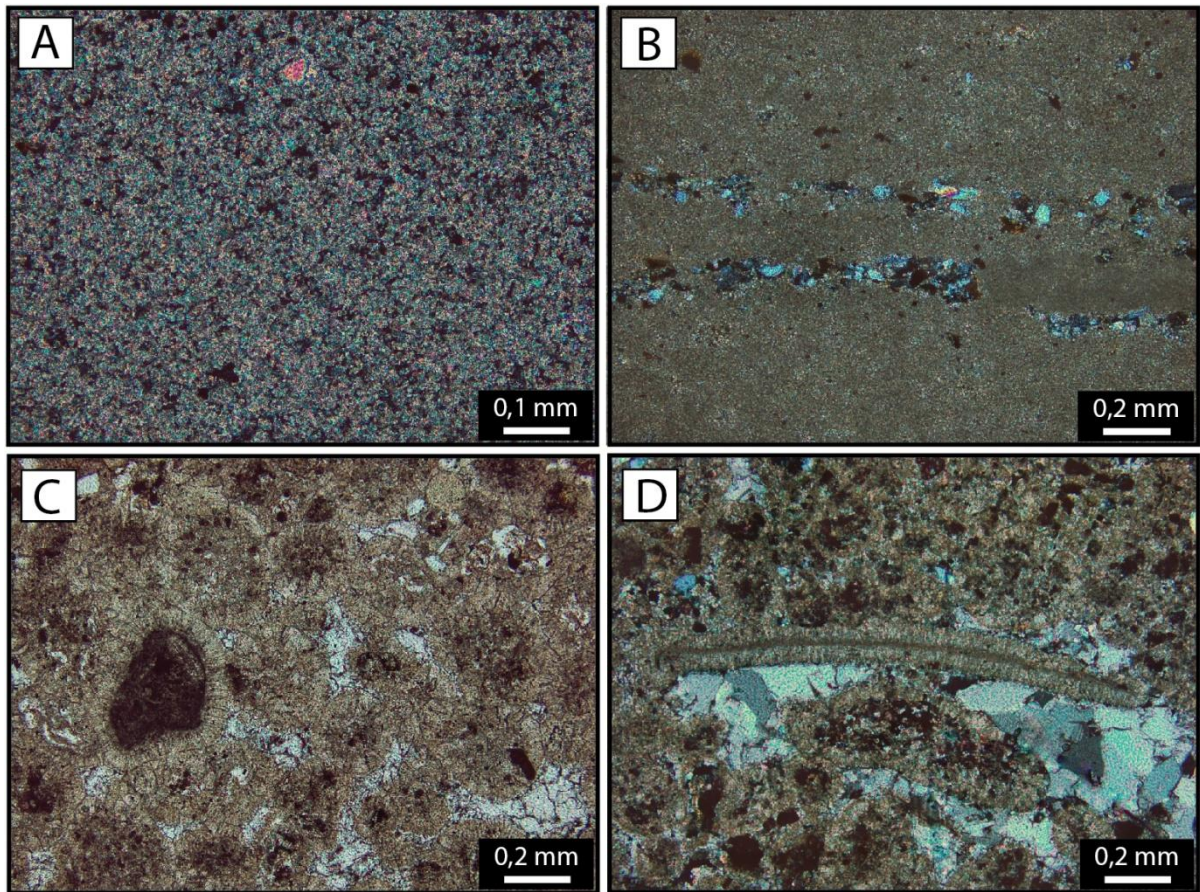


Figure 4 - (A) Lumpy texture in dolomitic mudstone (PL, 20X); (B) Siliciclastic layers in dolomitic mudstone (PL, 10X); (C) Oolitic grainstone (NL, 10X); (D) Crustacean shell, oolites and shelter porosity filled with dolomite crystals (PL, 10X). PL: polarized light; NL: natural light.

5.2 Rocks with thermal influence

The samples from PTL quarry, where the igneous emplacement occurs, are marked by thicker granulometry than the samples without thermal influence and a variety of mineral assemblages. Due to this variation in the rocks of this section, it was chosen to denominate as *Limestone* all the rocks with carbonate predominance, whereas the samples with high concentrations of SiO_2 were classified generically like *Chert* (Fig. 5A).

The chert layers occur below the sill and are mostly composed by quartz, with calcite identified mainly filling fractures and serpentine forming fringes (Fig. 5B). Unlike the AM samples (5.1 section), limestones are characterized by the calcite majority over the dolomite phases, and generally present serpentine, talc and smectite in their compositions. However,

the limestones at the bottom of the stratigraphic section, 4 to 7 meters below the sill, are the only ones where brucite occurs (Fig. 5C), while those until 2 meters above the intrusions are distinguished by the presence of euhedral pyroxene (Fig. 5D) and plagioclase.

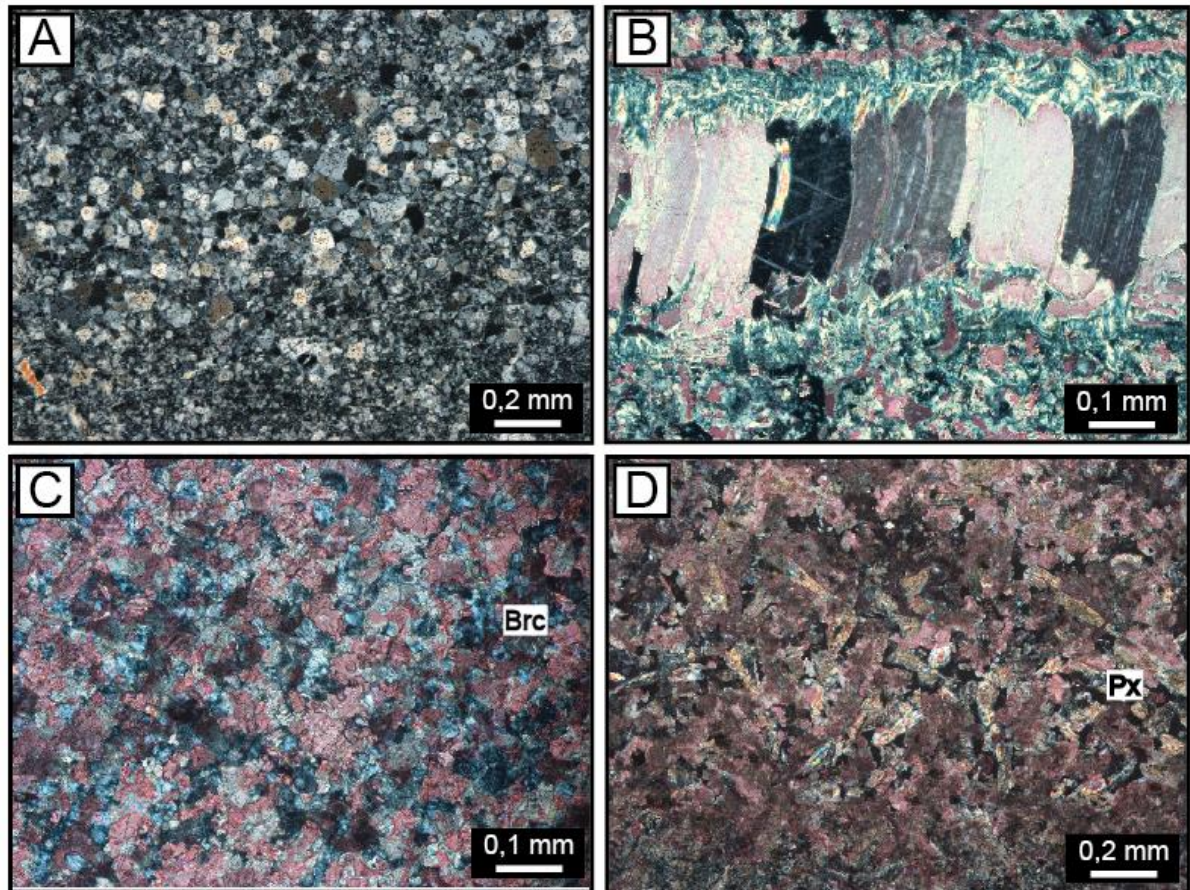


Figure 5 - (A) General view of cherts in PTL quarry (PL, 10X); (B) Fracture filled with calcite and with serpentine fringe (PL, 20X); (C) General view of limestones from the bottom section with brucite (Brc) (PL, 20X); (D) Limestones right above the sills with pyroxene (Px) (PL, 10X).

5.3 Geochemical data

The concentrations of Sr, major elements oxides and the C and O stable isotope signatures of the samples are presented in Table 1 for the rocks without sill influence, and in Table 2 for the ones surrounding the emplacement. For all samples in both sections, it is possible to recognize an inverse correlation in the cross-plots of $\text{CaO} \times \text{SiO}_2$ and $\text{LOI} \times \text{SiO}_2$

(Fig. 6). In general, the values of CaO tend to remain similar throughout both the geochemical profiles, while the greatest differences will appear in SiO₂, MgO and LOI values. The composition of the rocks without thermal influence appears to be quite stable, presenting distinctions mainly in the dolomitic bank, where CaO increases and SiO₂ decreases. Under other conditions, the concentration of oxides with thermal influence will differ in relation to the distance of the sills (Fig. 7). Below the intrusion high SiO₂ values and low LOI values predominate, while above the intrusion an increasing CaO values are observed. The concentrations of MgO appear very high in limestones of the section base, alternating abruptly to very low values in cherts below the intrusion and decreasing concomitantly with SiO₂ above the sill.

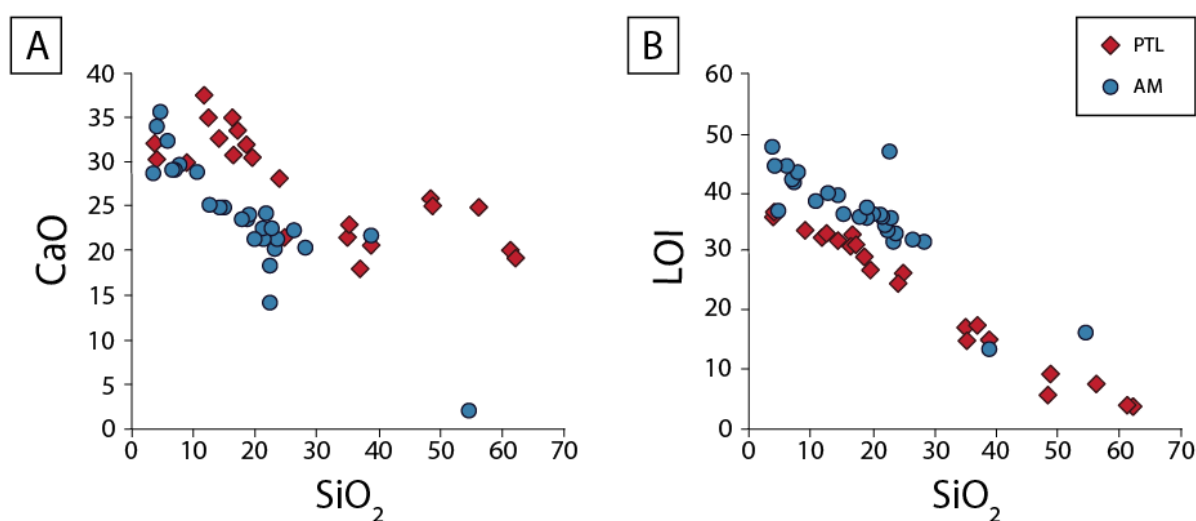


Figure 6 - Geochemical data of Irati Formation carbonate rocks. (A) CaO - SiO₂ cross-plot showing an inverse correlation; (B) LOI - SiO₂ cross-plot also shows an inverse correlation.

Most of the $\delta^{13}\text{C}$ values in the section under normal conditions are ranging from +14.0‰ to +18.69‰, with exception of the samples from the dolomitic bank, displaying values around +1‰ and +6‰. In contrast, the $\delta^{18}\text{O}$ signatures do not clearly present this division, with values varying without pattern between -3.0‰ and -7.78‰ along the whole profile. The isotopic signatures on the location with the emplacement show a negative shift in

relation to the signatures without sill influence (Fig. 7). The patterns presented by the signatures of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ thermally affected are analogous, equating the values directly below the intrusion with those directly above and presenting a positive trend from the sill to the top of the profile. Values for $\delta^{18}\text{O}$ vary from -18,45‰ to -8,38‰, and for $\delta^{13}\text{C}$ they vary from -13,22‰ below the sill until +5,18‰ on the top of the local section.

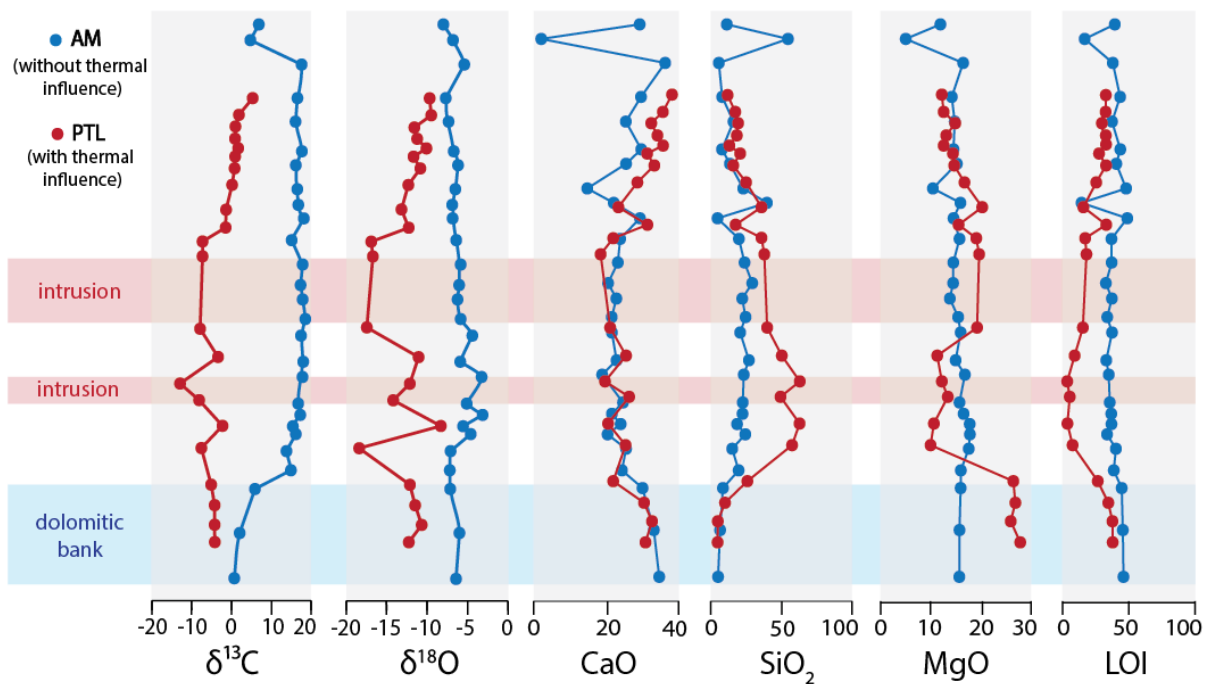


Figure 7 - Geochemical profiles comparing the AM and PTL quarries and showing the compositions of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, CaO, SiO_2 , MgO and LOI. The positions of the intrusions in PTL quarry and of the dolomitic bank in AM quarry are highlighted.

Table 1 - Samples without thermal influence

Sample	Rock	Stable Isotopes (‰)		Oxides and LOI (%)							(ppm)		
		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	LOI	Sr	Mn/Sr	Fe/Sr
AM - 01	Dolomitic Mudstone	7,04	-7,78	29,04	11,94	1,79	10,52	2,09	5,27	38,32	359,46	45,02	51,27
AM - 02	Marl	4,96	-6,63	2,05	4,96	8,41	54,49	0,06	6,4	16,23	260,01	1,78	86,07
AM - 03	Dolomitic Mudstone	17,78	-5,33	35,78	16,45	0,99	4,54	0,6	4,27	36,76	548,53	8,47	27,22
AM - 04	Dolomitic Mudstone	16,78	-7,51	29,24	14,16	1,84	7,02	0,7	4,42	41,8	515,38	10,51	29,99
AM - 05	Dolomitic Mudstone	16,26	-7,18	25,03	14,665	2,15	14,97	0,85	4,22	36,29	508,53	12,94	29,02
AM - 06	Dolomitic Mudstone	17,80	-6,55	29,3	14,5	1,64	6,61	0,97	4	41,97	494,24	15,19	28,3
AM - 07	Dolomitic Mudstone	16,32	-6,03	25,24	15,13	1,77	12,5	0,75	3,67	39,84	358,95	16,18	35,75
AM - 08	Dolomitic Mudstone	16,68	-6,38	14,42	10,31	1,97	22,46	0,46	2,56	46,72	390,32	9,12	22,93
AM - 09	Dolomitic Mudstone	16,92	-6,73	21,78	15,79	2,13	38,93	0,5	3,35	13,44	267,46	14,47	43,8
AM - 10	Dolomitic Mudstone	18,31	-6,68	28,91	14,56	0,78	3,53	0,55	3,54	47,67	395,39	10,77	31,31
AM - 11	Dolomitic Mudstone	15,31	-6,27	23,66	15,68	1,9	18,89	0,47	2,92	35,64	343,98	10,58	29,68
AM - 12	Dolomitic Mudstone	18,02	-5,71	22,77	14,29	1,32	22,83	0,44	2,39	35,36	323,77	10,52	25,81
AM - 13	Dolomitic Mudstone	17,53	-5,91	20,43	14,55	1,68	28,26	0,42	2,11	31,54	309,4	10,51	23,84
AM - 14	Dolomitic Mudstone	18,00	-6,09	22,64	13,79	1,24	21,22	0,62	2,83	35,98	430,91	11,14	22,96
AM - 15	Dolomitic Mudstone	18,69	-5,72	21,46	15,36	1,76	23,74	0,5	2,81	33,03	499,32	7,75	19,68
AM - 16	Dolomitic Mudstone	17,68	-4,33	21,46	15,91	1,82	19,83	0,56	2,77	36,21	429,05	10,1	22,57
AM - 17	Dolomitic Mudstone	18,23	-5,74	22,35	14,98	1,28	26,32	0,53	1,86	31,85	725,43	5,65	8,96
AM - 18	Dolomitic Mudstone	18,02	-3,20	18,55	16,77	2,84	22,44	0,49	3,1	33,65	529,93	7,16	20,45
AM - 19	Dolomitic Mudstone	16,96	-4,95	24,37	15,66	1,31	21,78	0,56	1,04	34,41	792,4	5,47	4,58
AM - 20	Dolomitic Mudstone	17,46	-3,05	21,38	16,57	2,06	21,32	0,51	1,22	35,83	696,59	5,67	6,12
AM - 21	Dolomitic Mudstone	15,62	-5,43	23,69	18,01	1,88	17,85	0,59	1,3	35,66	723,99	6,31	6,27
AM - 22	Dolomitic Mudstone	16,29	-4,52	20,36	17,69	2,29	23,22	0,57	2,27	31,73	675,03	6,53	11,76
AM - 23	Dolomitic Mudstone	14,00	-6,94	25,11	17,47	1,6	14,08	0,67	0,81	39,51	864,02	6,01	3,27
AM - 24	Dolomitic Mudstone	15,10	-7,05	24,1	16,08	1,43	18,91	0,56	0,69	37,27	899,7	4,82	2,68
AM - 25	Dolomitic Bank	6,07	-6,96	29,78	16,05	1,49	7,67	0,38	0,44	43,39	1023,33	2,87	1,5
AM - 26	Dolomitic Bank	2,31	-5,85	32,57	15,7	0,71	5,76	0,15	0,18	44,4	912,05	1,27	0,69
AM - 27	Dolomitic Bank	1,03	-6,25	34,12	15,58	0,71	4,05	0,25	0,23	44,54	977,24	1,98	0,82

Table 2 - Samples with thermal influence

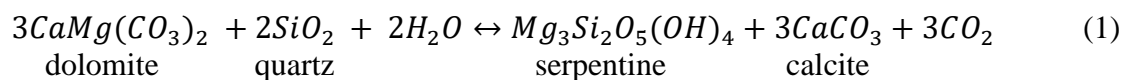
Sample	Rock	Stable Isotopes (‰)		Oxides and LOI (%)							(ppm)		
		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	LOI	Sr	Mn/Sr	Fe/Sr
PTL - 21	Limestone	5,18	-9,73	37,6	12,13	0,9	11,77	0,436	2,41	32,32	989,33	3,41	8,5
PTL - 20	Limestone	1,7	-9,57	35,03	12,52	1,39	16,42	0,491	1,95	31,04	751,47	5,06	9,06
PTL - 19	Limestone	0,76	-11,57	32,05	14,94	1,47	18,54	0,465	1,5	29,19	673,17	5,34	7,81
PTL - 18	Limestone	0,7	-11,25	33,68	12,92	0,79	17,19	0,592	2,24	31,25	725,17	6,32	10,81
PTL - 17	Limestone	1,41	-10,13	35,13	12,69	1,05	12,49	0,519	2,47	33,07	568,57	7,06	15,19
PTL - 16	Limestone	0,73	-11,75	30,64	14,43	1,92	19,59	0,476	2,51	27,1	699,04	5,27	12,55
PTL - 15	Limestone	0,58	-10,87	32,74	14,81	0,97	14,25	0,547	2,23	31,87	563,07	7,52	13,84
PTL - 14	Limestone	-0,05	-12,32	28,26	16,7	1,53	24,09	0,395	1,46	24,78	628,78	4,86	8,11
PTL - 13	Limestone	-1,59	-13,23	22,94	20,12	2,32	35,32	0,353	2,33	15	887,86	3,07	9,18
PTL - 12	Limestone	-1,7	-12,34	30,9	15,6	1,06	16,49	0,401	1,21	33,11	614,23	5,05	6,89
PTL - 11a	Limestone	-7,47	-16,87	21,6	18,85	2,12	35,07	0,461	2,08	17,16	696,51	5,12	10,46
PTL - 11	Limestone	-7,46	-16,73	18,11	19,57	2,76	36,99	0,441	2,44	17,62	755,53	4,52	11,31
PTL - 10	Limestone	-8,1	-17,5	20,84	19,17	1,48	38,87	0,5	2,03	15,04	516,8	7,49	13,73
PTL - 09	Chert	-3,6	-11,11	25,15	11,26	1,13	48,93	0,339	1,58	9,19	599,52	4,37	9,25
PTL - 08	Chert	-13,22	-12,11	19,41	12,21	0,45	62,3	0,31	1,36	3,79	476,8	5,03	9,97
PTL - 07	Chert	-8,35	-14,16	25,92	13,53	1,07	48,51	0,328	0,9	5,77	629,2	4,03	5,01
PTL - 06	Chert	-2,48	-8,38	20,16	10,57	0,4	61,39	0,28	0,44	3,98	391,7	5,53	3,92
PTL - 05	Chert	-7,81	-18,45	24,97	10	0,71	56,41	0,23	0,17	7,56	629,6	2,82	0,94
PTL - 04	Limestone	-5,34	-12,11	21,61	26,3	0,07	24,85	0,07	0,08	26,33	445,5	1,21	0,62
PTL - 03	Limestone	-4,49	-11,54	29,93	26,7	0,33	8,98	0,08	0,15	33,69	535,2	1,15	0,98
PTL - 02	Limestone	-4,49	-10,71	32,19	25,81	0,39	3,76	0,17	0,23	36,13	991	1,32	0,81
PTL - 01	Limestone	-4,44	-12,33	30,39	27,59	0,64	4,049	0,118	0,18	36,82	1064,4	0,85	0,58

6. DISCUSSION

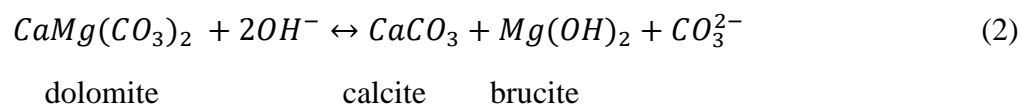
6.1 Thermal effects of the sills on host rocks

Thermal effects of igneous sills in the carbonate rocks can be observed from the identification of mineral paragenesis in petrography and XRD analyses. The occurrence of generalized calcite instead of dolomite (more characteristic of the Irati Formation rocks) can be explained through the dedolomitization process generated by the thermal irradiation of the magmatic intrusion on host rocks (Faust, 1949; Amaral, 1975). However, this dissolution appears partially and incongruously, since it is possible frequently see the interpenetrated phases of calcite and dolomite (Amaral, 1975) (Fig. 5C).

The paragenesis that occurs in the thermal halo is discussed in the literature (Galushkin, 1997; Anjos and Guimarães, 2008; Santos *et al.*, 2009), explaining the differences above and below the sill through the transport of hydrothermal heat. Indicating higher temperatures, the association pyroxene + calcite + serpentine + smectite normally appears only in the host rocks above the intrusion, which would be the result of the confinement that the emplacement produces, keeping the hydrothermal fluids below. In the case of PTL rocks, the occurrence of pyroxene below the intrusion of 2 meters can be explained by the less thick intrusions below, also acting as a sealant. As the distance from the sill increases, the lower temperatures will form associations of calcite + talc + serpentine + smectite. The products of these reactions depend on the amount of available SiO₂, which for serpentine crystallization is required in smaller quantities than for talc, as exemplified in the Equation (1) proposed by Anjos and Guimarães (2008):



The occurrence of brucite (Fig. 8), a magnesium hydroxide, below the sill would be a result of the retrometamorphism caused by fluid confinement. In these circumstances, the reaction of the dolomite with the thermal fluids generates calcite + brucite as a product (Min and Mingshu, 1993), as shown in the Equation (2):



Based on the paragenesis and index minerals found, three zones of influence by the intrusion contact were defined for PTL columnar section: brucite zone, serpentine zone and pyroxene zone (Fig. 3).

According to Souza *et al.* (2008), the extent of the thermal effect of the sill will depend not only on the thickness of the intrusive body, but also on other factors such as the

intrusion temperature and the thermal conductivity of the host rocks. However, these variables will not cause as much a difference in the expected thermal range of one to two times the thickness of the emplacement (Galushkin, 1997; Santos *et al.*, 2009), indicating that minerals such as talc and serpentine, also found at more distant intervals, may be the results of the thermal halo of an igneous body that is not on exposed rocks, as the example verified 5km away from the quarry through the CPRM well.

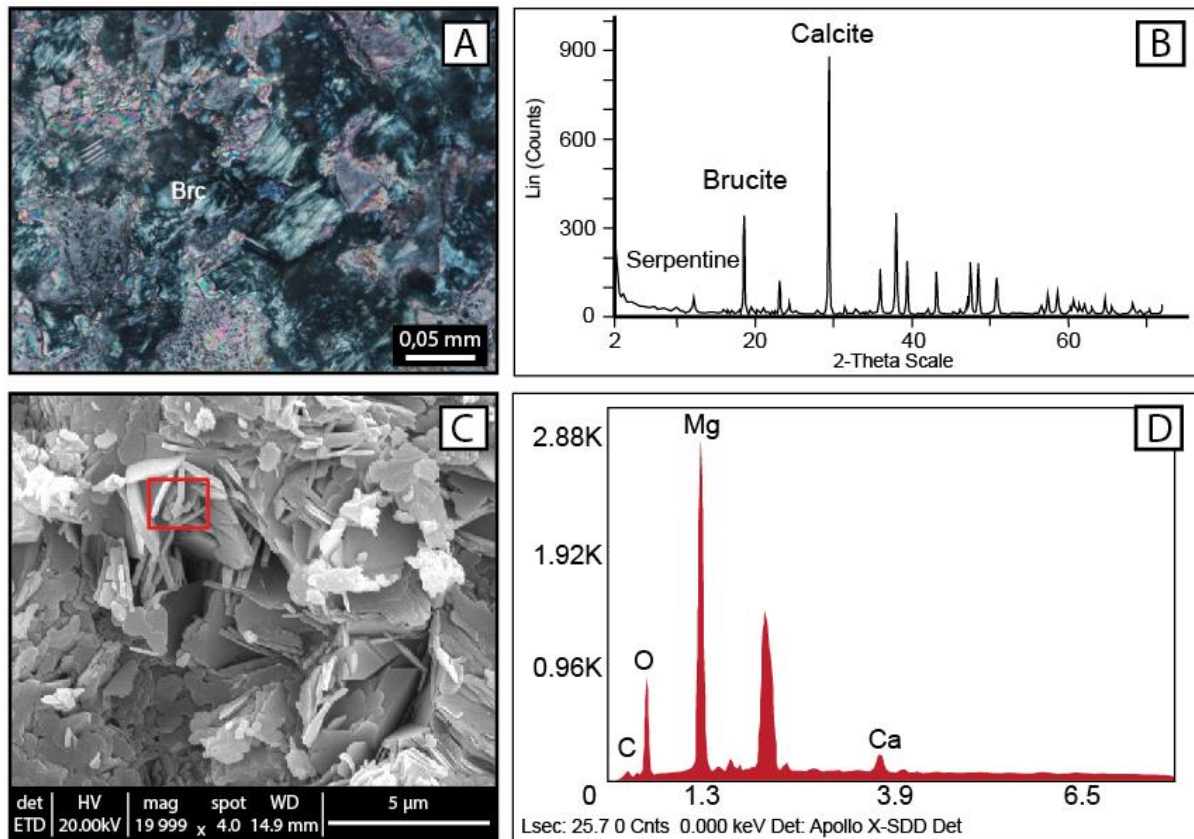


Figure 8 - Brucite in PTL quarry: thin section (A), XRD (B) and SEM-EDS (C and D).

6.2 Stable isotope validation

Although carbonates appear to be able to preserve their primary signatures, it is common for post-deposition changes to decrease carbon and oxygen delta values (Hudson, 1977; Brand and Veizer, 1981; Kah *et al.*, 1999; Melezhik and Fallick, 2003; Khabarov and Izokh, 2014). Thus, for it to be valid in chemostratigraphic studies and paleoenvironmental and climatic interpretations, it is essential that the isotopic data of the carbonate rocks be

evaluated in order to verify whether their compositions are primary or not. Likewise, it is important to mention that most of the samples collected in this study are not pure carbonates as they have considerable values for SiO₂ and smectite. Even though the best samples for stable isotope carbonates are considered those that have no recrystallization and very low concentrations of clay minerals, the probabilities of these conditions are extremely small, as has been pointed out in the literature (Kaufman and Knoll, 1995; Knoll *et al.*, 1995).

It is frequent the interactions of carbonates with meteoric or internal fluids to affect isotopic signatures, and in these cases, normally $\delta^{18}\text{O}$ is more sensitive as an indicator of diagenesis. Since these fluids are generally abundant in oxygen, as the evolution of these processes occurs, the isotopic signatures of oxygen tend to present progressively higher temperatures, instead the depositional conditions. On the other hand, since pore fluids typical have low carbon content and the temperature causes little influence on the isotopic fractionation between ^{13}C and ^{12}C , carbon isotopic signatures usually present values closer to the primary ones in carbonates (Takaki and Rodrigues, 1984; Warren, 2000; Khabarov and Izokh, 2014).

Kaufman and Knoll (1995), Pandit *et al.* (2003), Khabarov and Izokh (2014) consider that even affected by post-depositional processes, carbonates that show $\delta^{18}\text{O}$ values lower than -5‰ have some degree of alteration, but present little change in isotopic composition. Otherwise, carbonates with values below -10‰ are greatly altered and can not be considered. Khabarov and Izokh (2014) further emphasize that the best way to diagnose the effects of post-depositional processes on $\delta^{13}\text{C}$ would be the correlation with $\delta^{18}\text{O}$. A concordant decrease between both values indicates late diagenesis and low grade metamorphism due to the devolatilization reactions. The isotopic composition of carbon in carbonates can be altered by the entry of fluids during recrystallization or by decarbonation (Kaufman and Knoll, 1995). All the samples of this study without thermal influence have $\delta^{18}\text{O}$ values higher than -10‰, diversifying from the rocks influenced by the sill, which only three samples present values

within the range considered. As regards covariance, it is possible to see a negative correlation between the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values as the samples are closer to the intrusion, converging with the observations of metamorphic alterations identified in the mineralogy (Fig. 7 and Fig. 9).

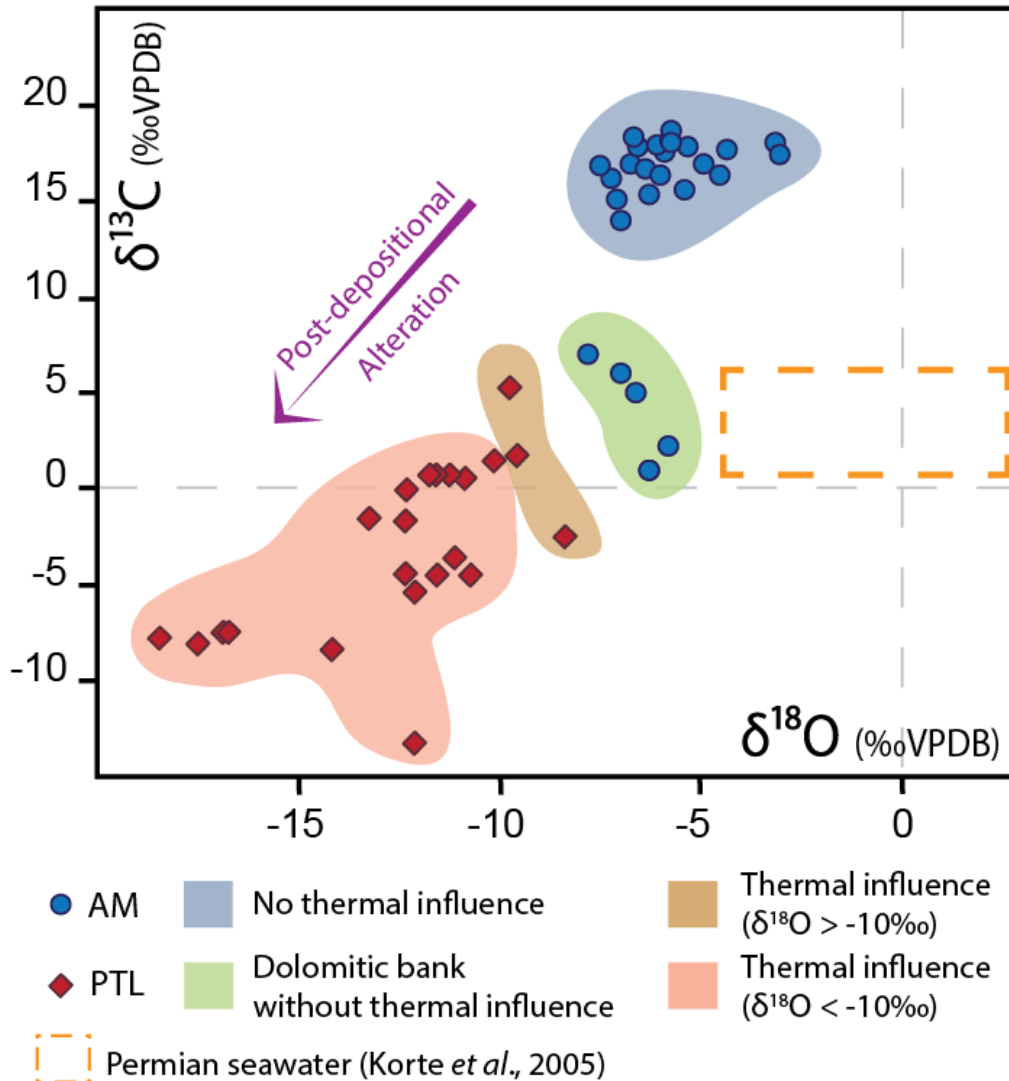


Figure 9 - Carbon and oxygen isotopic composition cross-plot for Irati Formation carbonate rocks. The trend of post-depositional alteration and the field indicated by Korte *et al.* (2005) for Permian seawater are highlighted.

Also, to evaluate the meteoric diagenesis and the dolomitization in the carbon signatures of the carbonates, the analysis of the concentrations of elements like Sr, Mn, Fe, Ca and Mg can serve as important tools. The Mn/Sr and Fe/Sr ratios together can be considered some of the most reliable indicators to determine the degree of post-depositional change

since, under the influence of meteoric water, Sr is expelled from the marine carbonates while Mn is incorporated. Kaufman and Knoll (1995) suggest that, for both dolomite and limestone, Mn/Sr values < 10 usually retain the primary approximate signatures of $\delta^{13}\text{C}$, as well as Fe/Sr values < 40 . However, what is observed in the analysed rocks without the igneous influence are values < 10 for the Mn/Sr ratio only up to approximately half of the stratigraphic column, while for the thermal influenced rocks all samples have values < 10 . Regarding the Fe/Sr ratio, practically all samples are within parameter (< 40), except for three.

As usually post-depositional effects will cause depleted $\delta^{13}\text{C}$ values and Mn enrichment relative to Sr (Melezhik *et al.*, 2001; Pandit *et al.*, 2003), a inverse correlation between Mn/Sr and $\delta^{13}\text{C}$ is expected for altered rocks, which is not verified in any of the local sections (Fig. 10A). At the same time, a metamorphic dolomitization could be evaluated by a positive correlation between the Mn/Sr and Mg/Ca ratios, which curiously only occurs in samples with no thermal influence that are within the Mn/Sr parameter (Fig. 10B). Moreover, the positive correlation between Mg/Ca with $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ indicates a good preservation of the isotopic signatures (Fig. 10C and 10D), which can be observed in the rocks without thermal influence (Azmy *et al.*, 2001; Pandit *et al.*, 2003).

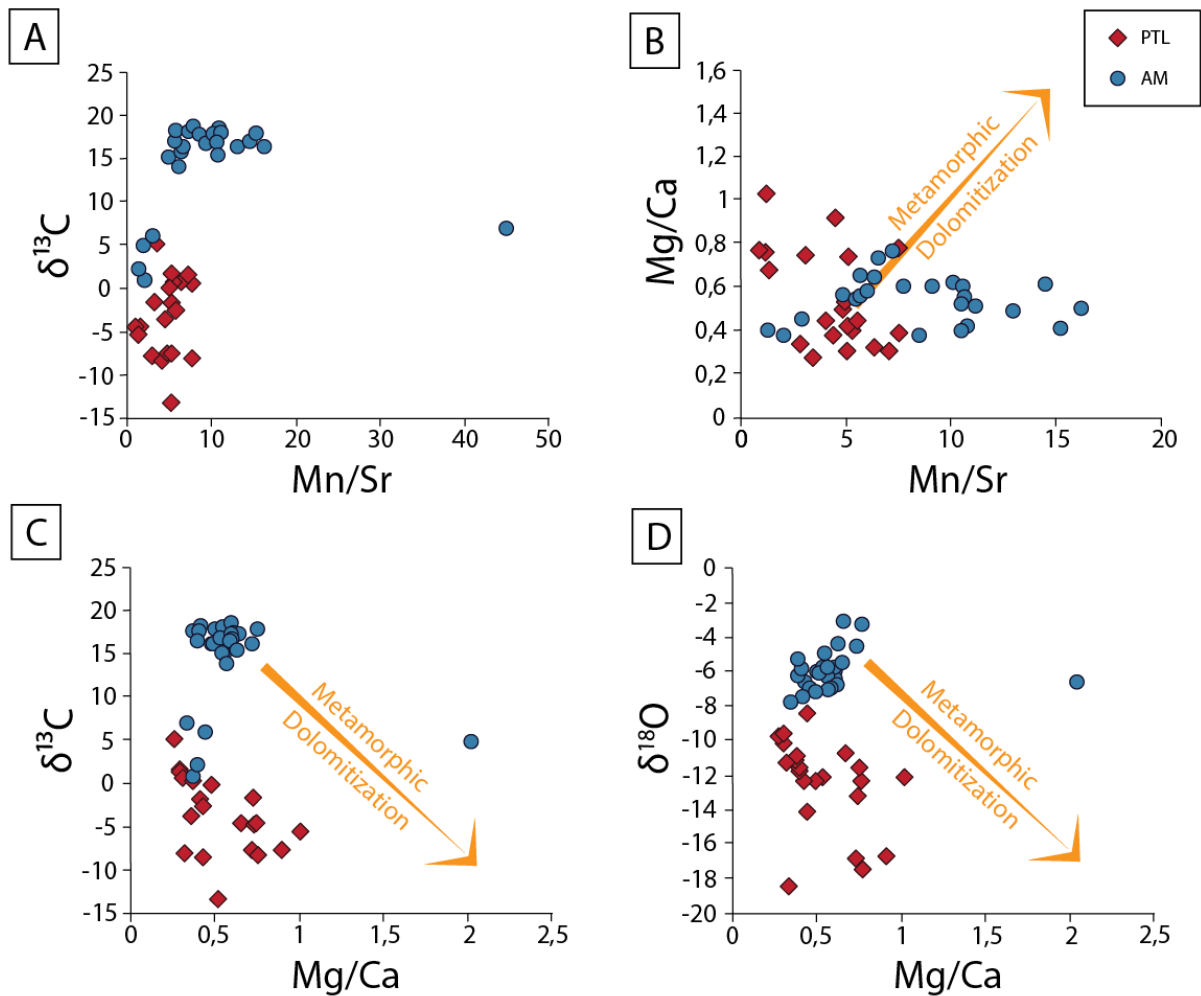


Figure 10 - (A) Mn/Sr and $\delta^{13}\text{C}$ cross-plot. Only half of the samples without thermal influence show $\text{Mn/Sr} < 10$; (B) Mg/Ca and Mn/Sr cross-plot; (C) and (D) Mg/Ca and isotopic data cross-plots. The inverse correlation indicates metamorphic dolomitization in the PTL samples, unlike AM samples that do not show this trend.

6.3 Stable isotope interpretation

Signatures of carbon and oxygen isotopes are often used as good paleoenvironmental and paleoclimatic indicators, although there are different post-depositional factors that may influence the change of their values as mentioned (section 6.2). In figure 9, the dashed line shows the region defined by Korte *et al.* (2005) for Permian seawater (+0.9 to +6‰ to $\delta^{13}\text{C}$ and -4.5 to + 2.6‰ to $\delta^{18}\text{O}$), where none of the analysed samples is located. The values presented for the rocks with thermal influence are commonly found in lacustrine carbonates,

however, due to the hydrothermal alteration caused by the intrusions and verified in the geochemical data, they should not be considered for paleoenvironmental interpretations.

If we consider that through the geochemical correlation parameters discussed above, at least most of the samples of the locality without influence of magmatic intrusions have little degree of isotopic ratio change, we see that the extremely positive values ($> +10\text{‰}$) for $\delta^{13}\text{C}$ observed in these samples are unusual for both typical marine and lacustrine carbonates. These values are related to high burial rates of organic matter (above 5% TOC - total organic carbon), reflecting an increase in phytoplankton productivity or preservation under anoxia (Pandit *et al.*, 2003; Vieira *et al.*, 2007). Other factors possibly responsible for these values may be intense evaporations in arid climates and high salinity of waters (Li *et al.*, 2013). Iyer *et al.* (1995) commented that a highly stratified water column would result in an isotopically depleted accumulation of carbon in the deep ocean, while in shallow waters it would be progressively enriched in $\delta^{13}\text{C}$. This together with a strong evaporation could explain the extremely positive signatures, without the necessity of a deep burial. Paula-Santos *et al.* (2017) argue that a restricted epicontinental environment would enable an anoxic water column, stratified with organic matter overflow and high local evaporation, being ideal to present such values in $\delta^{13}\text{C}$ and agreeing with the restricted sea environment often related to the Irati Formation (Hachiro, 1996; Araújo, 2001; Milani *et al.*, 2007a; Ricardi-Branco *et al.*, 2008; Souza, 2012).

7. CONCLUSIONS

The stratigraphic column where the rocks are influenced by the emplacement intrusion presents thermal alterations in the lithologic features, allowing the verification of three metamorphic zones: brucite, serpentine and pyroxene. Their $\delta^{13}\text{C}$ isotopic data vary from -13,22‰ below the sill until +5,18‰ on the top, and for $\delta^{18}\text{O}$ vary from -18,45‰ to -8,38‰,

and the cross-plot among them shown a linear correlation and a negative shift compared with the no influenced rocks, indicating significant post-depositional alteration.

The rocks without thermal influence present $\delta^{18}\text{O}$ values between -3.0‰ and -7.78‰ and $\delta^{13}\text{C}$ values from +14.0‰ to +18.69‰, only diversifying in the dolomitic bank, where the values are around +1‰ and +6‰. The cross-plot of the isotopic data do not shown a negative trend typical of post-depositional alteration. Also, all the cross-plotting involving the isotopic data and the Mn/Sr, Fe/Sr and Mg/Ca ratios are consistent with well-preserved geochemical signatures, but when concerning the Mn/Sr ratio separated, only half of the samples analysed are within the parameter (<10).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge CNPq (National Council for Scientific and Technological Development, Brazil) for the grant that supported the project financially. This paper is part of the master's dissertation of the first author.

REFERENCES

- Alferes, C.L.F., Rodrigues, R., Pereira, E., 2011. Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, na área de São Mateus do Sul (PR), Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, Ouro Preto, **25**(1) 47-54. <http://dx.doi.org/10.21715/gb.v25i1.331>
- Almeida, F.F.M., 1986. Distribuição regional e relações tectônicas do magmatismo pós-paleozoico no Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*. **16**, 325-349.
- 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. PhD thesis. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, São Paulo, 81p. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9001.v2i0p03-81>
- Amaral, S.E., 1975. Sobre os dolomitos e o processo da dedolomitização na Formação Irati (Permiano) do Estado de São Paulo. *Boletim do Instituto de Geociências*, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, **6**, 21-23. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-8978.v6i0p21-32>
- Anjos, C.W.D.; Guimarães, E.M., 2008. Metamorfismo de contato nas rochas da Formação Irati (Permiano), norte da Bacia do Paraná. *Brazilian Journal of Geology*, **38**(4), 629-641. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2008384629641>
- Azmy, K., Veizer, J., Misi, A., Oliveira, T.F., Sanches, A.L., Dardenne, M.A., 2001. Dolomitization and isotope stratigraphy of the Vazante Formation, São Francisco Basin, Brazil. *Precambrian Research*, **112**, 303-329. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(01\)00194-2](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(01)00194-2)
- Barbosa, O., Gomes, F.A., 1958. Pesquisa de Petróleo na Bacia do Rio Corumbataí, Estado de São Paulo. *Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia*, Departamento Nacional de Produção Mineral, 171.
- Brand, U., Veizer, J., 1981. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system; 2, Stable isotopes. *Journal of Sedimentary Petrology*, 51(3), 987-997. <https://doi.org/10.1306/212F7DF6-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Ernesto, M., Raposo, M.I.B., Marques, L.S., Renne, P.R., Diogo, L.A., and 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**, 321-340. [https://doi.org/10.1016/S0264-3707\(99\)00013-7](https://doi.org/10.1016/S0264-3707(99)00013-7)
- Faust, G.T., 1949. Dedolomitization, and its relation to a possible derivation of a magnesium-rich hydrothermal solution. U.S. Geological Survey. Washington, D.C.

- Galushkin, Y.I., 1997. Thermal effects of igneous intrusions on maturity of organic matter: A possible mechanism of intrusion. *Organic Geochemistry*, **26**, 11-12. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00030-2](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00030-2)
- Hachiro, J. 1991. Litotipos, associações faciológicas e sistemas deposicionais da Formação Irati no Estado de São Paulo. Master's dissertation. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 175p. <https://doi.org/10.11606/D.44.1991.tde-17012013-115114>
- Hachiro, J. 1996. O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. PhD thesis. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 196p. <https://doi.org/10.11606/T.44.1997.tde-11032013-164814>
- Hudson, J.D., 1977. Stable isotopes and limestone lithification. *Journal of Geological Society*, **133**(6), 637-660. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.133.6.0637>
- 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. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(94\)00082-3](https://doi.org/10.1016/0301-9268(94)00082-3)
- Kah, L.C., Sherman, A.G., Narbonne, G.M., Knoll, A.H., Kaufman, A.J., 1999. $\delta^{13}\text{C}$ stratigraphy of the Proterozoic Bylon Supergroup, Baffin Island, Canada: implications for regional lithostratigraphic correlations. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **36**(6), 313-332. <https://doi.org/10.1139/e98-100>
- Kaufman, A. J.; Knoll, A. H., 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research*, **73**(1), 27-49. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(94\)00070-8](https://doi.org/10.1016/0301-9268(94)00070-8)
- 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*, **55**, 629-648. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2014.05.008>
- Korte, C., Kozur, H.W., Veizer, J., 2005. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of Triassic brachiopods and carbonate rocks as proxies for coeval seawater and palaeotemperature. *Palaeogeography*,

Palaeoclimatology, Palaeoecology, **226**, 287-306.

<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.05.018>

Lages, L. C. 2004. A Formação Irati (Grupo Passa Dois, Permiano, Bacia do Paraná) no furo de sondagem FP-01-PR (Sapopema, PR). Master's dissertation. Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 117p. <http://hdl.handle.net/11449/92859>

Lavina, E., Barberena, D.A., Azevedo, S.A., 1991. Tempestades de inverno e altas taxas de mortalidade de répteis Mesossauros. Um exemplo a partir do afloramento Passo São Borja, RS. *Pesquisas em Geociências*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **1**, 64–70. <https://doi.org/10.22456/1807-9806.21367>

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 calcrite and lacustrine carbonates in Southeast and Northwest China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **385**, 171-189. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.03.011>

Maraschin, A. J.; Ramos, A.S., 2015. Breve abordagem histórica sobre o potencial energético dos folhelhos da formação Irati (Bacia do Paraná) no Estado do Rio Grande do Sul. *Boletim Geográfico do Rio Grande do Sul*, Porto Alegre, **25**, 174-183.

Matos, S.A., Pretto, F.A., Simões, M.G., 2013. Tafonomia dos *pygocephalomorpha* (crustacea, peracarida, malacostraca), Permiano, Bacia do Paraná, Brasil, e seu significado paleoambiental. *Revista Brasileira de Paleontologia*, **16**(1), 97-114. <https://doi.org/10.4072/rbp.2013.1.08>

Melchiorre, E.B., Sickman, J.O., Talyn, B.C., Noblet, J., 2018. Isotope stratigraphy: Insights on paleoclimate and formation of nitrate deposits in the Atacama Desert, Chile. *Journal of Arid Environments*, **148**, 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2017.09.013>

- Melezhik, V.A., Fallick, A.E., 2003. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ variations in primary and secondary carbonate phases: several contrasting examples from Palaeoproterozoic ^{13}C -rich metamorphosed dolostones. *Chemical Geology*, 201, 213-228. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.07.003>
- Melezhik, V.A., Gorokhov, I.M., Kuznetsov, A.B., Fallick, A.E., 2001. Chemostratigraphy of Neoproterozoic carbonates: implications for 'blind dating'. *Terra Nova*, **13**(1), 1-11. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.2001.00318.x>
- Mendes, J.C., 1984. Sobre os paleoambientes deposicionais do Grupo Passa Dois. *Revista do Instituto Geológico, São Paulo*, **5**(1/2), 15-25. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-929X.19840003>
- Milani, E.J., 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozoica do Gondwana sul-ocidental. PhD thesis. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 255p.
- Milani, E.J.; Melo, J.H.G.; Souza, P.A.; Fernandes, L.A.; França, A.B., 2007a. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, **15**, 265-287.
- Milani, E.J.; Ramos, V.A., 1998. Orogenias paleozoicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, **28**(4), 473-484
- Min, D., Mingshu, T., 1993. Mechanism of dedolomitization and expansion of dolomitic rocks. *Cement and Concrete Research*, **23**, 1397-1408. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90077-M](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90077-M)
- O'Dogherty, L., Aguado, R., Baumgartner, P.O., Bill, M., Gorican, S., Sandoval, J., Sequeiros, L., 2018. Carbon-isotope stratigraphy and pelagic biofacies of the Middle-Upper Jurassic transition in the Tethys-Central Atlantic connection. *Palaeogeography*,

Palaeoclimatology, Palaeoecology, **507**, 129-144.

<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2018.07.006>

Oliveira, A.F., 2012. Paleotemperaturas e paleofluidos da Formação Irati na borda Leste da Bacia do Paraná: implicações para a geração e migração de hidrocarbonetos. Master's dissertation. Programa de Pós-graduação em Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 115p. <https://doi.org/10.11606/D.44.2012.tde-07032013-141844>

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*, **6**(3), 513-522. [https://doi.org/10.1016/S1342-937X\(05\)71002-9](https://doi.org/10.1016/S1342-937X(05)71002-9)

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**, 280-305. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2016.10.012>

Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., Mantovani, M.S.M., 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin Volcanology*, **55**, 119-139. <https://doi.org/10.1007/BF00301125>

Perinotto, J.A.J., Etchebehere, M.L.D.C., Simões, 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)*, **27**(4), 469-491. <http://hdl.handle.net/11449/70763>

Petri, S.; Coimbra, A. M., 1982. Estruturas sedimentares das Formações Irati e Estrada Nova (Permiano) e sua contribuição para elucidação dos seus paleoambientes geradores, Brasil. Congresso Latino Americano de Geologia, Buenos Aires, **2**.

- Ricardi-Branco, F., Caires, E.T., Silva, A.M., 2008. Levantamento de ocorrências fósseis nas pedreiras de calcário do Subgrupo Irati no estado de São Paulo, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, **31**(1), 78-86.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2008.12.002>
- Schneider, R.L., Mühlmann, H., Tommasi, E., Medeiros, R.A., Daemon, R.F., Nogueira, A.A., 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia. Porto Alegre, RS. Sociedade Brasileira de Geologia, **1**, 41–65.
- 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*, **38**(2), 138-148. <http://hdl.handle.net/11422/4171>
- Souza, M. C., 2012. Litofácies, geoquímica inorgânica e quimioestratigrafia das rochas carbonáticas do Membro Assistência da Formação Irati - Permiano da Bacia do Paraná. Master's dissertation, Pós-Graduação em Geologia Exploratória, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná. 231p. <http://hdl.handle.net/1884/27984>
- Takaki, T., Rodrigues, R., 1984. Isótopos estáveis do carbono e oxigênio dos calcários como indicadores paleo-ambientais — Bacia de Campos, Santos e Espírito Santo. XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro, 4750-4762.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2007.02.003>
- Warren, J., 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews*, **52**, 1-81. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00022-2](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00022-2)

- Wendler, I., 2013. A critical evaluation of carbon isotope stratigraphy and biostratigraphic implications for Late Cretaceous global correlation. *Earth-Science Reviews*, **126**, 116-146. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.08.003>
- White, I.C., 1908. Relatório sobre as "Coalmeasures" e Rochas Associadas do Sul do Brasil. *In: Relatório Final da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil*. Rio de Janeiro. Imprensa Nacional. 300p.
- Xavier, P.L.A, Silva, A.F., Soares, M.B., Horn, B.L.D., Schultz, C.L., 2018. Sequence stratigraphy control on fossil occurrence and concentration in the epeiric mixed carbonate-siliciclastic ramp of the Early Permian Irati Formation of southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **88**, 157–178. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2018.08.014>

8. CONCLUSÕES GERAIS

Com base nas análises realizadas nas rochas carbonáticas da Formação Irati foi possível verificar que as rochas do perfil colunar influenciado pelas soleiras magmáticas apresentam alterações termais no que diz respeito as características petrográficas, possibilitando a identificação de três zonas metamórficas: brucita, serpentina e piroxênio.

As razões isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ com influência termal variam entre $-13,22\text{‰}$ abaixo da soleira até $+5,18\text{‰}$ no topo do perfil, e entre $-18,45\text{‰}$ e $-8,38\text{‰}$ para as razões de $\delta^{18}\text{O}$. O gráfico entre as assinaturas isotópicas mostram uma correlação linear de tendência negativa, indicando significativas alterações pós-deposicionais. Os valores das razões isotópicas sem influência termal são entre $-3,0\text{‰}$ e $-7,78\text{‰}$ para $\delta^{18}\text{O}$ e entre $+14,0\text{‰}$ e $+18,69\text{‰}$ para $\delta^{13}\text{C}$, diversificando apenas no banco dolomítico, onde os valores de $\delta^{13}\text{C}$ se encontram entre $+1\text{‰}$ e $+6\text{‰}$. As assinaturas deste perfil não apresentam tendência negativa ou correlação linear típica de alterações pós-deposicionais. Além disso, o cruzamento dos dados isotópicos com os padrões geoquímicos Mn/Sr , Fe/Sr e Mg/Ca apresentarem resultados consistentes com assinaturas bem preservadas, apenas divergindo quando analisado o Mn/Sr isolado, onde apenas metade das amostras apresentaram-se dentro do padrão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALFERES, C.L.F., RODRIGUES, R., PEREIRA, E., 2011. Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, na área de São Mateus do Sul (PR), Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, Ouro Preto, 25(1) 47-54.
- 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. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, São Paulo, 81p.
- AMARAL, S.E., 1975. Sobre os dolomitos e o processo da dedolomitização na Formação Irati (Permiano) do Estado de São Paulo. *Boletim do Instituto de Geociências*, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 6, 21-23.
- ANJOS, C.W.D., 2008. Fatores condicionantes na gênese dos argilominerais dos folhelhos negros e pelitos associados da Formação Irati no Norte da Bacia do Paraná. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 124p.
- 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*, 38(4), 629-641.
- BROWN, G., BRINDLEY, G.W., 1980. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. *In*: Brown, G., Brindley, G.W. (Eds). *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineral Society of London*, 5, 305-359.
- CALÇA, C.P., 2008. Microbiota fóssil em sílex da Formação Assistência (Subgrupo Irati, Permiano, Bacia do Paraná) no Estado de São Paulo. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geologia Sedimentar, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 82p.
- CRAIG, H., 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 3, 53-92.
- CIOCCARI, G.M., 2018. Interpretação geoquímica e modelagem térmica na geração atípica de hidrocarbonetos - um exemplo na Formação Irati, Bacia do Paraná. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 198p.

- 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*, 85, 41-44.
- DU TOIT, A.L., 1927. A geological comparison of South America with South Africa, with a palaeontological contribution by F.R. Cowper-Reed. Carnegie Institution, Washington, Publication 381.
- DUNKLEY-JONES, T., RIDGWELL, A., LUNT, J., MASLIN, M.A., SCHMIDT, D.N., VALDES, P.J., 2010. A Palaeogene perspective on climate sensitivity and methane hydrate instability. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 368, 2395-2415.
- EMILIANI, C., 1955. Pleistocene temperatures. *Journal of Geology*, 63, 538–578.
- 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.
- FAURE, G., MENSING, T. M. 2005. Isotopes: principles and applications - 3rd edition. Estados Unidos da América. Editora Wiley. 897p, 704-708.
- HACHIRO, J. 1991. Litotipos, associações faciológicas e sistemas deposicionais da Formação Irati no Estado de São Paulo. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 175p.
- HACHIRO, J. 1996. O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. Tese de doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 196p.
- 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*, 55, 629-648.
- KUNRATH, R.F., 2016. Químioestratigrafia dos carbonatos da Formação Irati no Leste do Estado de São Paulo, Bacia do Paraná. Monografia de conclusão de curso. Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 62p.
- 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, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 117p

- LAVINA, E., BARBERENA, D.A., AZEVEDO, S.A., 1991. Tempestades de inverno e altas taxas de mortalidade de répteis Mesossauros. Um exemplo a partir do afloramento Passo São Borja. RS. *Pesquisas em Geociências*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1, 64–70.
- LENG, M. J., 2006. Isotopes in Palaeoenvironmental Research. Países Baixos. Editora Springer. 10, 307p, 147-177.
- LENG, M.J., MARSHALL, J.D., 2004. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. *Quaternary Science Reviews*, 23, 811-831.
- LISBOA, A.C., 2006. Caracterização geoquímica orgânica dos folhelhos neo-permianos da Formação Irati - Borda Leste da Bacia do Paraná, São Paulo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 153p.
- 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, M. C., 2013. Metodologias isotópicas Sr^{87}/Sr^{86} , $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ em estudos geológicos e arqueológicos. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 265p.
- MACHADO, F.B., NARDY, A.J.R., OLIVEIRA, M.A.F., 2007. Geologia e aspectos petrológicos das rochas intrusivas e efusivas mesozoicas de parte da borda leste da Bacia do Paraná no estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, 31(1), 64-80.
- MARASCHIN, A. J.; RAMOS, A.S., 2015. Breve abordagem histórica sobre o potencial energético dos folhelhos da formação Irati (Bacia do Paraná) no Estado do Rio Grande do Sul. *Boletim Geográfico do Rio Grande do Sul*, Porto Alegre, 25, 174-183.
- MCKINNEY, C.R., MCCREA, J.M., EPSTEIN, S., ALLEN, H.A. and UREY, H.C., 1950. Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. *Review of Scientific Instruments* 21, 724-730.
- MELCHIORRE, E.B., SICKMAN, J.O., TALYN, B.C., NOBLET, J., 2018. Isotope stratigraphy: Insights on paleoclimate and formation of nitrate deposits in the Atacama Desert, Chile. *Journal of Arid Environments*, 148, 45-53.

- MENDES, J.C., 1984. Sobre os paleoambientes deposicionais do Grupo Passa Dois. *Revista do Instituto Geológico*, São Paulo, 5(1/2), 15-25.
- MILANI, E.J., KINOSHITA, E. M., ARAÚJO, L. M., CUNHA, P. R. C., 1990. Bacia do Paraná: Possibilidades Petrolíferas da Calha Central. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 4(1), 21-34.
- MILANI, E.J., 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozoica do Gondwana sul-ocidental. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 255p.
- MILANI, E.J.; MELO, J.H.G.; SOUZA, P.A.; FERNANDES, L.A.; FRANÇA, A.B., 2007a. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15, 265-287.
- MILANI, E.J.; RAMOS, V.A., 1998. Orogenias paleozoicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 28(4), 473-484
- MORSE, J.W., 2003. Formation and Diagenesis of Carbonate Sediments. *Treatise On Geochemistry*, 7, 67-85.
- O'DOGHERTY, L., AGUADO, R., BAUMGARTNER, P.O., BILL, M., GORICAN, S., SANDOVAL, J., SEQUEIROS, L., 2018. Carbon-isotope stratigraphy and pelagic biofacies of the Middle-Upper Jurassic transition in the Tethys-Central Atlantic connection. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 507, 129-144.
- O'LEARY, M. H., 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry*, 20(4), 553-567, 1981.
- OLIVEIRA, A.F., 2012. Paleotemperaturas e paleofluidos da Formação Irati na borda Leste da Bacia do Paraná: implicações para a geração e migração de hidrocarbonetos. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 115p.
- PADULA, V.T., 1968. Estudos geológicos da Formação Irati - Sul do Brasil. *Boletim Técnico da Petrobras*, 11, 407-430
- PARK, R., EPSTEIN, S. (1960) Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 21, 110-126.
- PETRI, S.; COIMBRA, A. M., 1982. Estruturas sedimentares das Formações Irati e Estrada Nova (Permiano) e sua contribuição para elucidação dos seus

paleoambientes geradores, Brasil. Congreso Latinoamericano de Geologia, Buenos Aires, 2.

POMEROL, C., LAGABRIELLE, Y., RENARD, M., GUILLOT, S., 2013. Princípios de Geologia: técnicas, modelos e teorias - 14ª edição. Editora Bookman. 1017p, 107-124.

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*, 8(2), 221-230.

RICARDI-BRANCO, F., CAIRES, E.T., SILVA, A.M., 2008. Levantamento de ocorrências fósseis nas pedreiras de calcário do Subgrupo Irati no estado de São Paulo, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 31(1), 78-86.

SALTZMAN, M.R., THOMAS, E. 2012. Chapter 11 - Carbon isotope stratigraphy. In: GRADSTEIN, F.M., OGG, J.G., SCHMITZ, M.D., OGG, G.M. (Eds.) *The Geological Time Scale 2012 - 1st edition*. Editora Elsevier. 1144p, 207-232.

SANFORD, R.M., LANGE, F.W., 1960. Basin-study approach to oil evaluation of Paraná miogeosyncline, south Brazil. *AAPG Bulletin*, 44(8), 1316-1370.

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.

SCHNEIDER, R.L., MÜHLMANN, H., TOMMASI, E., MEDEIROS, R.A., DAEMON, R.F., NOGUEIRA, A.A., 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia. Porto Alegre, RS. Sociedade Brasileira de Geologia, 1, 41-65.

SHARP, Z. D., 2006. Principles of Stable Isotope Geochemistry - 1st edition. Estados Unidos da América. Editora Prentice Hall. 360p.

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*, 38(2), 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.

- STUIVER, M., 1970. Oxygen and carbon isotope ratios of fresh-water carbonates as climatic indicators. *Journal of Geophysical Research*, 75, 5247-5257.
- TIWARI, M., SINGH, A.K., SINHA, D.K., 2015. Chapter 3 - Stable Isotopes: Tools for understanding past climatic conditions and their applications in Chemostratigraphy. In: RAMKUMAR, M. Chemostratigraphy: concepts, techniques, and applications - 1ª edição. Editora Elsevier, 538p, 65–92.
- UREY, H.C., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*. 562-581.
- WARREN, J., 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews*, 52, 1-81.
- WENDLER, I., 2013. A critical evaluation of carbon isotope stratigraphy and biostratigraphic implications for Late Cretaceous global correlation. *Earth-Science Reviews*, 126, 116-146.
- WEFER, G., BERGER, W.H., 1991. Isotope paleontology: growth and composition of extant calcareous species. *Marine Geology*, 100, 207-248.
- WHITE, W.M., 2013. Geochemistry - 1st edition. Estados Unidos da América. Editora Wiley-Blackwell. 660p, 363-392.
- WILDNER, W. 2004. Estratigrafia do magmatismo Serra Geral na Bacia do Paraná - Conceitos básicos e divisão faciológica. Anais da Reunião Aberta da Comissão Brasileira de Estratigrafia. Porto Alegre.p. 62-75.
- XAVIER, P.L.A, SILVA, A.F., SOARES, M.B., HORN, B.L.D., SCHULTZ, C.L., 2018. Sequence stratigraphy control on fossil occurrence and concentration in the epeiric mixed carbonate-siliciclastic ramp of the Early Permian Irati Formation of southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 88, 157–178
- YAMAMOTO, J.K., MONTANHEIRO, T.J., HACHIRO, J., 2004. Tripolo no Subgrupo Irati: a ocorrência de Ipeúna, Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, 34(1), 35-40.
- ZHENG, Y.F., 1999. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochemical Journal*, 33, 109-126.