



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

***FATORES CONDICIONANTES
NA GÊNESE DOS ARGILOMINERAIS DOS
FOLHELHOS NEGROS E PELITOS ASSOCIADOS
DA FORMAÇÃO IRATI NO NORTE
DA BACIA DO PARANÁ***

CAMILA WENSE DIAS DOS ANJOS

Tese de Doutorado - 087

BRASÍLIA - DF

2008



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

FATORES CONDICIONANTES
NA GÊNESE DOS ARGILOMINERAIS DOS
FOLHELHOS NEGROS E PELITOS ASSOCIADOS
DA FORMAÇÃO IRATI NO NORTE
DA BACIA DO PARANÁ

CAMILA WENSE DIAS DOS ANJOS

Tese de Doutorado - 087

ORIENTADORA : Dra. Edi Mendes Guimarães (Universidade de Brasília)

CO-ORIENTADOR : Dr. Alain Meunier (Université de Poitiers)

EXAMINADORES : Dr. Abderrazak El Albani (Université de Poitiers)

Dr. Carlos José de Alvarenga (Universidade de Brasília)

Dr. Roberto Ventura Santos (Universidade de Brasília)

BRASÍLIA – DF

2008

Resumo

A Formação Irati (Permiano) apresenta uma ampla distribuição na Bacia do Paraná, estendendo-se desde os estados de Goiás e Mato Grosso, ao norte, até o Rio Grande do Sul. Esta unidade encontra-se frequentemente intrudida por *sills* de diabásio, cujo calor altera a mineralogia inicial das rochas sedimentares. A geometria heterogênea da bacia na época de deposição propiciou o desenvolvimento de diferentes fácies sedimentares nessa unidade, favorecendo a deposição de rochas terrígenas ao sul da bacia e carbonáticas e evaporíticas ao norte. No norte da bacia, área de estudo desta tese, seis fácies sedimentares foram reconhecidas na Formação Irati: Fácies Carbonática Dolomítica, Fácies Pelítica Inferior, Fácies Carbonática Oolítica, Fácies Pelítica Superior, Fácies Estromatolítica e Fácies Carbonática Rosada. As quatro primeiras fácies ocorrem em toda borda norte da bacia, e as duas últimas aparecem somente na região de Alto Garças. A composição mineralógica dos pelitos dessa região, assim como as feições sedimentares, distinguem-se de seus equivalentes nas demais regiões da bacia. Os folhelhos negros e os níveis de argilito verde intercalados são anormalmente formados por Mg- e Fe-esmectitas, saponita e nontronita respectivamente, e destacam-se ainda pela baixa concentração de Al e álcalis. A saponita ocorre tanto nos folhelhos sem influência térmica de *sills* quanto nos folhelhos próximos a esses corpos ígneos, onde está associada aos minerais metamórficos: talco, serpentina, piroxênio e plagioclásio. Os cristais metamórficos são diferenciados dos componentes sedimentares a partir de suas feições texturais e quantidades relativas. Os folhelhos negros sem influência térmica de *sills* são formados predominantemente por saponita e quartzo, com contribuições de talco, nontronita e serpentina, e os argilitos verdes são formados por nontronita, lizardita e quartzo, com contribuições de saponita e talco. A formação dos argilominerais citados acima está relacionada com a alteração de minerais detríticos máficos (piroxênio, anfibólio, olivina), que podem ser provenientes ou de uma área proximal, nas vizinhanças da bacia, ou de fontes vulcânicas distais, cujos detritos foram depositados a partir da queda de cinzas na bacia. A atual configuração da área fonte ao norte da bacia não é coerente com a composição dos argilominerais (saponita, talco, lizardita, nontronite), e nem com os demais minerais detríticos (Cr-espínélio, anfibólio, piroxênio, cromita entre outros), que indicam uma fonte predominantemente máfica/ultramáfica. Um nível de argilito verde intercalado nos folhelhos negros, formado principalmente por nontronita e quartzo, apresenta quantidades anômalas de

zircão, monazita, apatita e cromita, além de altos teores de ETR e acentuada anomalia em Ce. Essas características indicam a contribuição de cinzas vulcânicas na formação desse argilito, que segundo sua composição geoquímica, possui afinidade com rochas vulcânicas andesíticas. Atividades vulcânicas permianas com uma composição intermediária a básica são reconhecidas no Grupo Mitu, na porção central dos Andes.

Résumé

La Formation Irati (Permien) présente une vaste distribution dans le Bassin du Paraná, depuis les états de Goiás et de Mato Grosso, au nord, jusqu'à le Rio Grande do Sul, au sud du Brésil. Cette unité fréquemment se trouve traversée par sills de diabase, dont la chaleur change la minéralogie initiale des roches sédimentaires. La géométrie hétérogène du bassin à l'époque de dépôt a rendu propice le développement de différentes faciès sédimentaires dans cette unité, favorisant le dépôt de roches terrigènes au sud du bassin et carbonatées et évaporitiques au nord. Au nord du bassin, où se trouve le secteur d'étude de cette thèse, six faciès sédimentaires ont été reconnues pour la Formation Irati: Faciès Carbonaté Dolomitique, Faciès Pélitique Inférieur, Faciès Carbonaté Oolitique, Faciès Pélitique Supérieur, Faciès Stromatolitique et Faciès Carbonaté Rosé. Les quatre premiers faciès sont reconnus dans tout le bord nord du bassin, et les deux derniers arrivent seulement dans la région de Alto Garças - MT. La composition minéralogique des pélites de cette région, ainsi que les caractéristiques sédimentaires, se distinguent de leurs équivalents dans les autres régions du bassin. Les *black shales* et les niveaux d'argillite verte intercalés sont composés anormalement de smectites-Mg et -Fe, saponite et nontronite respectivement. Elles se distinguent en outre par la basse concentration d'Al et des alcalis. Pour la caractérisation de la paragenèse sédimentaire de ces pelites, il faut premièrement identifier l'influence de la chaleur des *sills* sous ces roches. La saponite est encore présente dans le contact avec les corps ignés. Proche des *sills*, la formation de saponite s'accompagne de talc, serpentine, pyroxène et plagioclase. Les cristaux métamorphiques ont été différenciés des composantes sédimentaires à partir des caractéristiques texturales et quantités relatives. Les *black shales* sans influence thermique de *sills* sont formés majoritairement par de la saponite et du quartz, avec des petites quantités de talc, nontronite et serpentine. Les argillites vertes sont formées par de la nontronite, lizardite et quartz, avec des contributions de saponite et de talc. La formation des minéraux argileux mentionnés ci-dessus est rapportée à l'altération des minéraux détritiques mafiques (pyroxène, amphibole, olivine), qui peuvent provenir ou d'un secteur proximal, dans les voisinages du bassin, ou de sources volcaniques distantes dont les débris ont été déposés à partir de la chute de cendres dans le bassin. L'actuelle configuration du secteur source au nord du bassin n'est pas cohérente avec la composition des minéraux argileux des pelites (saponite, talc, lizardite, nontronite), ni avec les autres minéraux détritiques associés

(spinnelle, amphibole, pyroxène, chromite entre autres). Ces derniers indiquent une source composée principalement par des roches mafiques/ultramafiques. Un niveau d'argilite verte intercalée dans les *black shales* est formé principalement par de la nontronite et du quartz. Elle présente des quantités anormales de zircon, monazite, apatite et chromite, et de hautes teneurs en ETR. L'anomalie en Cérium est accentuée. Ces caractéristiques indiquent la contribution de cendres volcaniques dans la formation de cette argilite, qui selon sa composition géochimique possède une affinité avec des roches andésitiques. Des activités volcaniques permiennes avec une composition intermédiaire à basique sont reconnues dans le Groupe Mitu, dans la portion centrale de Andes.

Abstract

The Permian Irati Formation has an extensive distribution in the Paraná basin, and is frequently intruded by diabase sills. The heterogeneous geometry of the basin in the depositional time propitiated the development of different sedimentary facies in this unit and favored the deposition of terrigenous rocks in the south portion of the basin and carbonate and evaporitic rocks in the north portion. In the north area, six sedimentary facies were distinguished in the Irati Formation: Dolomitic Carbonate Facies, Lower Pelitic Facies, Oolitic Carbonate Facies, Upper Pelitic Facies, Stromatolitic Facies and Pink Carbonate Facies. The first four facies are recognized in all the north area of the basin, but the last two ones occur only next to Alto Garças city. The pelites of these facies have a distinct mineral composition when compared with other areas of the basin. The black shales and green claystones interbedded have low amounts of Al and alkalis and they are anomalously formed of saponite and nontronite respectively. Saponite occurs in rocks without sill thermal influence and also in the contact with intrusive rocks. Thus, it is necessary to identify the non-metamorphic assemblages from the metamorphic ones in order to research the geochemical signature of the sediment sources. Next to the sills, the crystals of saponite, talc, lizardite, pyroxene and plagioclase were formed. These metamorphic minerals can be distinguished from the sedimentary ones by their relative quantities and texture. The black shales without sill thermal influence are formed predominantly by saponite and quartz, with less amounts of talc, lizardite and nontronite. The interbedded green claystones are composed of nontronite, lizardite and quartz, and in lesser amounts of talc and saponite. The formation of the Mg- and Fe-rich clay minerals is related to the alteration of mafic minerals (pyroxene, amphibole, olivine), whose origin could be either a proximal source area or a distal contemporaneous active volcanos (ashes). The clay minerals components of the pelites (saponite, talc, lizardite and nontronite) as well as the detrital minerals associated (Cr-spinel, amphibole, pyroxene, chromite among others) indicate a source area with a predominant mafic/ultramafic composition. One level of green claystone formed by nontronite and quartz has anomalous amounts of euhedral zircon, monazite, apatite and chromite, as well as high amounts of REE. These features indicate an important volcanic ash contribution to this level. According to their geochemical composition, these volcanic ashes have an andesitic composition. Permian volcanic activities with intermediate to basic composition are recorded in the Mitu Group, Central Andes.

Agradecimentos

Agradeço o suporte proporcionado pelo CNPq – bolsa de doutorado no país e bolsa sanduíche no exterior. Ao DAAD (*Deutscher Akademischer Austauschdienst* - Alemanha) também sou grata, pelo estágio desenvolvido junto a esse órgão na TU-Berlin - *Palynological Laboratory of the Technical University, Berlin*. A realização desse estágio tornou-se possível através do apoio dos professores Detlef Walde (UnB) e B-D. Erdtmann (TU-Berlin), obrigada.

Nesses últimos 4 anos de doutorado, incluídos em 10 anos de aprendizado na UnB, muitas foram as pessoas que me orientaram e ajudaram em algum momento da pesquisa. Dessa forma, seria impossível citar nomes, então direi:

Obrigada aos funcionários e professores da UnB!!!!

Merci aux fonctionnaires, chercheurs et professeurs de l'équipe Hydrasa !!!!

Sou grata ao Abder, pelas fartas discussões que muito contribuíram na confecção dessa tese. Aos meus orientadores Edi e Alain: Merci de me guider vers les chemins de la recherche et aussi de la vie. Vocês estão sempre em meu coração.

Família e amigos: obrigada pelo apoio incondicional!!!!!!

Dedicado à Natália

Índice

Resumo	I
Résumé	III
Abstract	V
Agradecimentos	VI
Índice Geral	VII
Índice de Figuras	VII

Índice Geral

I - Introdução	1
Objetivos	2
Contexto Geológico da Formação Irati	3
II – Materiais e Métodos	7
III – Feições sedimentares da Formação Irati no norte da Bacia do Paraná	15
IV – Saponite-rich black shales and nontronite beds in the Permian Irati Formation. Origin and Thermal Metamorphism	32
V – Metamorfismo de contato nas rochas da Formação Irati (Permiano), norte da Bacia do Paraná.	75
VI – Discussão	100
Feições sedimentares da Formação Irati no norte da bacia.	100
Aspectos biogênicos.	101
Gênese dos Mg- e Fe- argilominerais.	102
Paragênese sedimentar e metamórfica nas rochas sedimentares do norte da bacia	107
VII – Conclusões	110
VIII – Referências Bibliográficas	111

Índice de Figuras e Tabelas

Capítulo I

Figura I.1 – Carta estratigráfica da Bacia do Paraná. (<i>Stratigraphic framework of the Paraná basin</i>). –	4
--	----------

Capítulo II

- Figura II.1** – Mapa de localização da área de estudo da tese (*Study area*). ————— 8
- Figura II.2** – Colunas estratigráficas da Formação Irati mostrando os principais litotipos e o posicionamento das amostras estudadas. (*Stratigraphic columns of the Irati Formation showing the main lithotypes and sample locations*). ————— 9
- Tabela II.1** – Localização e litotipos das amostras estudadas (*Localization and lithotypes of studied samples*). ————— 10

Capítulo III

- Figura III.1** – Fácies da Formação Irati no norte da bacia. (*Facies of the Irati Formation in the north of the basin*). ————— 17
- Figura III.2** – Fácies Carbonática Dolomítica em Alto Garças – MT (*Dolomitic Carbonate Facies in Alto Garças – MT*). ————— 18
- Figura III.3** – Foto de *Hummocky* na Fácies Carbonática Dolomítica (*Photo of Hummocky of the Dolomitic Carbonate Facies*). ————— 19
- Figura III.4** – Fácies Carbonática Dolomítica e Pelítica Inferior (*Dolomitic Carbonate Facies and the Lower Pelitic Facies*). ————— 19
- Figura III.5** – Fotomicrografia de calcarenito oolítico da Fácies Carbonática Oolítica (*Photomicrography of oolitic limestone of the Oolitic Carbonate Facies*). ————— 22
- Figura III.6** – Fácies Pelítica Superior (*Upper Pelitic Facies*). ————— 22
- Figura III.7** – Fácies Estromatolítica (*Stromatolitic Facies*). ————— 23
- Figura III.8** – Fácies Carbonática Rosada e Formação Corumbataí (*Pink Carbonate Facies and Corumbataí Formation*). ————— 25
- Figura III.9** – Superfície com gretas de contração na base da Formação Corumbataí (*Mud crack level at the base of Corumbataí Formation*). ————— 25
- Figura III.10** – Falha normal na Formação Irati (*Normal fault in the Irati Formation*). ————— 26
- Figura III.11** – Palinomorfos de folhelhos negros da Formação Irati (*Irati Formation palynomorphs*) 27
- Figura III.12** – Colunas estratigráficas mostrando níveis de folhelhos negros da Formação Irati analisados (*Stratigraphic columns showing the analysed black shale levels of the Irati Formation*). ————— 29
- Figura III.13** - Difractogramas de folhelhos negros da Formação Irati nas regiões de São Mateus do Sul – PR, Montividiu – GO e Alto Garças – MT (*XRD patterns of black shales in São Mateus do Sul – PR, Montividiu – GO and Alto Garças – MT*). ————— 30

Capítulo IV

Figure IV.1 - Geological settings of the study area with the location of the quarries and the borehole used in this study. —————	56
Figure IV.2 - Stratigraphic sections of the Irati Formation in the study area. —————	57
Figure IV.3 - Matrix texture of black shales and green claystones —————	58
Figure IV.4 -Morphology of some minerals, SEM images under secondary (SEI) and backscattered (BEIC) electron modes. —————	59
Figure IV.5 - XRD patterns of < 2µm oriented preparations in the air-dried state. Comparison of the crystallinity of the talc (A) and saponite (B) in enriched levels —————	60
Figure IV.6 - XRD patterns of < 2µm oriented preparations in the air-dried state. —————	61
Figure IV.7 - XRD patterns of < 2µm oriented preparations in the air-dried state. —————	62
Figure IV.8 - FTIR spectra of < 2µm fraction samples. —————	63
Figure IV.9 - Decomposition of the 59.5 - 63 °2θ Cu-Kα angular range of randomly oriented powder preparations. —————	64
Figure IV.10 - XRD patterns of oriented preparations from Ca- and K-saturated samples in the air dried state and in the ethylene glycol solvated states. —————	65
Figure IV.11 – Clay minerals morphology, SEM photographs in secondary electron mode. —————	66
Figure IV.12 - Projection of the chemical composition of the matrix clay fraction on the M ⁺ - 4Si - 3Mg diagram. —————	67
Figure IV.13 - The concentration of TiO ₂ (wt.%), P ₂ O ₅ (wt.%) and Cr (ppm) vs. Al ₂ O ₃ (wt.%) of the black shales and green claystones. —————	67
Figure IV.14 - CI-normalized REE patterns of black shales and green silt- and claystones without sill thermal influence. —————	68
Figure IV.15 - Geochemical classification (Winchester and Floyd, 1977) of the nontronite bed, POR-56, and others volcanic ash levels of the Paraná, Solimões and Karoo basins. —————	69
Figure IV.16 - Simplified map of southwestern Gondwana with the location of major intracratonic basins and Andean Volcanic zones. —————	70
Table IV.1 - Analyzed samples. —————	71
Table IV.2 - Clay and accessory minerals detected in the sedimentary rocks by means of XRD and SEM patterns. —————	72
Table IV.3 - Major and trace element (including REE) analyses of black shales and green silt- and claystones. —————	73

Capítulo V

- Figura V.1** - Mapa geológico e de localização da área de estudo (*Geological settings of the study área*). ————— **91**
- Figura V.2** - Fácies sedimentares e zonas metamórficas das três frentes de lavra da Pedreira SUCAL - GO (*Sedimentary facies and metamorphic zones of three quarry fronts of the Sucal quarry - GO*). ————— **92**
- Figura V.3** - Difractogramas de Raios-X das amostras da Frente de Lavra 1 e do folhelho fissil ostracoidal (*XRD patterns of Quarry Front 1 samples and the sample MP – 229*). — **93**
- Figura V.4** - Difractogramas de Raios-X das amostras das frentes de lavra II e III (*XRD patterns of samples from Quarry Front II and III*). ————— **94**
- Figura V.5** - Carapaça de ostracode do folhelho fissil preto (*Ostracode carapace of black shale*). — **95**
- Figura V.6** - Matriz do argilito com microcristais de piroxênio (*Claystone matrix with pyroxene microcrystals*). ————— **96**
- Figura V.7** - Projeções da composição química de filossilicatos no diagrama $M^{+}-4Si-3R^{2+}$ (*Projection of the chemical composition of phyllosilicates in the $M^{+}-4Si-3R^{2+}$ diagram*). ————— **96**
- Figura V.8** - Projeções da composição química de piroxênios no diagrama Wo-En-Fs (*Projection of the chemical composition of pyroxenes in the Wo-En-Fs diagram*). ————— **97**
- Tabela V.1** - Amostras tratadas neste trabalho (*Analyzed samples*). ————— **97**
- Tabela V.2** – Composição em percentagem de óxidos e fórmula estrutural da saponita, Fe-saponita e talco (*Chemical composition (wt.%) and structural formulae of saponite, Fe-saponite and talc*). ————— **99**
- Tabela V.3** – Composição em percentagem de óxidos e fórmula estrutural do piroxênio (*Chemical composition (wt.%) and structural formulae of saponite, Fe-saponite and talc*). — **99**
- Tabela V.4** - Composição em percentagem de óxidos do plagioclásio (*Chemical composition (wt.%) of plagioclase*). ————— **99**

Capítulo VI

- Tabela VI.1** - – Distribuição dos argilominerais da Formação Irati ao longo da Bacia do Paraná (*Distribution of the Irati Formation clay minerals in the Paraná basin*). ————— **103**

I - Introdução

A Formação Irati é uma unidade pelito-carbonatada da Bacia do Paraná, que se estende desde os estados de Goiás e Mato Grosso, ao norte, até o Rio Grande do Sul. Com idade atribuída ao Kazaniano - Permiano Superior (Daemon & Quadros 1970) - a Formação Irati é a mais importante unidade potencialmente geradora de hidrocarbonetos das bacias continentais brasileiras (Araújo 2001). Descrita pela primeira vez por White (1908), essa formação vem despertando o interesse de pesquisadores por apresentar folhelhos negros com mais de 30% de matéria orgânica (Pádula 1968). Possui ainda um importante conteúdo fossilífero, como a flora de *Glossopteris* (White 1908a) e a fauna de mesosaurídeos (Mac Gregor 1908), fundamentais no registro paleozóico sul-americano e na sua correlação com a África. A maior parte do estudo realizado na Formação Irati refere-se à porção nordeste-centro-sul da bacia, compreendendo os estados entre São Paulo e Rio Grande do Sul, citando-se: Moraes Rego (1930), Washburne (1930), Oppenheim (1934), Beurlen (1955), Mendes *et al.* (1966), Landim (1965), Padula (1968), Amaral (1971), Mezzalira (1971, 1980), Petri & Coimbra (1982), Trigüis *et al.* (1982), Petri & Fúlfaro (1983), Marques-Toigo (1988, 1991), Cazzulo-Klepzig *et al.* (1989), Cerqueira & Santos Neto (1990), Araújo-Barbarena (1993), Hachiro *et al.* (1993), Santos Neto (1993), Maynard *et al.* (1996), Mendonça Filho (1994, 1999), Faure & Cole (1999), Araújo *et al.* (2000), Araújo (2001), Lages (2004).

Na porção setentrional da bacia, o conhecimento da Formação Irati se restringe aos trabalhos realizados pela METAGO – Metais de Goiás, visando à exploração do calcário dolomítico para corretivo de solo (Costa *et al.* 1981, Teixeira *et al.* 1989, Rodrigues 2001), as pesquisas da Universidade de Brasília (Dos Anjos & Guimarães 2002, 2003, Santos *et al.* 2003, 2006, Dos Anjos 2003, Dos Anjos *et al.* 2003, Almeida 2005, Almeida & Do Carmo 2005) e trabalhos sobre o conteúdo fossilífero (Vieira *et al.* 1991, Souza *et al.* 1992, Araújo-Barberena *et al.* 2002, Costa *et al.* 2003, Raimundo-Silva & Pineró 2003, Sedor 2003, Sedor & Costa 2003).

Estudos mineralógicos mostram que, de maneira geral, os pelitos da Formação Irati são formados por argilominerais, quartzo, pirita, dolomita, calcita e feldspato. Mas, dentre os argilominerais, há uma grande variação composicional ao longo da bacia, com predomínio de espécies dioctaédricas aluminosas nas porções centro-sul e nordeste (Ramos & Formoso 1976, Rodrigues & Quadros 1976, Santos Neto 1993, Maynard *et al.* 1996), e espécies trioctaédricas magnesianas na porção norte (Dos Anjos & Guimarães 2003, Dos Anjos 2003).

Assim como em outras unidades permianas da Bacia do Paraná, na Formação Irati são reconhecidos níveis de bentonita, mas apenas nas porções centro e sul da bacia (Coutinho *et al.* 1988, Calarge *et al.* 2003, 2006, Coutinho & Hachiro 2005). A nordeste da bacia, dentre as unidades permianas,

somente a Formação Terezina, em Cassilândia – SP, apresenta indícios de níveis de cinzas sob a forma de *glass shards* (Coutinho *et al.* 1988).

Ao longo da Bacia do Paraná, as unidades pré-Cretáceas alojam intrusões ígneas (Gomes 1959, Petri & Fúlfaro 1983), relacionadas ao Magmatismo Serra Geral (138-127 Ma). Esses corpos ocorrem como diques, que penetram através de fraturas pré-existentes, ou *sills*. Esses últimos se alojam preferencialmente entre folhelhos e siltitos das formações Ponta Grossa, Irati, Serra Alta e Teresina, devido a maior fissilidade e aos planos de estratificação (Gomes 1959). Na Formação Irati, que possui espessura máxima de 80 metros (Northfleet *et al.* 1969, Hachiro 1996 *apud* Araújo 2001), estima-se que aproximadamente 70% da área seja intrudida por *sills* de diabásio, que variam de 1 a 230 metros (Araújo *et al.*, 1996). Ao aquecimento produzido pelas intrusões tem sido atribuída a maturação da matéria orgânica contida nos folhelhos, já que a profundidade de soterramento sedimentar teria sido insuficiente para este processo (Araújo *et al.* 1996). Nas rochas encaixantes, o calor das intrusões forma zonas de metamorfismo de contato (Girardi *et al.* 1978; Dos Anjos & Guimarães 2003), o que torna pertinente o reconhecimento da extensão dessa influência térmica, possibilitando a distinção das rochas isentas de alteração.

Objetivos

Neste contexto, a proposta desta tese é elucidar a gênese dos argilominerais ferromagnesianos dos folhelhos negros e dos níveis de argilito verde da Formação Irati, buscando também suas implicações no contexto deposicional do norte da bacia.

Para atingir tal objetivo geral, foram estabelecidos como objetivos específicos:

- Caracterização das fácies sedimentares da Formação Irati no norte da Bacia do Paraná;
- Breve comparação do conteúdo palinológico de folhelhos negros com diferentes associações minerais, no norte e sul da bacia;
- Caracterização mineralógica e geoquímica dos folhelhos negros e níveis de argilito cinza a verdes intercalados;
- Determinação da influência das intrusivas sobre a composição mineral dos pelitos;

Dessa forma, nesta tese serão tratados os seguintes assuntos:

- ✓ Os matérias e métodos utilizados nesta tese são descritos no Capítulo II;
- ✓ No Capítulo III são apresentadas as fácies sedimentares reconhecidas na porção norte da bacia, assim como uma breve descrição do conteúdo palinológico presente nesta região. A comparação do conteúdo palinológico em folhelhos negros com diferentes composições minerais é apresentado na forma de um resumo expandido publicado no XLIII CBG.
- ✓ Os capítulos IV, V constituem artigos submetidos, formulados com os dados deste trabalho. O Capítulo IV compreende um artigo que trata da composição mineralógica de folhelhos negros e argilitos, com ênfase na caracterização dos argilominerais. Neste artigo é discutida a possível proveniência dos pelitos no norte da bacia. O Capítulo V refere-se a um artigo que descreve as paragêneses metamórficas formadas nas rochas sedimentares da Formação Irati nas imediações de *sills* de diabásio.
- ✓ A discussão integrada dos dados apresentados nos capítulos III, IV e V é formulada no Capítulo VI, e no Capítulo VII, encontram-se as principais conclusões da tese.

Contexto Geológico

A Formação Irati é uma unidade pelito-carbonatada da Bacia do Paraná. Essa bacia posiciona-se na porção centro-leste da América do Sul, com uma área superior a 1.000.000 Km², sendo a maior parte no Brasil, onde abrange desde os estados de Mato Grosso - MT e Goiás - GO ao norte, até o Rio Grande do Sul - RS, estendendo-se ainda pela Argentina, Paraguai e Uruguai. Em sua parte central, ao longo do Rio Paraná, possui uma espessura máxima de 7.000 m (Milani & Thomaz Filho 2000). Está depositada sobre crosta continental, e foi preenchida entre o Neo-Ordoviciano (\pm 450 Ma) e o Neocretáceo (\pm 65 Ma) por rochas sedimentares e vulcânicas, agrupadas em seis seqüências de segunda ordem (Milani *et al.* 1994): Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Permiano), Gondwana II (Triássico), Gondwana III (Jurássico-Cretáceo) e Bauru (Cretáceo). As superseqüências Rio Ivaí, Paraná e Gondwana I representam ciclos transgressivos-regressivos, e as superseqüências Gondwana II, Gondwana III e Bauru são formadas por depósitos continentais e intrusões ígneas associadas (Figura I.1).

A superseqüência Gondwana I, em que se insere a Formação Irati, tem como limite inferior a Discordância Devoniano-Carbonífero (Discordância pré-Itararé ou infra-Pensilvaniana) que é um marco na geologia do Gondwana, representando um hiato de 55 Ma (López-Gamundi & Rosselo 1993 *apud*

Milani & Ramos 1998). Tem como causa uma conjugação de fatores climáticos (Caputo & Crowell 1985 *apud* Milani *et al.* 1994) e tectônicos (De Wit & Ransome 1992 *apud* Milani *et al.* 1994) atuantes sobre uma ampla área da margem meridional do Gondwana. Esse conjunto de eventos corresponde à glaciação gondwânica, que forneceu mecanismos de erosão e foi obstáculo ao transporte e acumulação sedimentar. No Westphaliano inicia-se a deposição desta superserquência. Na porção basal, sob influência do clima glacial, depositaram-se o Grupo Itararé (ao sul) e a Formação Aquidauana (ao norte), superpostos pela Formação Palermo, em condições transgressivas (Schneider *et al.* 1974). A Formação Irati depositou-se em seguida, em condições restritas, progressivamente mais salina da base para o topo. Essa unidade é formada predominantemente por folhelhos, folhelhos betuminosos, margas e carbonatos. Localmente possui contribuições de arenitos e sulfatos, que associados às variações faciológicas, foram interpretados como resultado de uma geometria bastante variável, com diversidade de profundidade e salinidade (Daemon 1981). Seguindo um ciclo regressivo depositaram-se os folhelhos da Formação Corumbataí (ao norte), e da Formação Serra Alta (ao sul), superpostos pelos argilitos e siltitos cinza-claro da Formação Teresina, os quais se depositaram sob a ação de ondas e marés, e para o topo, possuem calcário oolítico e bancos de coquinas. Em seguida a Formação Rio do Rastro ocorre com arenitos, siltitos e folhelhos arroxeados, esverdeados e avermelhados (Gama Jr. 1979). Depósitos eólicos Eotriássicos constituem as formações Pirambóia e Sanga do Cabral, finalizando a Supersequência Gondwana I.

A caracterização original de White (1908) descreve a Formação Irati ao longo de 3 Km a sul da estação homônima, no Estado do Paraná, onde ocorre como um pacote de cerca de 70 m de folhelhos negros com intercalações de calcários. Além do Estado do Paraná, White (1908) também reconhece a Formação Irati nos estados de São Paulo, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, em que se destaca pelo seu conteúdo “petrolífero” e fossilífero, como o réptil *Mesosaurus brasilienses* (Mac Gregor 1908) e a flora de *Glossopteris* (White 1908a).

Segundo Mendes *et al.* (1966), no pacote de setenta metros descrito por White (1908), apenas os trinta metros inferiores são folhelhos negros com intercalações de calcário e bonecas de sílex, típicos da Formação Irati. Os quarenta metros superiores, constituídos de siltitos cinza-escuros com fratura conchoidal e nódulos de calcário, foram definidos por Gordon Jr. (1947) *apud* Mendes *et al.* (1966) como Membro Serra Alta.

Barbosa & Gomes (1958) subdividiram a Formação Irati, da base para o topo, nos membros Taquaral e Assistência, que são concordantes, contendo os mesmos fósseis de crustáceos. O Membro Taquaral é formado por pelitos cinzento-claros depositados sobre um conglomerado basal sílexílico. Esse conglomerado demonstra uma importante discordância erosional, que marca o início da sedimentação da Formação Irati. O membro superior, Assistência, é caracterizado por folhelhos negros e calcários creme e escuros, contendo sílex e pirobetumes. Na região centro-sul da bacia, esse membro possui contato

superior concordante com a Formação Serra Alta, e ao norte, com a Formação Corumbataí (Mendes 1966, Santos Neto 1993, Milani *et al.* 1994, Araújo 2001).

Santos Neto (1993) reconhece três fácies sedimentares no Membro Assistência no Estado de São Paulo: fácies BB, LF e LE. A Fácies BB, basal, é formada por um pacote de cerca de três metros de carbonatos coquinóides e argilosos; as fácies LF e LE representam ritmitos formados por folhelhos e rochas carbonáticas, distribuídos em camadas centimétricas e decimétricas respectivamente.

No norte da bacia – estados de Goiás e leste do Mato Grosso – a Formação Irati contem também ambos os membros: Taquaral e Assistência. Da mesma forma que no Estado de São Paulo, este último membro apresenta o predomínio de rochas carbonáticas na base e pelitos no topo, mas com uma maior variedade de fácies, como será descrito no próximo capítulo.

II – Materias e Métodos

No norte da Bacia do Paraná, a Formação Irati aflora entre as cidades de Alto Garças-MT, a oeste, e Montividiu-GO, a leste (Figura II.1). Nesta região, as rochas carbonáticas da Formação Irati e da unidade sobreposta, Formação Corumbataí, são exploradas para corretivo de solo. As frentes de lavra dessas pedreiras exibem até 18 metros da sequência sedimentar Irati, contendo por vezes a intercalação de intrusivas ígneas. Perfis estratigráficos e coleta de amostras foram feitos nessas frentes de lavra, nos estados de Mato Grosso e Goiás, situando-se no primeiro as pedreiras MENTEL, IMPÉRIO e RUARO, no município de Alto Garças. Em Goiás, o trabalho incluiu as pedreiras METAGO I e II, em Portelândia; SUCAL, em Perolândia e ELBA, em Montividiu, onde também foi amostrado o testemunho de sondagem FS-01. A Tabela II.1 apresenta a localização e os litotipos das amostras utilizadas na tese, que em maioria, encontram-se na Figura II.2.

Para a determinação da composição mineralógica, todas as amostras foram submetidas a análises por Difração de Raios-X. A partir desses resultados, algumas amostras foram selecionadas e analisadas por Microsonda Eletrônica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Transmissão, e Espectroscopia de Infravermelho. Também foram feitas análises químicas de rocha total - elementos maiores e menores, incluindo ETR, e análises palinológicas.

Difração de Raios-X - DRX

Tendo por base a difração dos raios-X pelos planos atômicos (ou iônicos) dos cristais, a difratometria de raios-X permite a caracterização das estruturas cristalinas e, a partir delas, a identificação dos minerais (Brindley, 1980; Moore & Reynolds, 1989). Esta é a técnica mais adequada para a definição da composição mineral em sedimentos finos, principalmente na caracterização dos argilominerais, dadas as suas ínfimas dimensões, em geral $< 4 \mu\text{m}$.

As análises foram realizadas no Laboratório de Raios-X da Universidade de Brasília e no Laboratório Hydrasa da Université de Poitiers. De maneira geral, a preparação das amostras para análise difratométrica consiste em separação, concentração e preparação de lâminas. Para a análise dos argilominerais, a fração $< 2 \mu\text{m}$ é separada por centrifugação, e as técnicas de solvatação com etilenoglicol e aquecimento até 490° por 3 horas são empregadas para o reconhecimento das espécies.

A definição qualitativa da abundância relativa de cada fase mineral foi feita pela comparação das intensidades das suas reflexões características. Para os argilominerais foram utilizadas as reflexões do pico

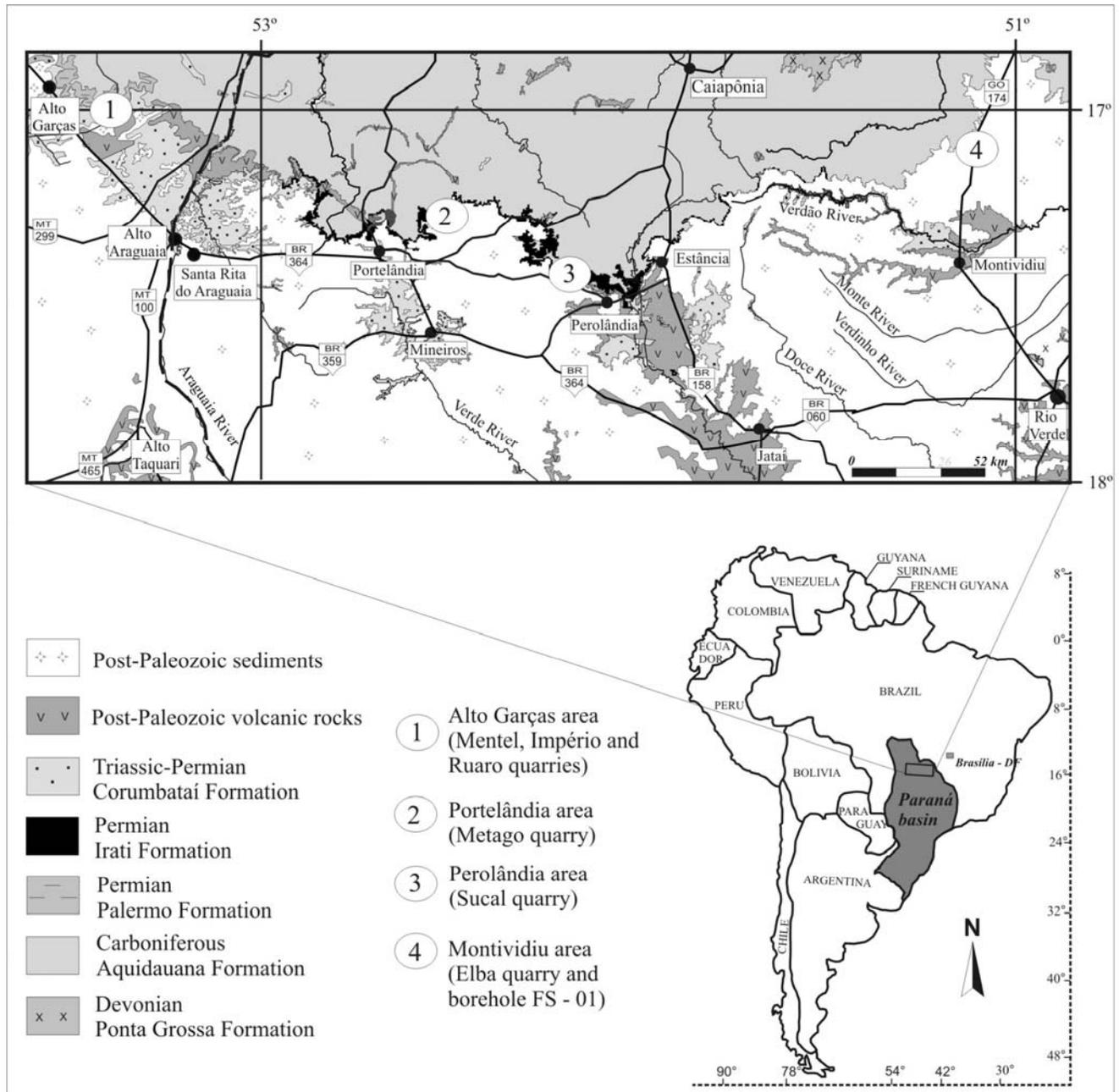


Figura II.1 – Mapa de localização da área de estudo.

Figure II.1 – Study area.

em d(001), já mencionadas acima. Para os demais minerais abundantes, como o quartzo, a calcita e a dolomita, foram utilizadas as reflexões “d” de 4,26; 3,04 e 2,88 Å, respectivamente. Para os feldspatos foram utilizadas as reflexões “d” de 3,19Å e 3,24Å.

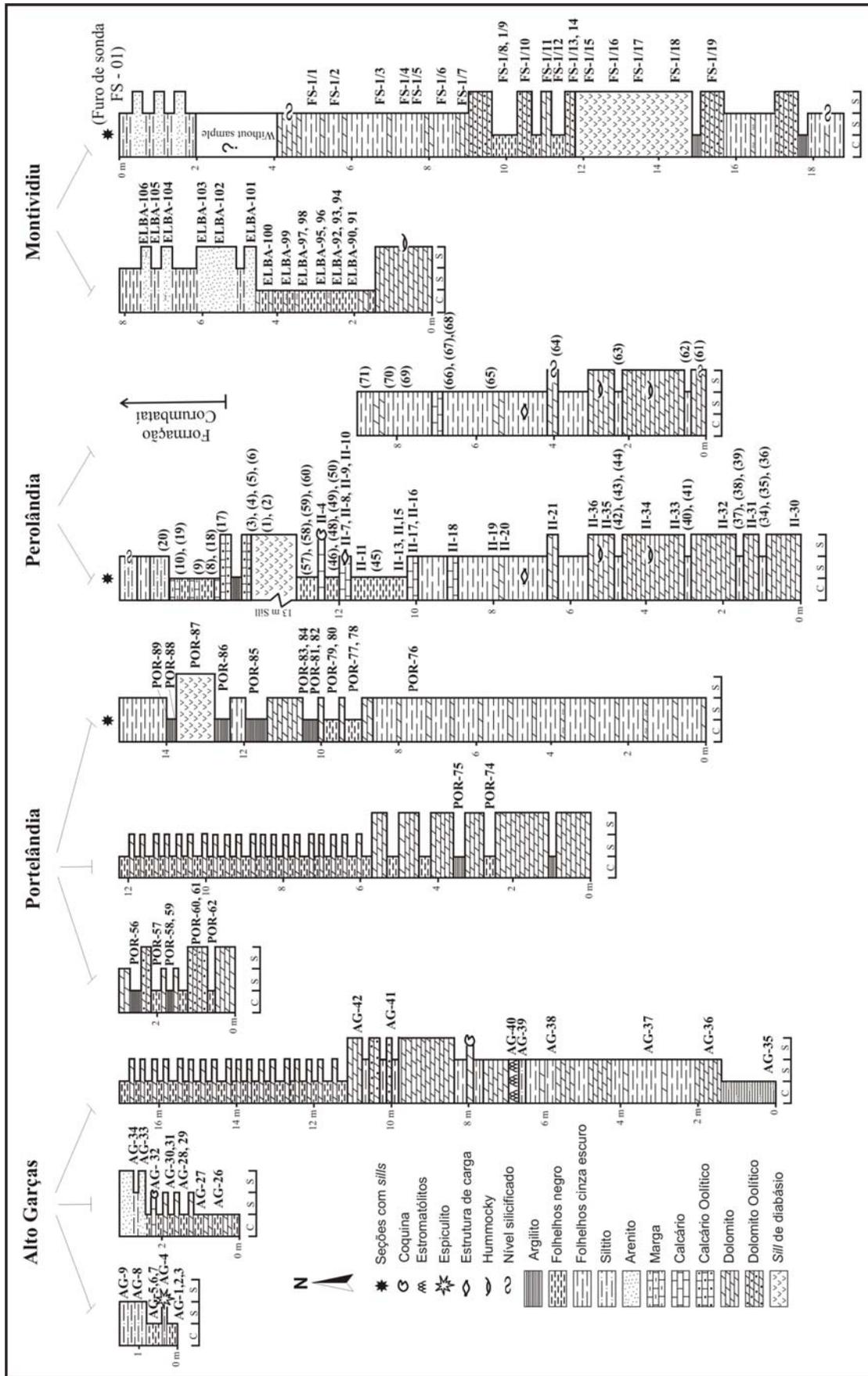


Figura II.2 - Colunas estratigráficas da Formação Irati mostrando os principais litotipos e o posicionamento das amostras estudadas (próximo as cidades de Alto Garças, Portelândia, Perolândia e Montividiu). Essas colunas foram confeccionadas a partir da descrição de frentes de lavra e do furo de sonda FS-01.

Figure II.2 - Stratigraphic columns of the Irati Formation showing the main lithotypes and sample locations (next to Alto Garças, Portelândia, Perolândia and Montividiu). These columns were made with data of quarry fronts and the borehole FS-01.

	Alto Garças	Portelândia	Perolândia	Montividiu
Folhelhos cinza a negros	11	9	56	21
Argilitos cinza a verdes	1	7	3	-
Argilito preto	-	-	5	1
Argilitos e siltitos avermelhados	13	-	-	-
Siltitios e arenitos cinza	-	1	4	4
Rochas carbonáticas	9	3	48	3
Sills de diabásio	-	1	5	3

Tabela II.1 – Localização e litotipos das amostras estudadas.

Table II.1 – Localization and lithotypes of studied samples.

Laboratório de raios-X da Universidade de Brasília

Quase todas as amostras coletadas foram analisadas neste laboratório, sendo 55 amostras de Alto Garças, 24 de Portelândia, 112 de Perolândia e 37 de Montividiu, perfazendo um total de 228 amostras. O difratômetro utilizado foi o Rigaku-D/MAX – 2 A/C equipado com tubo de cobre e filtro de Ni, operando com 40 kv e 20 mA. Foram realizadas análises da amostra total e da fração argila (< 2 µm). Para a confecção de lâminas da amostra total, optou-se pela técnica de *back loading*, na qual o pó da amostra é pressionado em lâmina vazada de alumínio. A partir da fração argila, separada por centrifugação segundo procedimentos convencionais, foram preparadas lâminas pela técnica do esfregaço, que orienta os argilominerais segundo o plano 001, intensificando as suas reflexões características. A amostra total foi submetida a uma varredura de 2 a 65° 2θ, com velocidade contínua de 2°/min.

A lâmina com material orientado, após secagem ao ar, foi solvatada com etileno glicol em câmara de vácuo por 12 hs, a fim de identificar os possíveis argilominerais expansivos. Por último a lâmina foi aquecida em mufla até a temperatura de 490° por 3:30 hs, o que provoca a diminuição dos espaços interplanares ou a perda da hidroxila e conseqüente colapso da estrutura de alguns argilominerais. As amostras da fração argila em lâminas orientadas secas ao ar, solvatadas e aquecidas foram analisadas no intervalo 2θ de 2 a 35°, com velocidade de 2°/min.

Em seguida à obtenção dos dados no difratômetro de Raios-X foi feita a identificação e interpretação dos difratogramas. Essa etapa é realizada com a ajuda do *software* **JADE 3.0** da MDI, com banco de dados PC-PDF (Powder Diffraction File – PDF para PC - 1996) produzido pelo *International Center for Diffraction Data – ICDD* (ICDD, 1996).

Laboratório HYDRASA, Université de Poitiers

Após a caracterização mineralógica feita na Universidade de Brasília, 33 amostras foram selecionadas para um detalhamento da caracterização dos argilominerais no Laboratório HYDRASA. Os difratogramas foram obtidos com o aparelho PANanalytical Xpert Pro, equipado com tubo de Cu, filtro de Ni e o detector Xcelerator. As condições analíticas foram: 40 kV, 40 mA e *step size* de $0,017^\circ 2\theta$. Foram preparadas lâminas da amostra total e da fração argila. Também se utilizou a técnica de *back loading* para a confecção das lâminas da amostra total. Para a separação da fração argila, as amostras foram primeiramente desagregadas em grau de ágata, e então dispersas em água destilada com o uso de um aparelho de ultrassom.

As frações $<1\mu\text{m}$ e $<2\mu\text{m}$ foram separadas por centrifugação, e em seguida secas ao ar. As amostras secas ao ar e solvatadas com etilenoglicol foram analisadas.

A largura à meia altura (FWHM - *Full-width at half-maximum intensity*) da reflexão (001) da esmectita e do talco foi medida, para se determinar as variações de cristalinidade (CSDS - coherent scattering domain size) desses argilominerais em diferentes distâncias dos *sills*. Os difratogramas foram decompostos, na região entre 59 e $63^\circ 2\theta$, em bandas Gaussianas e Lorentzianas, utilizando-se o programa DECOMPXR (Lanson 1997). A partir da decomposição das reflexões nessa região, o tipo de camada octaédrica dos argilominerais foi identificada de acordo com os seguintes parâmetros (Bailey 1980, Brindley 1980):

- 1.53Å ou 1.52Å : reflexões (06-33) da saponita e da nontronita respectivamente;
- 1.527Å e 1.515Å : reflexões (060) e (330) do talco respectivamente,
- 1.538Å e 1.505Å : reflexões (060) e (061,204) da lizardita respectivamente.

Uma amostra rica em saponita e duas ricas em nontronita foram saturadas respectivamente com Ca, K e Ca, utilizando-se KCl 1N e CaCl_2 1N, para caracterizar o tipo de carga das esmectitas: baixa, intermediária ou alta. As amostras saturadas secas ao ar foram analisadas antes e após solvatação com etilenoglicol. Nessas condições, segundo o comportamento da reflexão 001, as esmectita podem ser classificadas como (Meunier *et al.* 2004):

- Esmectita de carga baixa: quando saturadas com Ca e K mostra, em ambos os casos, reflexão $d_{001} \approx 17\text{Å}$, como consequência da presença de duas camadas de moléculas de etilenglicol,
- Esmectita de carga intermediária: quando saturada com Ca tem $d_{001} \approx 17\text{Å}$, porque contém duas camadas de etileno-glicol, mas quando saturadas com K apresentam a reflexão $d_{001} \approx 13\text{Å}$, correspondendo a uma camada de moléculas de etilenoglicol;

- Esmectita de carga alta: apresentam reflexões em $d_{001} \approx 13\text{Å}$ e $d_{001} \approx 10\text{Å}$ sob saturação com Ca e K respectivamente, indicando uma ou nenhuma camada de moléculas de etilenoglicol.

A porcentagem de camadas de carga baixa, intermediária e alta foi estimada com o uso do programa Newmod (Reynolds, 1985).

Alguns minerais acessórios, presentes na fração superior a $50\mu\text{m}$, foram identificados com lupa, mas como a maioria dos minerais formadores dos pelitos encontram-se na fração argila, fez-se necessário o estudo da fração $2-50\mu\text{m}$, separada por centrifugação. Nessa fração, o uso de líquidos densos (mistura de bromofórmio e etanol com $d: 2,72 \text{ g/mL}$) propiciou a separação de dois grupos, com densidade menor e maior que 2.72 g/mL , sendo esses grupos analisados por difração de raios-X.

Microsonda Eletrônica – ME

A análise por ME representa atualmente uma técnica padrão em estudos mineralógicos e petrológicos. A combinação de análises pontuais com alta resolução espacial, limites de detecção razoavelmente baixos, simplicidade na preparação de amostras, além da automação e comodidade na manipulação do equipamento, levaram à utilização rotineira e extensiva dessas análises nas últimas décadas. Esta técnica foi utilizada neste trabalho para determinar a composição química dos filossilicatos em argilito, folhelho ostracoidal, marga, calcarenito oolítico e no diabásio e, nas duas primeiras bem como na última, de piroxênio. No folhelho ostracoidal também foi determinado o feldspato, que compõe as carapaças de ostracodes.

As análises foram feitas no Laboratório de Microsonda Eletrônica do IG-UnB, utilizando-se a Microsonda CAMECA/Camebax, operando em condições de 15 Kv , *beam* de $5-10 \text{ Å}$, tempo de contagem de $10-15 \text{ seg/elemento}$, pontos com $1\mu\text{m}$.

A partir das análises, obtidas em porcentagem de óxidos, foram calculadas as fórmulas estruturais dos filossilicatos do tipo 1:1 e 2:1, recalculando os valores percentuais em peso de óxidos para a base de 28 e 44 cargas negativas respectivamente, assumindo-se todo ferro como férrico.

Para os piroxênios, os valores percentuais em peso de óxidos foram recalculados para a base de 12 cargas negativas.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

Após uma análise petrográfica, 12 lâminas foram selecionadas e analisadas por microscopia eletrônica de varredura no laboratório HYDRASA. Utilizou-se o microscópio JEOL 5600 LV, com espectrômetro de energia dispersiva – EDS acoplado, operando com 15 kV, 2,5 nA e no modo elétrons retroespalhados para a aquisição da composição química.

A morfologia dos cristálitos de argilominerais foi estudada no microscópio eletrônico de transmissão TEM/STEM Philips CM120, equipado com EDS e operando com 120 kV. As amostras foram preparadas em uma grade de cobre, onde a fração < 2µm, separada por centrifugação, foi dispersa e seca ao ar.

Espectroscopia de Infravermelho

No laboratório HYDRASA, os espectros de infravermelho de 33 amostras foram obtidos no espectrômetro Nicolet 510, no intervalo de 4000 a 250 cm⁻¹. As pastilhas foram preparadas misturando-se 1mg de amostra com 150 mg de KBr, sendo em seguida aquecidas a 110°C por pelo menos 12 hs, para a remoção da água adsorvida.

Palinologia

No Laboratório de Palinologia da TUBerlin (Technische Universität Berlin, Alemanha) foram preparadas 26 amostras previamente selecionadas da Formação Irati. As amostras (10 g) foram desagregadas num gral de porcelana, e depois acondicionadas num recipiente plástico (~ 300 mL), em cuja tampa há um pequeno orifício para a liberação de gases no decorrer da preparação. Primeiramente foi adicionado HCl 10% em cada recipiente, o suficiente até cessar a reação do ácido com os carbonatos da amostra. As amostras foram então neutralizadas com água desmineralizada. A água desmineralizada foi trocada 3 vezes, e em seguida foi adicionado HF 40% aos recipientes, que permaneceram por 24 horas num agitador. Após uma nova neutralização, foi adicionado HCl 10% às amostras. As amostras foram em seguida neutralizadas e filtradas, recuperando-se a fração > 15 µm para a preparação da lâmina palinológica. Para cada troca de ácido

e neutralização, respeitou-se um período de 24 horas para a decantação do material em suspensão e retirada do solvente.

Análises Químicas

Elementos maiores e traços em amostras de rocha total foram analisados, respectivamente, em espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-AES) e espectrômetro de massa com fonte de plasma (ICP-MS) no laboratório SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux du CNRS, Nancy), de acordo com as condições analíticas do laboratório (<http://www.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM>).

Os padrões de elementos terras raras – ETR foram normalizados ao condrito CI (Evensen *et al.* 1978) e comparados com as referências de folhelhos PAAS (Taylor & McLennam 1985) e NASC- (Gromet *et al.* 1984).

III - Feições sedimentares da Formação Irati no norte da Bacia do Paraná

A Formação Irati aflora entre os municípios de Alto Garças – MT, a oeste, e Montividiu - GO, a leste (Figura II.1), tendo o contato inferior discordante sobre a Formação Aquidauana (Costa *et al.* 1981), ou localmente sobre a Formação Palermo. Com cerca de 10 a 15 m, o Membro Taquaral exibe o contato com a Formação Aquidauana tanto em afloramentos (Pedreira METAGO, em Portelândia), como em testemunhos de sondagem, em Portelândia e Montividiu. Nos testemunhos de sondagem de Montividiu, esse membro é caracterizado por um argilito de cor branca, rósea a vermelha com intercalações de calcita e chert (Rodrigues 2001). Na região de Portelândia, tem a base constituída por um conglomerado fino polimítico e, para o topo, grada para arenito fino cinza esverdeado, seguido de siltito cinza esverdeado.

O Membro Assistência é uma seqüência pelito-carbonatada, formada pela intercalação de níveis de poucos centímetros até 30-40 cm de dolomito creme a cinza escuro e folhelho cinza a preto. Descrito em testemunhos de sondagem (Costa *et al.* 1981), e nas frentes de lavra da região, tem espessura máxima de cerca de 30 m. Esse membro tem contato superior concordante ou erosivo com a Formação Corumbataí, de composição areno-pelítica com contribuição carbonática e coloração cinza a avermelhada.

Fácies do Membro Assistência

A partir da descrição de afloramentos, testemunhos de sondagem e sobretudo de frentes de lavra, foram definidas fácies para o Membro Assistência, na região compreendida entre Montividiu - GO e Alto Garça – MT. Essas fácies correspondem a associações de litotipos, e foram nomeadas segundo o litotipo predominante.

Na Pedreira SUCAL (Perolândia, GO), quatro fácies foram descritas (Dos Anjos 2003): Carbonática Dolomítica, Pelítica Inferior, Carbonática Oolítica e Pelítica Superior. Essas fácies são reconhecidas em toda borda norte da bacia. Além dessas, localmente ocorrem as fácies Estromatolítica e Carbonática Rosada (Figura III.1).

Fácies Carbonática Dolomítica

Essa fácies se caracteriza por pacotes de 0,5 a 2 m de dolarenito fino, bege a cinza claro, separados por lâminas e camadas de até 2 cm de folhelho cinza escuro e argilito preto (Figura III.2). As camadas apresentam estratificação plano-paralela e do tipo *hummocky*, com comprimento de onda de cerca de 1m e altura variável, de poucos centímetros a 40 cm (Figura III.3). Frequentemente formam-se estruturas de carga. O dolarenito fino é caracterizado por uma textura de *wackstone*, com pelóides e intraclastos dispersos na matriz micrítica. Com menor frequência ocorrem lâminas marrons com textura de *packstone*, constituídas por pelóides, intraclastos e níveis fossilíferos (carapaças de crustáceos, ostracodes, ossículos) sustentados por micrita, e localmente cimentados por esparita. Ocorre estilólito simples e em rede, localmente com matéria orgânica, recristalização de quartzo, calcita e pirita na borda.

As rochas carbonáticas, além da dolomita como constituinte principal, apresentam traços de saponita, ilita, caolinita e feldspato. Em Perolândia, nas amostras coletadas nas porções inferiores dessa fácies (II-30, II-31, II-32) ocorre sepiolita como constituinte traço. Os folhelhos e argilitos pretos possuem contribuição carbonática, sendo formados principalmente por saponita, quartzo e dolomita, com traços de ilita e albita. Os pelitos das porções inferiores apresentam zeólita, que segundo dados de DRX, é classificada como analcima. A zeólita não é registrada nas demais fácies descritas.

Fácies Pelítica Inferior

Sobreposta à anterior, essa fácies é caracterizada pelo predomínio de folhelhos, com intercalações de rochas carbonáticas (Figura III.4). Na base, os folhelhos são cinza escuro sílticos e, na parte superior, são pretos físseis. São comuns as estruturas de carga no contato entre camadas pelíticas e carbonáticas. As camadas de folhelho da base têm espessura maior, com até 50 cm, e para o topo, a espessura passa a ser de cerca de 10 cm, à medida que aumentam as intercalações de rochas carbonáticas, em camadas de até 10 cm. Além de folhelhos e rochas carbonáticas, na parte superior da fácies ocorre também camadas de argilito preto, com cerca de 10 cm de espessura. As rochas carbonáticas são dololutitos laminados, cinza escuro, com pelóides e intraclastos dispersos na matriz, e estilólitos com recristalização de quartzo, calcita e pirita na borda.

Os folhelhos e argilitos pretos são formados por saponita e quartzo, com traços de ilita, caolinita, talco, lizardita e dolomita. Próximo a intrusões de diabásio, ocorrem também

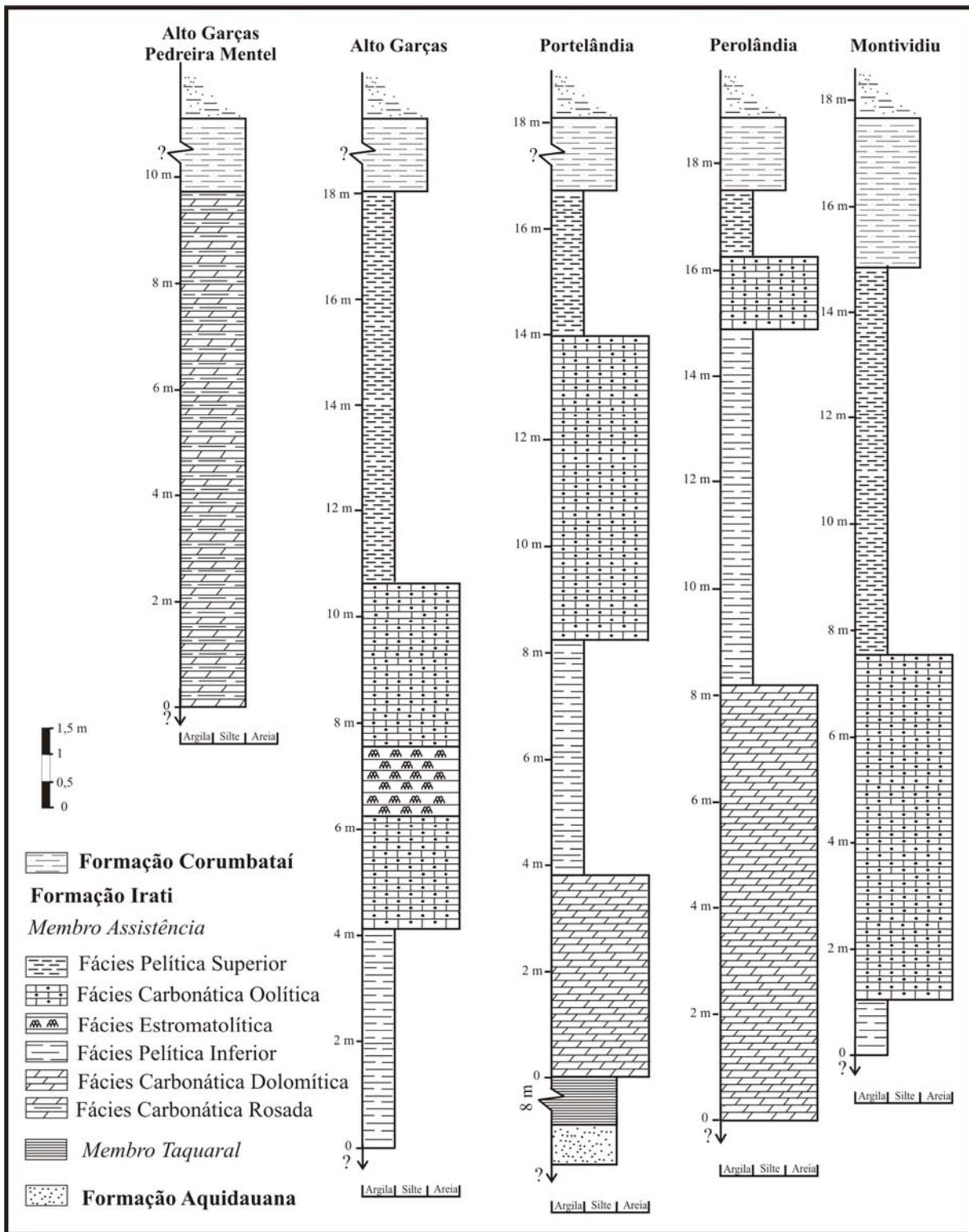


Figura III.1 – Fácies da Formação Irati no norte da bacia. As fácies apresentadas correspondem a associações de litotipos, e foram nomeadas segundo o litotipo predominante.

Figure III.1 – Facies of the Irati Formation in the north of the basin. The facies corresponding to lithotype associations and they are named following the predominant lithotype.

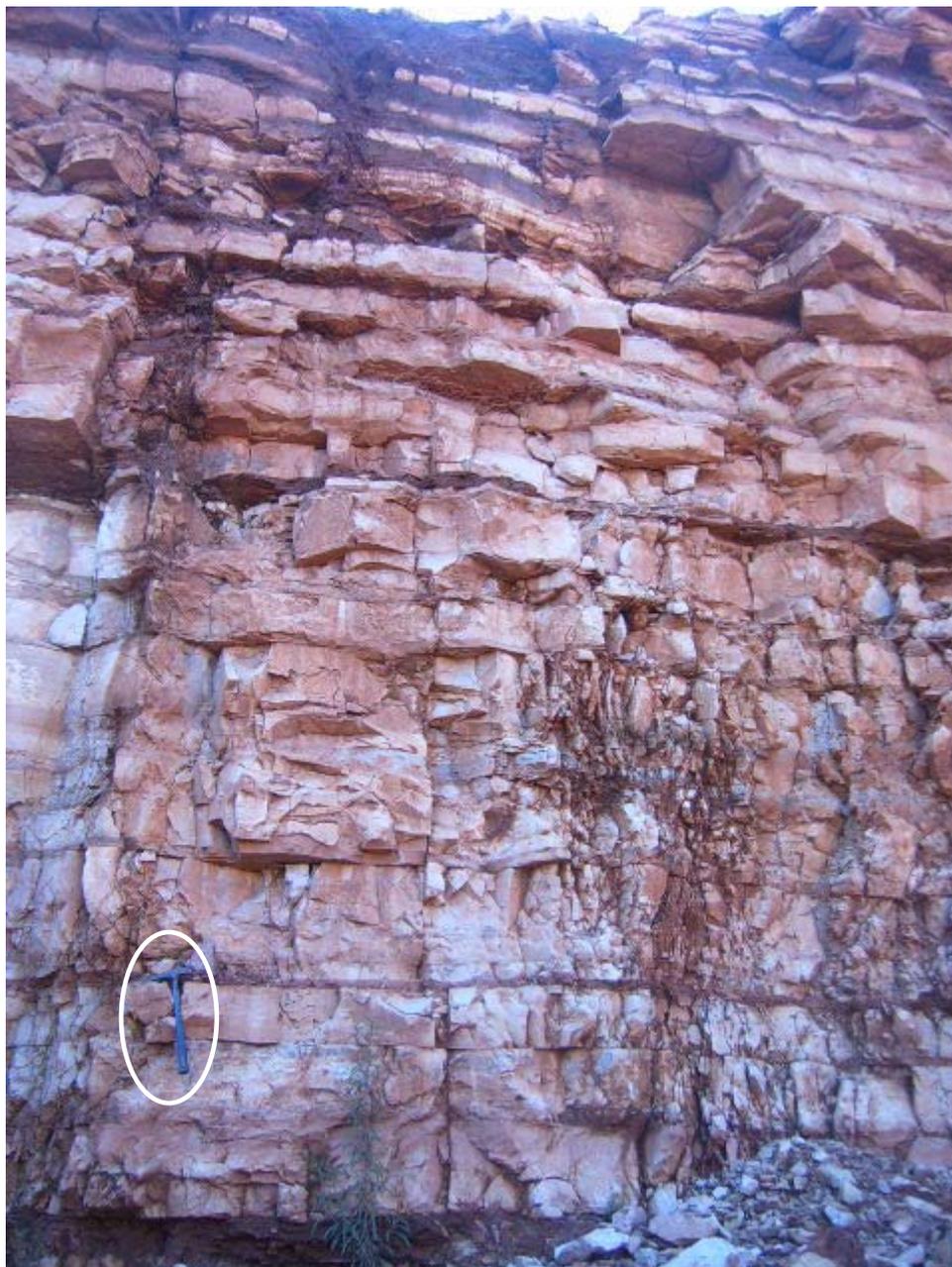


Figura III.2 – Fácies Carbonática Dolomítica em Alto Garças – MT. Na parte superior da foto, no topo da frente de lavra, aparecem os folhelhos da base da Fácies Pelítica Inferior.

Figure III.2 – Dolomitic Carbonate Facies in Alto Garças – MT. The black shales of the Lower Pelitic Facies are shown in the upper photo.

crystal metamorphic talc and calcite, as minor constituents, both in the pelites and in the carbonates. The carbonates are dolomitic, but near the *sills*, calcite appears as a minor constituent. In addition to talc, sepiolite and serpentine are also present.



Figura III.3 – Foto de *Hummocky* na Fácies Carbonática Dolomítica em Perolândia – GO.

Figure III.3 – Photo of *Hummocky* of the Dolomitic Carbonate Facies in Perolândia – GO.

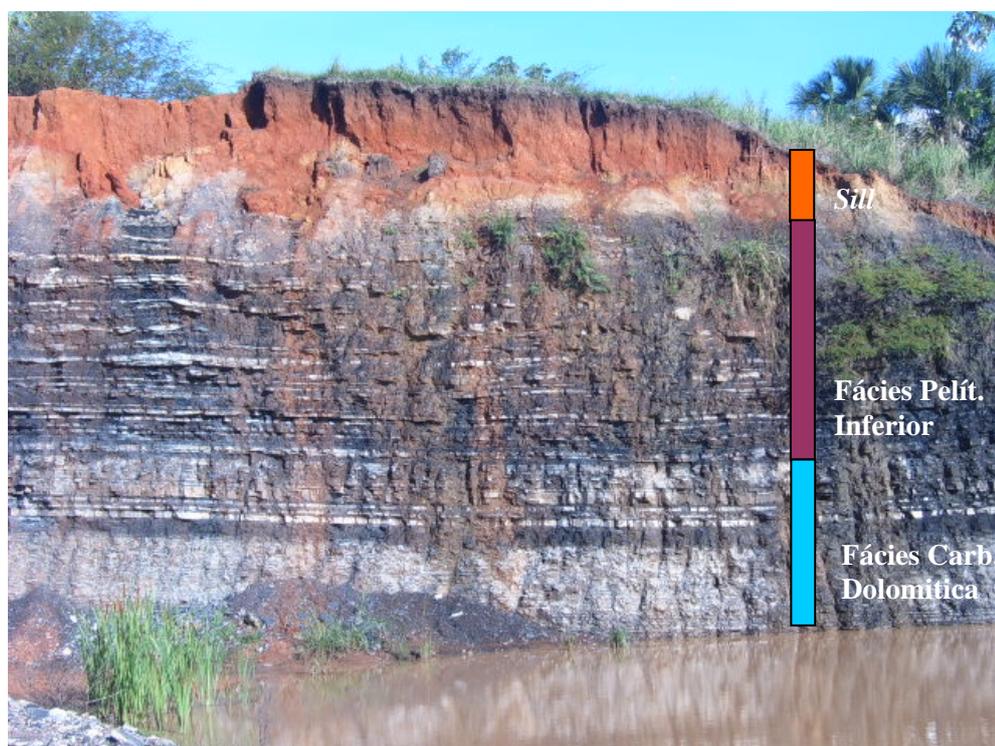


Figura III.4 – Fácies Carbonática Dolomítica (base) e da Fácies Pelítica Inferior (topo) em Portelândia-GO, sobrepostas por um *sill* de diabásio alterado.

Figure III.4 – Dolomitic Carbonate Facies (in the lower photo) and Lower Pelitic Facies (in the middle photo). The last one is covered by altered diabase sill.

Fácies Carbonática Oolítica

Essa fácies é formada por camadas carbonáticas oolíticas intercaladas com argilito laminado, folhelho negro, calcilutito e marga. As camadas oolíticas têm espessura de 3 a 25 cm, o tamanho dos oólitos varia de 0,5 a 2 mm, sendo alguns concêntricos. A maioria dos oólitos possui composição carbonática, mas em algumas camadas, apresentam substituição por argilominerais e material opaco não identificado em lâmina petrográfica (Figura III.5). Em Perolândia, próximo ao *sill* de diabásio, os oólitos são constituídos por talco. Os níveis oolíticos encontram-se por vezes silicificados. Nestas condições, o cimento silicoso, com cristais submilimétricos a 1 mm, forma textura em franja. Ocorrem veios milimétricos de quartzo, carbonato e material opaco anédrico, provavelmente matéria orgânica. Esses veios cortam os oólitos e não foi observada direção preferencial. Níveis de espiculito e calcarenito coquinóide silicificado também são registrados, apresentando o último um cimento quartzoso preto em Perolândia e rosado na região de Alto Garças. Os fragmentos de carapaça de crustáceos têm até 1 mm, e estão associados a intraclastos e oóides. Os oóides têm em média 0,5 mm, e alguns preservaram a concentricidade e a borda marcada pelo cimento em franja. Entre as rochas carbonáticas ocorre calcilutito cinza esverdeado laminado, que apresenta estilólitos e veios preenchidos por carbonato e material opaco.

Os níveis oolíticos tem uma composição dolomítica quando longe de intrusões, e calcítica nas proximidades desses corpos, onde encontram-se por vezes silicificados. Como constituintes traços ocorrem saponita, ilita e feldspato.

As rochas pelíticas dessa fácies são folhelho preto físsil, folhelho cinza síltico e argilito cinza a verde. Ocorrem em camadas de 5 a 40 cm, e apresentam fraturas milimétricas preenchidas por calcita. Os folhelhos são formados por saponita e quartzo, com traços de ilita, talco, serpentina e calcita, sendo os três últimos minerais tanto sedimentares quanto metamórficos. Nas seções de Alto Garças e de Perolândia ocorre um nível de folhelho negro formado por talco e quartzo (amostras AG-37 e 60 respectivamente). Em Alto Garças, onde a seção estudada não está próxima a intrusões ígneas, o talco é sedimentar, mas em Perolândia, esse nível encontra-se em contato com um *sill*, e os cristais de talco, segundo as análises de MEV, são metamórficos. Esses cristais metamórficos podem ter se formado a partir de um rearranjo da estrutura cristalina de cristais sedimentares. O argilito é formado por nontronita e saponita, e próximo a *sills* ocorre também o piroxênio, além de traços de serpentina, talco e ilita. Em Perolândia, sob influência do *sill*, uma camada de folhelho negro, formada por saponita e quartzo, possui carapaças de ostracode com composição feldspática. Em

Portelândia ocorrem dois níveis de argilito verde formados por nontronita e quartzo (POR-56) e nontronita, lizardita e quartzo (POR-59). As análises de MEV mostram grandes quantidades de zircão nesses níveis, além de monazita e cromita, e as análises geoquímicas desses níveis contrastam com as análises do demais pelitos.

Fácies Pelítica Superior

Essa fácies é composta por camadas centimétricas de folhelho físsil preto intercalado com marga preta, argilito e dolomito cinza claro (Figura III.6). Ao longo dos planos de acamamento ocorrem concreções de silexito preto. Destaca-se nessa fácies a maior concentração relativa de fósseis, representados por ossículos, dentículos, vértebras de mesosaurídeos, moldes de pelecípodos, crustáceos (*pygaspis*) e asas de insetos. Intercaladas nos folhelhos, ocorrem camadas menores que 2 cm de coquinas e de ostracoditos, em geral silicificados. Com cerca de 1,2 m de espessura, essa fácies representa o topo da Formação Irati nas regiões de Portelândia, Perolândia e Montividiu e Alto Garça, sendo recoberta por siltitos e folhelhos sílticos atribuídos à Formação Corumbataí.

Os folhelhos e argilitos são formados por saponita e quartzo, com traços de ilita e felsdpato. A marga é formada por saponita e dolomita, tendo calcita em níveis próximos a intrusões ígneas.

Fácies Estromatolítica

Essa fácies, descrita por Fairchild *et al.* (1985) em afloramentos da Formação Irati na região de Ponte Branca – MT, ocorre também em Alto Garças. Trata-se de um nível de estromatólitos intercalado entre camadas de folhelhos negros e dololutitos cinza claros (Figura III.7). As camadas de pelitos e rochas carbonáticas são levemente onduladas e variam de 15 a 40 cm. A camada estromatolítica possui uma espessura de 15 a 20 cm, tem um aspecto maciço na base e, tanto os estromatólitos como os espaços entre eles, encontram-se silicificados. Os estromatólitos são pseudo-cilíndricos e levemente ramificados, com colunas de 1 a 4 cm de comprimento e diâmetro de aproximadamente 0,5 cm. A preservação de colunas estreitas indica um meio aquoso pouco agitado (Tucker 1984). Em Alto Garça, a fácies estromatolítica encontra-se intercalada na Fácies Carbonática Oolítica.

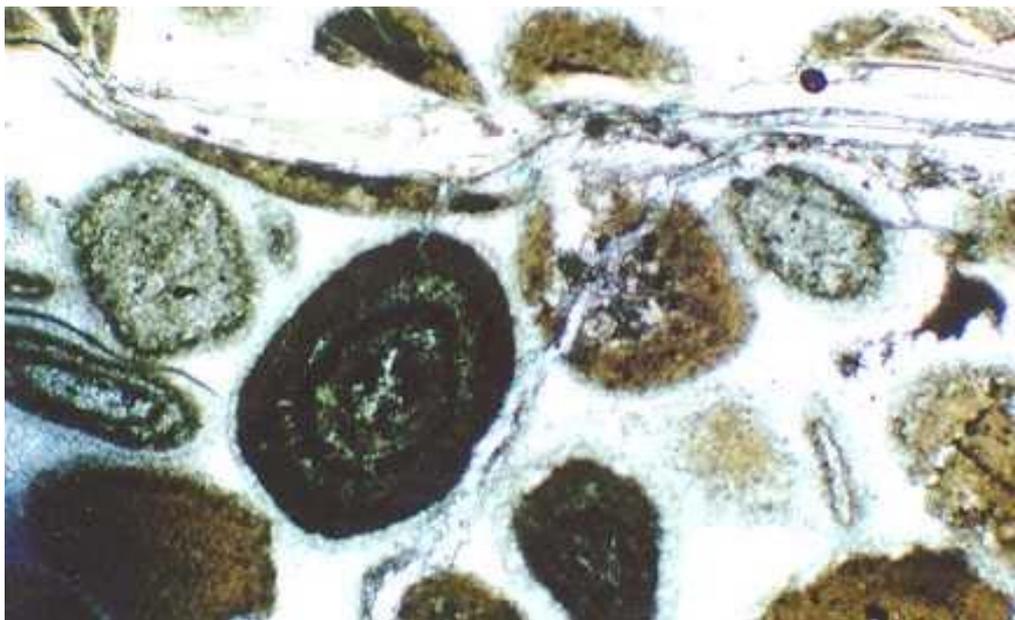


Figura III.5 – Fotomicrografia de calcarenito oolítico da Fácies Carbonática Oolítica em Perolândia-GO. Os oóides são cinza claro a pretos, sendo alguns concêntricos. Veios de quartzo e calcita atravessam o oóides. Luz natural, aumento de 40 vezes.

Figure III.5 - Photomicrography of oolitic limestone of the Oolitic Carbonate Facies in Perolândia – GO. The ooids are light gray to black, sometimes concentric. Quartz and calcite veins cross-cut ooids. Plane-polarized light, magnification x 40.



Figura III.6 – Fácies Pelítica Superior em Alto Garças – MT.

Figure III.6 - Upper Pelitic Facies in Alto Garças – MT.



Figura III.7 – Fácies Estromatolítica em Alto Garças – MT. A ponta do martelo está indicando a camada de estromatólitos.

Figure III.7 - Stromatolitic Facies in Alto Garças – MT. The hammer is indicating the stromatolitic layer.

Os folhelhos negros, assim como nas demais fácies, são formados por saponita e quartzo, com traços de talco, serpentina e ilita. Os dololutitos apresentam, além de dolomita, traços de saponita, ilita e feldspato.

Fácies Carbonática Rosada

Essa fácies constitui o topo do Membro Assistência na Pedreira Império, região de Alto Garças – MT (Figuras III.8 e III.9). Os pelitos, que nas porções inferiores são cinza escuro a pretos, passam a ter uma cor avermelhada, indicando condições oxidantes. Os dolomitos intercalados também são rosados e, assim como os pelitos, são caracterizados por camadas de 20 a 60 cm. Essas rochas carbonáticas, que por vezes apresentam estratificações cruzadas, localmente formam níveis de coquina. Níveis centímetros irregulares de silexito branco com ostracodes ocorrem intercalados na sequência. O contato com a Formação Corumbataí é marcado por uma superfície erosiva contínua recoberta por siltitos calcíferos com gretas de contração e ruditosossilíferos avermelhados.

Folhelhos dessa fácies são formados também por esmectita trioctaédrica e quartzo, mas a illita é também um constituinte maior, e destaca-se na porção superior da fácies. As rochas carbonáticas são predominantemente dolomíticas, aumentando o conteúdo de calcita em direção ao topo.

Formação Corumbataí e Tectônica Local

O contato da Formação Irati com a Formação Corumbataí é facilmente reconhecido a partir da entrada de níveis silteosos e arenosos de cor cinza na sequência sedimentar. A composição mineralógica dos pelitos é contrastante, pois na Formação Corumbataí predominam, dentre os argilominerais, esmectita dioctaédrica e illita, não sendo observadas espécies trioctaédricas. O contato entre essas formações é aparentemente concordante na região de Perolândia, mas em Alto Garças, uma superfície de erosão marca o contato.

O movimento vertical de blocos durante a deposição da Formação Irati, ou no intervalo entre esta e a acumulação dos sedimentos da Formação Corumbataí, é registrado por falhas visíveis nas frentes de lavra (observadas também em testemunhos de sondagem). Em Alto Garças, falhas normais são frequentes nas frentes de lavra. Na Pedreira Império, uma falha normal posiciona lado a lado as fácies Pelítica Superior e Carbonática Rosada (Figura III.10). Acima da falha, ocorre uma camada contínua da Formação Corumbataí, indicando o interrompimento dos movimentos verticais durante sua deposição.



Figura III.8 – Fácies Carbonática Rosada e Formação Corumbataí em Alto Garças – MT. O contato entre as unidades está marcado pelo aparecimento de siltitos alguns centímetros abaixo de um nível de gretas de contração.

Figure III.8 - Pink Carbonate Facies and Corumbataí Formation in Alto Garças – MT. Siltstones and mud crack levels occur in the contact of these units.

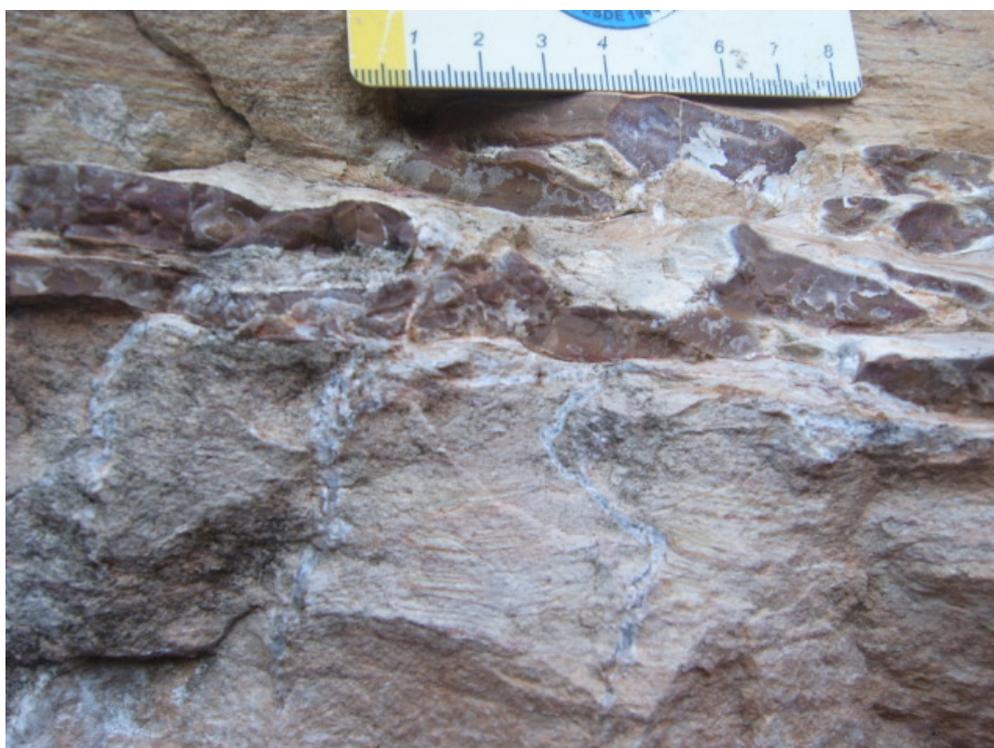


Figura III.9 –Superfície com gretas de contração na base da Formação Corumbataí em Alto Garças – MT. As gretas encontram-se preenchidas por calcita.

Figure III.9 - Mud crack level at the base of Corumbataí Formation in Alto Garças – MT. Mud cracks are composed of calcite.

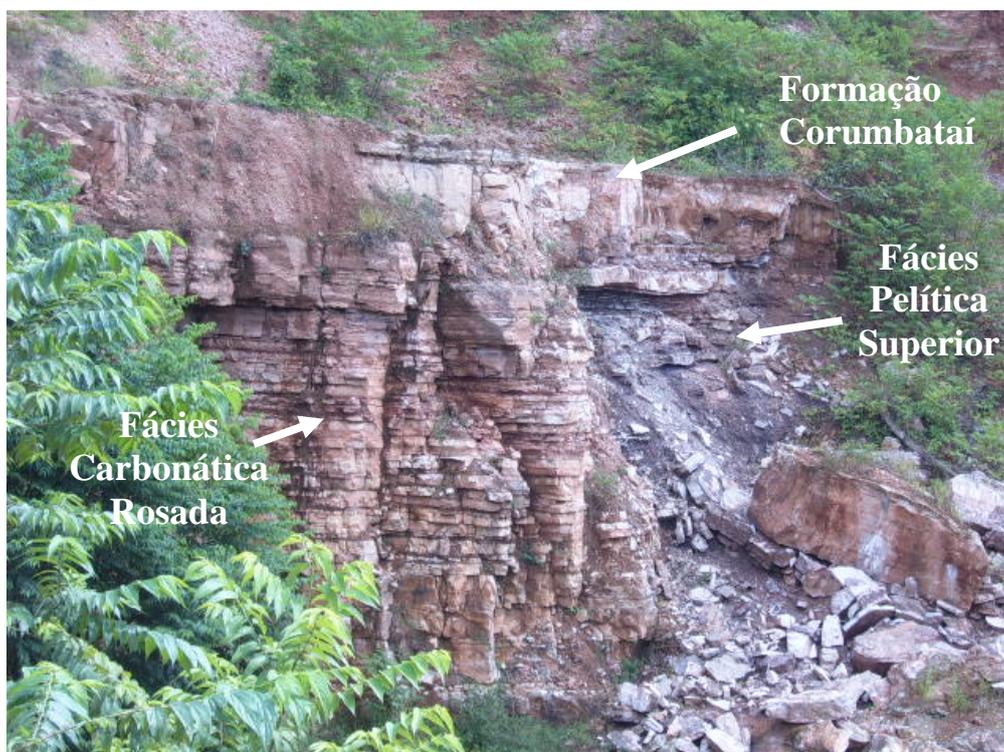


Figura III.10 –Falha normal na Formação Irati. Acima da falha ocorre um nível carbonático contínuo da Formação Corumbataí.

Figure III.10 – Normal fault in the Irati Formation. A continuous carbonate level of the Corumbataí Formation was deposited on the fault.

Comparação da composição palinológica e mineralógica da Formação Irati

Com o intuito de verificar a ocorrência de paleo microplâncton marinho – Acritarcas- nos pelitos do norte da bacia, 27 amostras foram analisadas no laboratório palinológico da TUBerlin, Alemanha. Dessas amostras, somente 5 apresentaram microfósseis, entre polens e esporos. Nem espécies do grupo Acritarca nem colônia de algas *Botryococcus*, que apresentam considerável distribuição nas porções centro e sul da bacia, foram recuperados. Os palinormorfos encontrados, em análise preliminar, são: gêneros *Lueckisporites*, *Protohaploxylinus*, *Striatopodocarpites*, *Staurosaccites*, *Lunatisporites*, *Alisporites*, *Limitisporites*, *Vittatina*, *Weylandites*, *Plicatipollenites*, *Convolutispora* e *Laevigatosporites* (Figura III.11). Esses palinormorfos são reconhecidos em toda extensão da bacia (Daemon & Quadros 1970, Marque-Toigo 1988, Cazzulo-Klepzig *et al.* 1989), e encontram-se na Zona *Lueckisporites virkkiae* (Souza & Marques-Toigo 2003). Na Bacia do Paraná, essa biozona corresponde às formações Palermo, Irati e base da Formação Serra. Num

nível de folhelho negro analisado de Alto Garças (AG-37), uma grande quantidade de *Incertae sedis*, provavelmente ovos de artrópode, ocorre entre os polens e esporos. Um breve estudo comparativo desse nível com níveis do sul da bacia, publicado nos anais do XLIII Congresso Brasileiro de Geologia, é apresentado a seguir.

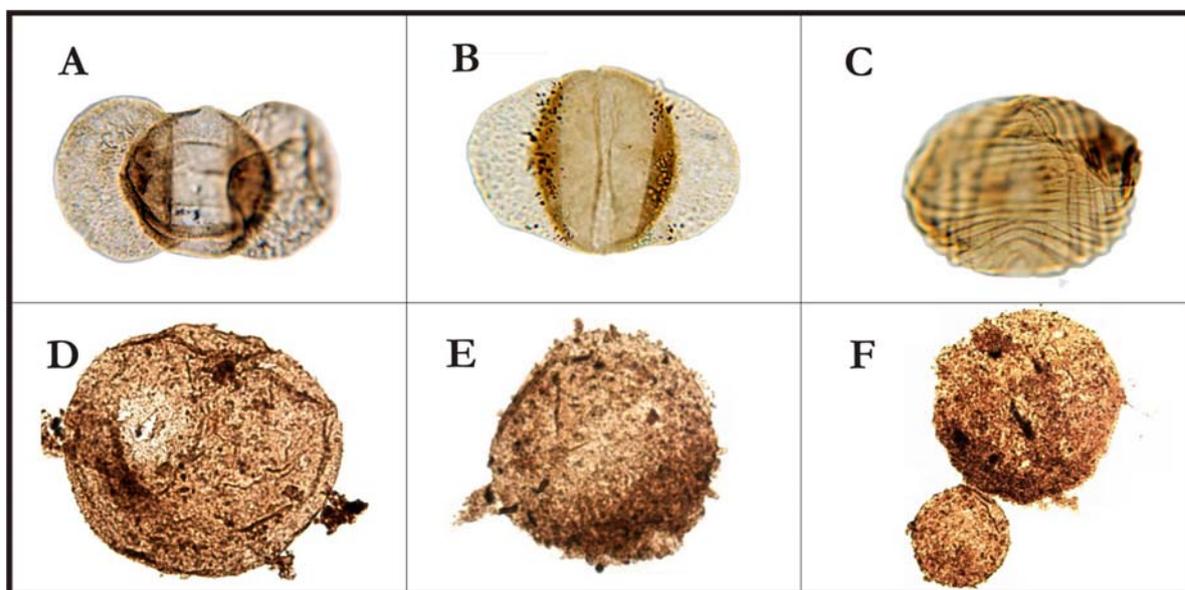


Figura III.11 - Palinomorfos de folhelhos negros da Formação Irati. **A, B, C:** Montividiu - GO e **D, E, F:** Alto Garças - MT. **A** - *Striatopodocarpites fusus*; 82 µm **B:** *Alisporites splendens*, 64 µm, **C** - *Weylandites lucifer*; 49 µm **D, E, F** - *Incertae sedis*, provavelmente ovos de artrópode (copépode?). **D:** 225 µm, **E:** 175 µm **F:** 150 µm e 75 µm.

Figure III.11 - Irati Formation palynomorphs. **A, B, C:** Montividiu - GO and **D, E, F:** Alto Garças - MT. **A** - *Striatopodocarpites fusus*; 82 µm **B:** *Alisporites splendens*, 64 µm, **C** - *Weylandites lucifer*; 49 µm **D, E, F** - *Incertae sedis*, probably arthropod eggs. **D:** 225 µm, **E:** 175 µm **F:** 150 µm e 75 µm.

Resumo expandido publicado no XLIII Congresso Brasileiro de Geologia 2006

MINERALOGIA E PALINOLOGIA DE NÍVEIS DE FOLHELHOS NEGROS DA FORMAÇÃO IRATI (PERMIANO) NAS PORÇÕES NORTE E SUL DA BACIA DO PARANÁ

C.W.D. Dos Anjos¹, E.M. Guimarães², P.A. Souza³

1 doutoranda do Instituto de Geociências/Univ. de Brasília. anjos@unb.br

2 Univ. de Brasília / Inst. de Geociências / Dep. de Mineralogia e Petrologia. rxedi@unb.br

3 Univ. Federal do Rio Grande do Sul / Inst. de Geociências / Dep. de Paleontologia e Estratigrafia. paulo.alves.souza@ufrgs.br

ABSTRACT

The Permian Irati Formation is a black shale-carbonate unit of the Paraná basin, it outcrops from Goiás up to Rio Grande do Sul states, Brazil. Its black shales contain up to 30% of organic matter and they are thicker in the southern. The mineralogy and palynology of the black shales are compared in three localities: Montividiu – GO, Alto Garças – MT and São Mateus do Sul – PR. The first two are localized in the northern portion and, the third one is in the southern of the basin. The analyzed black shales from these three sections have a similar palynological content with predominance of bisaccate pollen grains; poliplicate are subordinate and monosaccate pollen grains and spores are rare. In Alto Garças, the analyzed shale level is located beneath a stromatolitic bed and, it presents an irregular thick-walled sphaeromorph with size from 50 to 300 µm, not taxonomically identified yet. In the three localities, the analyzed shale levels present a very heterogeneous mineralogical content, in São Mateus do Sul there is a predominance of montmorillonite, illite and kaolinite, in Montividiu it occurs trioctahedral smectite and, in Alto Garças, talc is the clay mineral present. In these three levels, the similar spore/pollen ratio indicates few variations in the surrounding source areas. On the other hand, the mineralogical content shows an important terrigenous sediments input in the southern and, in the northern, a more restrict condition. This restricted condition is stronger in the level constituted by talc.

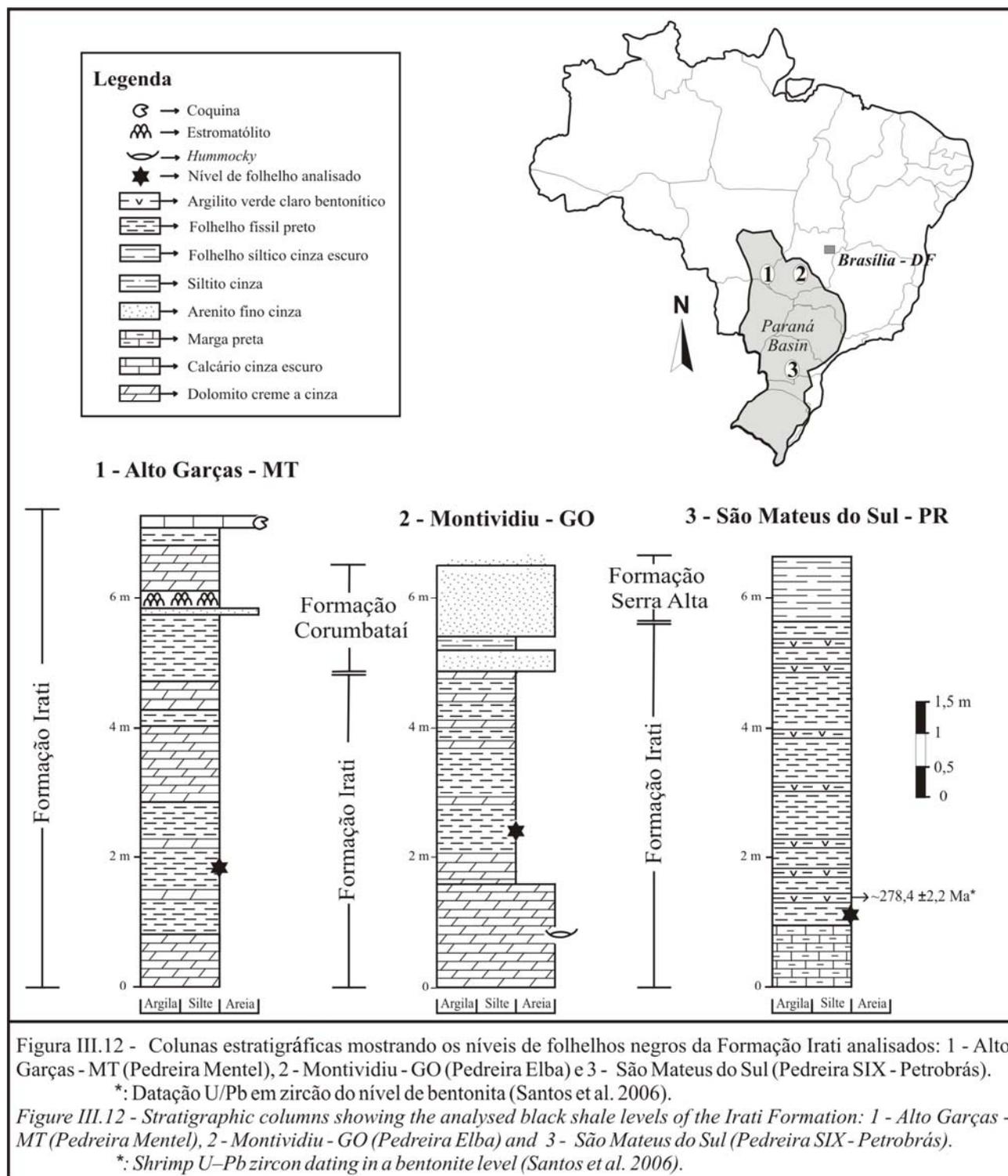
PALAVRAS-CHAVE / KEYWORDS :

Formação Irati, folhelhos negros, argilominerais, palinologia.

INTRODUÇÃO

A Formação Irati (Permiano), unidade pelito-carbonatada da Bacia do Paraná, estende-se de norte para sul desde os estados de Goiás e Mato Grosso, até o Rio Grande do Sul. Em toda a extensão da bacia, a unidade é caracterizada por folhelhos negros, predominantes na porção sul, sendo associados a rochas carbonáticas, por vezes oolíticas e silicificadas, margas e argilitos mais abundantes ao norte. Trabalhos realizados na Formação Irati no norte da bacia (Anjos 2003, Anjos & Guimarães 2003) vêm mostrando que a composição mineralógica dos pelitos dessa região difere daquela registrada a sul (Ramos & Formoso 1976, Rodrigues & Quadros 1976, Maynard *et al.* 1996). O presente trabalho compara a composição palinológica e mineralógica de pelitos da Formação Irati provenientes de três locais: Montividiu – GO e Alto Garças – MT, na porção norte da bacia, e São Mateus do Sul, no Estado do

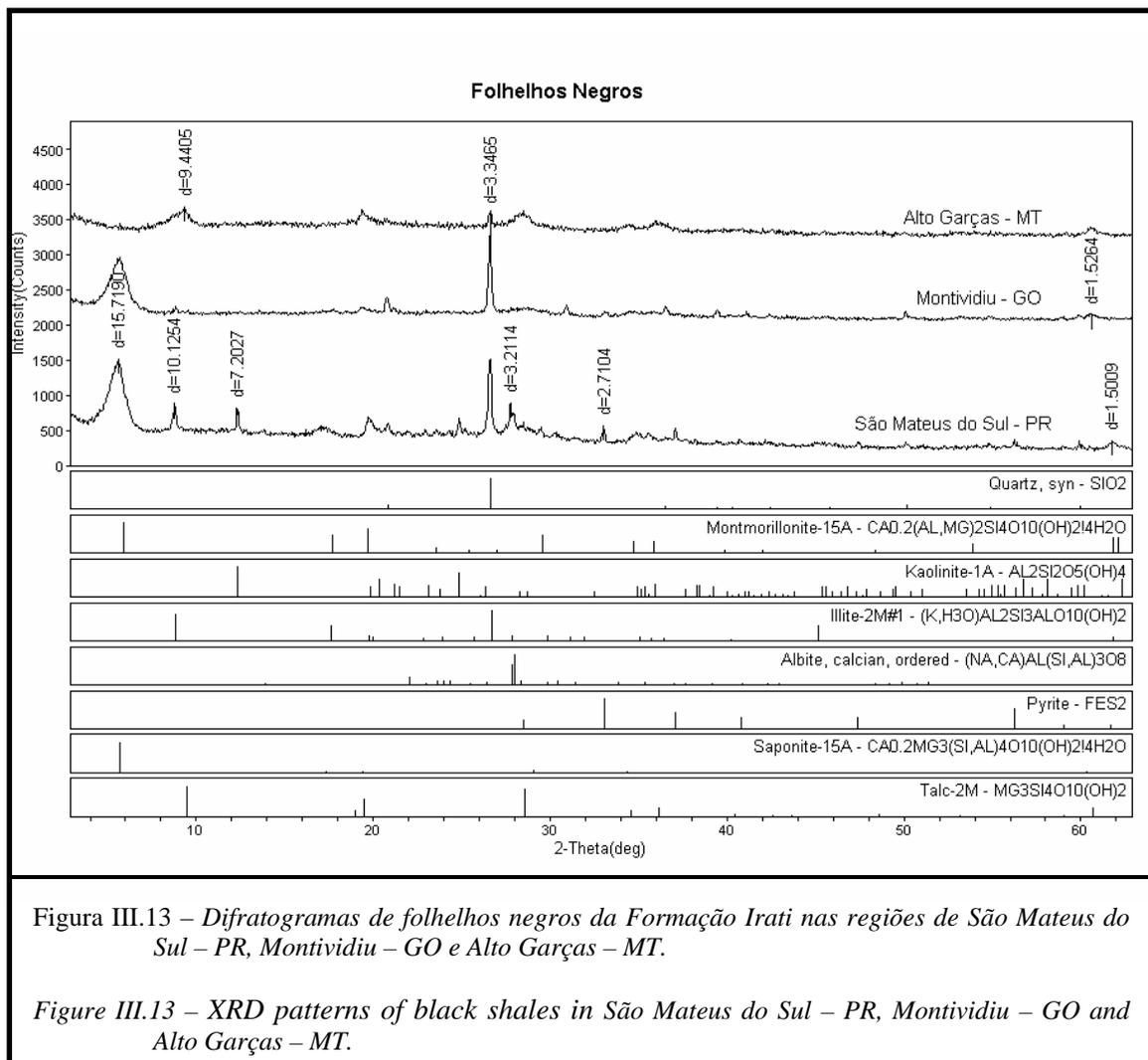
Paraná (Fig. III.12). O folhelho negro de São Mateus do Sul foi extraído do topo da unidade, a cerca de 4,5 m do contato com a Formação Serra Alta, e abaixo dos níveis bentoníticos. O folhelho negro de Montividiu também se encontra na porção superior da Formação Irati, a cerca de 2,5 m do contato concordante desta com a Formação Corumbataí. Em Alto Garças, as amostras são provenientes de um nível subjacente à camada estromatolítica, abaixo do nível de carbonato oolítico que, nesta região, está posicionado na porção superior da unidade (Anjos 2003). As análises palinológicas foram realizadas na *Technischen Universität Berlin* (Alemanha) e na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e as análises mineralógicas foram realizadas na Universidade de Brasília.



ASSOCIAÇÃO PALINOLÓGICA

Os três pelitos analisados possuem conteúdo palinológico semelhante, com um predomínio de grãos de pólen bissacados teniados (gêneros *Lueckisporites*, *Protohaploxypinus*, *Striatopodocarpites*, *Staurosaccites*, *Lunatisporites*) sobre bissacados lisos

(*Alisporites*, *Limitisporites*) e plicados (*Vittatina*, *Weylandites*), sendo raros monossacados (*Plicatipollenites*) e esporos (*Convolutispora*, *Laevigatosporites*). Essa associação palinológica insere-se na Zona *Lueckisporites virkkiae* (Souza & Marques-Toigo 2003, 2005). A razão grãos de pólen/esporos desses folhelhos manteve-se constante, indicando, dessa forma, que não houve



variações significativas na paleoflora circunvizinha, no relevo da área fonte e no transporte de sedimentos ao longo da bacia. Não há registro de micróplâncton nos folhelhos de Montividiu e de São Mateus do Sul, mas no folhelho negro de Alto Garças foi observado um esferomorfo de 50 a 300 µm, com parede relativamente grossa e de superfície irregular, ainda não descrito em outras porções da Formação Irati.

ESTROMATÓLITO

Na seção de Alto Garças, a cerca de 2,7 m acima do pelito analisado, ocorre um nível de estromatólitos. Esse bióstromo tabular possui uma espessura de 15 a 20 cm, tem um aspecto maciço na base e tanto os estromatólitos como os espaços entre eles encontram-se silicificados. Os estromatólitos são pseudo-cilíndricos e levemente

ramificados, com colunas com comprimento de 1 a 4 cm e diâmetro de aproximadamente 0,5 cm. Essa camada estromatólítica é semelhante a uma das camadas descritas por Fairchild et al. (1985) para a Formação Irati na região de Ponte Branca – MT.

MINERALOGIA

A composição mineralógica dos folhelhos, determinada por difração de raios-X, varia de uma para outra área, com predominância de argilominerais aluminosos no sul da bacia e magnesianos no norte (Fig. III.13). O folhelho de São Mateus do Sul é composto redominantemente por montmorilonita, além de illita, caolinita e quartzo, sendo a pirita um mineral acessório. Na porção norte da bacia, os folhelhos são constituídos pela esmectita trioctaédrica magnesiana, que pode estar acompanhada por

quartzo, além de traços de illita, dolomita e pirita. Em Alto Garças, subjacente ao nível estromatolítico, ocorre pelo menos um nível de folhelho constituído essencialmente por talco, com traços de esmectita trioctaédrica magnésiana, contendo também as prováveis algas ainda não identificadas.

As illitas e caolinitas encontradas em bacias sedimentares, em sua maioria, têm origem detrítica ou são produto de alteração de minerais detríticos, já as esmectitas podem ter gênese diversa. Essas últimas se formam tanto como produto de alteração de minerais pré-existentes como por autigênese. Em ambientes com disponibilidade de álcalis se formam as esmectitas dioctaédricas, como a montmorilonita. Particularmente em ambientes com alta concentração de Mg é comum a formação de esmectita trioctaédrica, talco, querolita, serpentina, paligorskita-sepiolita, além de minerais interestratificados. Nessas condições, argilominerais detríticos como a caolinita e a illita tendem a se transformar em esmectitas (Milot 1964, Chamley 1989, Weaver 1989).

REFERÊNCIAS

- Anjos C.W.D. 2003. *A influência térmica de intrusões ígneas sobre pelitos e rochas carbonáticas da Formação Irati, em Goiás*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 101p.
- Anjos C.W.D. & Guimarães E.M. 2003. Evidências de Metamorfismo de Contato nas rochas da Formação Irati, em Goiás. *In: SBGq, Congresso Brasileiro de Geoquímica, 9, Resumos Expandidos*, p.587-589.
- Chamley H. 1989. *Clay Sedimentology*. Ed. Springer-Verlag Berlin, 623pp.
- Fairchild T.R., Coimbra A.M., Boggiani P.C. 1985. Ocorrência de estromatólitos silicificados na Formação Irati (Permiano) na borda setentrional da Bacia do Paraná (MT, GO). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Resumo das Comunicações, **57**(1): 117.
- Maynard J.B., Chocyk J.M., Gaines R.R., Krekeler M.P., Prokopenko M., Summers A.M., Huff W.D. 1996. Bentonites in the Late Permian (Tatarian) Irati Formation of Brazil: geochemistry and potential of stratigraphic correlation. *In: Geological Society of America Annual Meeting, 28, Abstracts*, p. 280.

CONCLUSÃO

Os folhelhos negros analisados contém uma associação palinológica semelhante, entretanto, diferem na composição mineral. O conteúdo palinológico indica uma persistência da flora terrestre ao longo do entorno da bacia, associada a uma homogeneidade geomorfológica. Por outro lado, a presença de termos terrígenos na porção sul da bacia indica um importante aporte sedimentar nessa região. Na porção norte, a ocorrência de minerais magnesianos (esmectita trioctaédrica magnésiana e talco) indica uma maior restrição do corpo de água, particularmente acentuada no nível constituído por talco.

Agradecimentos Este trabalho contou com o suporte financeiro do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e do DAAD (*Deutscher Akademischer Austauschdienst* - Alemanha). A primeira autora agradece aos professores B-D. Erdtmann e E. Schrank, da *TU-Berlin*, e aos professores Maria Lea Salgado-Laboriau, D. Walde e D.A. Do Carmo, da UnB, pelo apoio nas análises palinológicas, na pesquisa de campo e sugestões no trabalho.

- Millot G. 1964. *Géologie des Argiles: Altération, Sédimentologie, Géochimie*. Ed. Masson et Cie, Paris, 499 pp.
- Ramos A.N. & Formoso M.L.L. 1976. Clay Mineralogy of the Sedimentary Rocks of the Paraná Basin, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, **6**(1):15-42.
- Rodrigues R. & Quadros L.P. 1976. Mineralogia de argilas e teor de Boro das formações paleozóicas da Bacia do Paraná. *In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 29, Anais*, p.351-379.
- Santos R.V., Sousa P.A., Alvarenga C.J.S., Dantas E.L., Pimentel M.M., Oliveira C.G., Araújo L.M. 2006. SHRIMP U-Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *GondwanaResearch*, **9**:456-463.
- Souza P.A. & Marques-Toigo M. 2003. An overview on the Palynostratigraphy of the Upper Paleozoic strata of the Brazilian Paraná Basin. *Rev. Mus. Argentino Nat.*, **5**(2): 205-214.
- Souza P.A. & Marques-Toigo M. 2005. Progress on the palynostratigraphy of the Permian strata in Rio Grande do Sul State, Paraná Basin, Brazil. *Anais da Acad. Brasileira de Ciências*, **77**(2):353-365.
- Weaver C.E. 1989. *Clays, Muds, and Shales*. Ed. Elsevier, New York, 819 pp.

IV – Artigo submetido ao Journal of Sedimentary Research

Detailed Status Information

Manuscript #	2008-023
Current Revision #	0
Submission Date	16th Feb 08
Current Stage	Waiting for Potential Associate Editor Assignment
Title	SAPONITE-RICH BLACK SHALES AND NONTRONITE BEDS IN THE PERMIAN IRATI FORMATION. ORIGIN AND THERMAL METAMORPHISM.
Suggested Running Title	SAPONITE-RICH BLACK SHALES AND NONTRONITE BEDS IN THE PERMIAN IRATI FORMATION.
Manuscript Type	Research Articles
Corresponding Author	Ms. Camila Dos Anjos (Universidade de Brasília)
Contributing Authors	Prof. Alain Meunier , Prof. Edi Guimarães , Dr. Abderrazak EL ALBANI
Associate Editor	Not Assigned
Keywords	black shales, clay minerals, saponite, nontronite, Irati Formation
Conflict of Interest	No , there is no conflict of interest that I should disclose, having read the above statement.

**SAPONITE-RICH BLACK SHALES AND NONTRONITE BEDS IN THE PERMIAN
IRATI FORMATION. ORIGIN AND THERMAL METAMORPHISM.**

CAMILA WENSE DIAS DOS ANJOS^{1*}
ALAIN MEUNIER²
EDI MENDES GUIMARÃES¹
ABDERRAZZAK EL ALBANI²

¹Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Brasília 70910-900, Brazil

²Université de Poitiers—HYDRASA, 40 Avenue Recteur Pineau, Poitiers 86022, France

* corresponding author: anjos@unb.br

Key words: black shales, clay minerals, saponite, nontronite, Irati Formation

ABSTRACT

The black shales and green claystones of the Permian Irati Formation have a notable mineral composition in the north part of the Paraná Basin: they are formed mainly by saponite and nontronite respectively. To determine the genesis of these pelites, samples from different areas of the north edge of the basin were studied by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Fourier transform infrared spectrometry (FTIR). Bulk chemical analyses of major and trace elements, including REE, were performed using ICP-AES and ICP-MS spectrometer respectively. The sedimentary sequence are locally thermally metamorphosed by sills, and the identification of the non-metamorphic and metamorphic assemblages is necessary, in order to research the geochemical signature of the sediment sources. Far from sills, besides saponite, the black shales are formed by quartz, talc, lizardite and nontronite. The green claystones have mainly nontronite, quartz, and lizardite. Next to diabase sill, the black shales and claystones have metamorphic crystals of saponite, talc, lizardite, pyroxene and plagioclase. These metamorphic minerals are distinguished from the sedimentary ones by their relative quantities and texture. Geochemical data show that Si-Mg and Si-Fe-Al are the mainly composition of the black shales and the green claystones respectively. The accessory minerals (spinel, pyroxene, amphibole among others) points to a source of sediments formed predominantly by basic- ultrabasic rocks. The positive correlation of Ti, Cr and P with Al indicates that the source rocks were weatherized. The nontronite-rich claystone has zircon, monazite and apatite as accessory minerals and is considered an ash fall level. The geochemical signature of this level points to andesitic volcanic rocks providing the ashes. Analyzing the geological provinces surrounding the Paraná Basin, basic- ultrabasic rocks are found in the Proterozoic Goiás Magmatic Arc. Permian volcanic activities with intermediate to basic composition are recorded in the Mitu Group, Central Andes.

INTRODUCTION

Black shales are usually composed of aluminous-rich clay minerals such as illite or illite-smectite mixed layer minerals (I-S MLMs) (Ramos and Formoso 1976, Chamley and Robert 1982, Anjos 1988, Chamley 1989, Holbourn *et al.* 1999, Chaminé *et al.* 2000, El Albani *et al.* 2002 among others). They form from sediments deposited in continental, transitional or marine environments, with high biological productivity rate and propitious conditions to accumulate organic matter (Leeder 1982, Einsele 1992, Quinby-Hunt and Wilde 1994, Mello *et al.* 1995, El Albani *et al.*, 1999). The black shales of the Permian Irati Formation were deposited in marine restrictive conditions (Milani *et al.* 1994, Araujo *et al.* 2000). The clay minerals of these shales are mainly dioctahedral and aluminous-rich in the central and southern parts of the Paraná Basin (Ramos and Formoso 1976, Rodrigues and Quadros 1976, Santos Neto

1993, Maynard *et al.* 1996). However, in the north part of the basin, they are unusually formed by Mg- and Fe-rich clay minerals (Dos Anjos 2003).

Because the Fe- and Mg-rich clay minerals may be formed in different surface conditions such as weathering or precipitation in sea water environments, the main question is: what is the origin of the Mg- and Fe-rich clay minerals forming the sediments? The present work aims to determine the origin of these clay minerals through a petrographical, mineralogical and geochemical study of the black shales and the interbedded green beds. It is expected that the black shales conserve the mineralogical and chemical signature of the different steps of their depositional history. However, the Irati Formation, as the other units of the Paraná basin, is intruded by diabase sills of few meters to 200 meters thick (Petri and Fúlfaro 1983), and the black shales are thermally metamorphosed in the vicinity of these intrusions (Dos Anjos 2003). Thus, it is necessary to distinguish the non-metamorphic assemblages from the metamorphic ones in order to research the signatures of the sediment sources.

GEOLOGICAL SETTINGS

The geological framework of the Paraná Basin

The Permian Irati Formation is a black shale-carbonate sequence of the Paraná Basin, - a large intracratonic basin located at the middle-eastern part of the South America Platform (Fig. VI.1). This basin was filled between the Late Ordovician and the Late Cretaceous by sedimentary-magmatic sequences which are arranged in six second order supersequences (Milani *et al.* 1994): Rio Ivaí (Ordovician-Silurian), Paraná (Devonian), Gondwana I (Carboniferous-Permian), Gondwana II (Triassic), Gondwana III (Jurassic-Cretaceous) and Bauru (Cretaceous). The Rio Ivaí, Paraná and Gondwana I supersequences represent Paleozoic transgressive-regressive cycles. The Gondwana II, Gondwana III and Bauru supersequences are composed of continental sedimentary series associated with igneous rocks.

In the Gondwana I supersequence, the Irati Formation was deposited in marine restrictive conditions which became progressively more saline to the top of the series. The formation contains typical Gondwana fossils such as the *Glossopteris flora* (White, 1908) and the mesosaur fauna (Mac Gregor 1908). Fish remains, ostracod and gastropod shells are also important records which sometimes form coquina levels.

The Irati Formation is 40 m thick in average (Mendes *et al.* 1966). It is subdivided in Taquaral and Assistência Members (Barbosa and Gomes 1958). The Taquaral Member is formed by gray pelites deposited on a basal conglomerate that marks the beginning of the deposition of this formation. From the top, the Assistência Member is constituted by dolostones and limestones alternating with dark gray to

black shales which contain up to 30% of organic matter (Pádula 1968). In the northeastern part of the basin there are some millimeters to centimeters thick levels of gypsum and nodular anhydrite which indicate confined evaporitic conditions (Santos Neto 1993). In the south of the basin, the Assistência Member oil shales are exploited in the PETROBRAS-Six mine, located near São Mateus do Sul town (Paraná state, Brazil). The ore is concentrated in two main horizons: 6.5m and 3.2m thick layers with 6.4% and 9.1% oil content respectively (Pádula 1968). Bentonite beds are intercalated within the 6.5 m thick layers (Coutinho *et al.* 1988; Maynard *et al.* 1996). They are light gray claystones of 2 to 4cm thick. Their U-Pb zircon age is 278.4 ± 2.2 Ma (Santos *et al.* 2006).

Organic geochemistry data of the Irati Formation black shales reveal that these rocks do not have experienced an important burial: the maximum burial depth is 2 to 3 Km (Araújo *et al.* 1996). Considering a gradient of 20°C/Km and a mean surface temperature of 20° C, Araújo *et al.* (1996) estimated a maximum burial temperature of 60 to 80°C.

All the Pre-Cretaceous units of the Paraná basin present igneous intrusions (Gomes 1959), that are related to the Serra Geral magmatism event (138–127 Ma). The heat generated by sills diffused inside the organic-rich rocks of the Irati Formation and triggered synchronous processes of hydrocarbon generation and migration which characterize an atypical petroleum system (Araújo *et al.* 2000). Specifically in the north part of the basin where the low degree of burial did not favor the thermal maturity, the thermal effect of sills is more important. Here, the organic-rich source rocks experienced a high degree of thermal maturity (Souza *et al.* 2005).

The heat diffusing from the sills caused mineral reactions which significantly changed the mineral assemblages of the sedimentary rocks of the Irati Formation. In the northeast part of Paraná basin (São Paulo state, Brazil), the temperature elevation has provoked the formation of pyroxene and chlorite in the sedimentary rocks (Amaral 1970, Girardi *et al.* 1978). The formation of pyroxene, serpentine and talc in the pelites and carbonate rocks in the north part of the basin (Sucal quarry) has been observed in the vicinity of a 13 meters diabase sill (Dos Anjos 2003). However, these host rocks preserved the sedimentary Nd isotopic signature. Their REE patterns differ from that of the sill, showing that the interaction between the igneous and sedimentary rocks was limited. Thus, the heat transfer occurred mostly by thermal diffusion and not by fluid convection (Santos *et al.* 2003).

Northern part of the Paraná basin

The Taquaral and Assistência members are about 10m and 30m thick respectively in this part of the basin (Costa *et al.* 1981; Rodrigues 2001). The Taquaral Member is composed of a basal fine conglomerate overlain by white to white gray fine sandstones, siltstones and claystones with chert

intercalations (Rodrigues 2001). The lower contact of the Taquaral Member with the Aquidauana Formation is marked by an erosional unconformity. The Assistência Member is formed of an alternation of centimetric beds of dark gray to black shales and dolostone. Some gray to black claystones, marls and oolitic beds, and a few beds of green to greenish gray claystones and siltstones are interbedded in the black shales. Stromatolitic levels have been observed close to Alto Garças town.

Nowadays, the northern part of the basin is surrounded by Archean and Proterozoic rocks of the Paraguay and Brasília fold belts. These units belong to the Tocantins Province, a large Brasiliano/Pan-African orogen formed between Amazonian, São Francisco/Congo and Paraná cratons, stabilized since the end of the Brasiliano Cycle, ~ 600 Ma (Almeida *et al.* 1981, Pimentel *et al.* 2000). In the vicinity of the basin occur metasediments of the Cuiabá Group (Paraguay fold belt) and orthogneisses, meta volcano-sedimentary series and post-orogenic granites of the Goiás Magmatic Arc (Brasília fold belt).

Sample location

The samples were collected in the northern part of the Paraná basin, which is located in the Center-West of Brazil (Goiás and Mato Grosso states). In this region, the dolostone levels of the Assistência Member (Irati Formation) are exploited in six quarries located between Alto Garças and Montividiu towns: Mentel, Império, Ruaro, Metago, Sucal and Elba (Fig. IV.1). Some quarry fronts show diabase sills intruding the sedimentary sequence. Their maximum thickness is of about 13 m. At different localities and distances of the sills, 27 samples of shales and claystones were selected (Fig. IV.2 and Table IV.1). Non thermally metamorphosed shales are found next to Alto Garças, Portelândia, Perolândia and Montividiu towns. The last three ones exhibit sections with intruded diabase sills.

METHODS

Samples were studied by means of optical microscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) with EDS micro-analyzer, transmission electron microscopy (TEM) and Fourier transform infrared spectrometry (FTIR). Bulk chemical analyses of major and trace elements, including REE, were performed using ICP-AES and ICP-MS spectrometer respectively.

X-ray diffraction data were obtained from randomly oriented powder and oriented preparations. The samples were gently crushed in an agate mortar and then dispersed into distilled water using ultrasonic treatment. The <1 μ m and <2 μ m fractions were separated by centrifugation. The oriented preparations were analyzed in air-dried (AD) and ethylene glycol (EG) solvated states. The XRD patterns

were recorded using a PANanalytical Xpert Pro diffractometer equipped with a Xcelerator detector (Ni-filtered Cu-K α radiation, 40 kV, 40 mA and step size of 0,017 $^{\circ}$ 2 θ).

The diffractograms have been decomposed into Gaussian and Lorentzian bands using DECOMPXR (Lanson 1997). The full-width at half-maximum intensity (FWHM) of the (001) reflection of smectite and talc was measured in order to investigate the variation of their crystallinity (coherent scattering domain size or CSDS) at different distances of the sills. The identification of the octahedral sheet type of the clay minerals was made after decomposition of the diffraction peaks in the 1.48 to 1.55 $^{\circ}$ 2 θ Cu K α angular domain according to the following parameters (Bailey 1980; Brindley 1980):

- 1.53Å or 1.52Å: (06-33) reflections of saponite and nontronite respectively,
- 1.527Å and 1.515Å: (060) and (330) reflections of talc respectively,
- 1.538Å and 1.505Å: (060) and (061,204) reflections of lizardite respectively.

The relative proportions of di- and trioctahedral clay minerals were obtained using the intensity ratio of the (060) or (06,33) peaks typical of the dioctahedral and trioctahedral species.

Saponite and nontronite-rich samples were respectively Ca-, K- and K-Ca-saturated with KCl 1N and CaCl₂ 1N to investigate the presence of low-, intermediate- and high-charge layers in the smectite crystal structure. The oriented preparations of these saturated samples were analyzed in air-dried and ethylene glycol solvated states. According to the interlayer composition, low-, intermediate- and high-charge layers have the following behavior in the Ca-EG and K-EG states (Meunier *et al.* 2004):

- low-charge layers: two sheets of EG molecules ($d_{001} \approx 17\text{Å}$) in both Ca- and K-saturated states;
- intermediate-charge layers: two ($d_{001} \approx 17\text{Å}$) or one ($d_{001} \approx 13\text{Å}$) sheets of EG molecules in the Ca- and K-saturated states respectively;
- high-charge layers: 1 ($d_{001} \approx 13\text{Å}$) or zero ($d_{001} \approx 10\text{Å}$) sheet of EG molecules in the Ca- and K-saturated states respectively.

The percentage of the low-, intermediate- and high-charge layers in the stacking was estimated using the Newmod software (Reynolds 1985).

Some accessory minerals were identified in the 50-200 μ m fraction using XRD. However, because shales are small sized grain rocks, it was necessary to investigate the 2-50 μ m fraction. A mineral separation has been performed on that size fraction using dense liquids (bromoform-ethanol mixture with $d = 2.72$ g/mL) for three shale samples far from the sill influence. XRD patterns of randomly oriented powders of the two separates ($d < 2.72$ g/mL and $d > 2.72$ g/mL) have been studied.

After optical observations, thin sections were analyzed using a JEOL 5600 LV scanning electron microscope equipped with an energy dispersive analysis system-EDS (accelerating voltage 15 kV, probe current 2.5 nA, backscattered electron mode). The morphology of the separate clay crystallites

was studied using TEM. A $<2\mu\text{m}$ fraction was dispersed in a copper grate and then recorded in a TEM/STEM Philips CM120 equipped with EDS spectrometer and operating at 120 kV.

FTIR spectra in the $4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ range were obtained using a Nicolet 510 FTIR spectrometer. The pellets were prepared by mixing 1 mg of sample with 150 mg of KBr and heating overnight at 110°C to remove the adsorbed water.

Whole rock major and trace elements were analyzed using ICP-AES and ICP-MS respectively in the SARM laboratory (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux du CNRS, Nancy) according to the analytical conditions employed in this laboratory (<http://www.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM>). The RRE patterns were normalized to the CI-chondrite (Evensen *et al.* 1978) and compared with the average shales PAAS (Taylor and McLennan 1985) and NASC (Gromet *et al.* 1984).

RESULTS

Petrographical characteristics

Sedimentary features (non metamorphosed sedimentary rocks) --- The black shales are finely laminated and beds lightly undulated. The claystones are massive to finely laminated (Fig. IV.3 and IV.4). Both are mainly composed of Mg-, Fe-clay minerals, quartz, micritic calcite-dolomite and occasionally feldspar (Table IV.2). Clay minerals are oriented parallel to the sedimentary bedding. Quartz grains are moderately-sorted (clay-silt fraction) and sub-rounded in the majority of the samples, except in a nontronite bed from Portelândia (sample POR-56), where they are sub-angular and poorly-sorted (Fig. IV.3e). Stylolites and microveins filled with organic matter, calcite, quartz, pyrite and pyrolusite occur parallel or oblique to the lamination (Fig. IV.3d).

Metamorphic features (metamorphosed sedimentary rocks) --- The meta-shales and meta-claystones preserve the sedimentary lamination (Fig. IV.3). However, metamorphic mineral reactions are observed in local environments. An ostracode-rich meta black-shale and a meta-claystone, exhibit albite pseudomorphs of ostracod carapaces (Fig. IV.3b).

The talc crystals of the meta black-shale in contact with the sill are not parallel to the sedimentary lamination. They are randomly orientated due to crystal growth after the depositional time. When compared with a talc-rich bed far from the sill, the metamorphic talc crystals are characterized by a higher crystallinity (Fig. IV.5a). The iron oxide grains of this sample in veins or disseminated in the matrix, exhibit a cubic habit with a maximum size of $30\mu\text{m}$. The unusual cubic shape suggests that the

iron oxide grains are metamorphic pseudomorphs of pyrite which are abundant in the non-metamorphosed black shales.

A green meta-claystone in contact with a diabase sill is mainly composed of saponite. Talc is present in lower amounts. The clay crystals are randomly oriented (Fig. IV.4a) and characterized by a higher crystallinity than their equivalent in non-metamorphosed black-shales (Fig. IV.5b). The meta-claystones at 0.7 and 1 m far from the sill (samples 7 and 18) present metamorphic 1 to 20 μm length euhedral pyroxene crystals (enstatite-augite) dispersed in the matrix (Dos Anjos 2003).

Accessory minerals

The accessory minerals of the 50-200 μm fraction were determined from samples near and far from the sills (Table IV.2). The dominating species are: pyrite, iron oxide, quartz and feldspar (Fig. IV.5). The 2-50 μm fraction is mainly composed of mafic silicates, spinel, garnet, argentite and miargyrite. Among the mafic silicates, amphibole was detected both in XRD patterns and SEM-EDS analyses. Some detrital grains with a composition of Si-Mg and Si-Al-Fe-Mg, detected only in SEM-EDS analyses, were considered as pyroxene-like minerals, according to their morphology (Fig. IV.5b).

Most often, the accessory minerals are homogeneously distributed among the different sedimentary layers. However, some beds are relatively enriched: the green claystone from Portelândia (sample POR-56) is anomalously rich in zircon and monazite. Based on crystal morphology, two populations of zircon were distinguished: rounded grains and euhedral prismatic crystals (Fig. IV.4e, f). Feldspars are scarce in this sample: only one K-feldspar grain was detected in SEM-EDS analyses. The spinel is chromite. The other samples contain Cr-magnetite and magnetite. The PbBa silicate, Hyttsjoite (Grew *et al.* 1996), is relatively abundant in black shales from Montividiu (Fig. IV.4d).

Mineralogical composition of the clay fraction

Black shales and green claystones are mainly composed of saponite and nontronite respectively (Fig. IV.6, 7, 8, and 9). Some other clay minerals are present in lower amounts: talc, lizardite, mica and chlorite. Talc and lizardite occur as major, minor or trace constituents. Mica and chlorite are always a trace constituent. Chlorite occurs only in three samples from Portelândia.

Saponite --- The trioctahedral smectite was identified by a d_{001} ranging from 14.9 to 15.5 Å in the air dried state that shifts to 16.8-17.2 Å in the EG-state and a d_{060} at 1.53 Å. The FWHM of the (001) reflection varies from 0.7 to 1.2 in samples far from sills. This index is stabilized around 0.6 in pelites thermally metamorphosed (Fig. IV.5). The 3675 cm^{-1} band (OH-stretching region), indicates the presence

of 3Mg-OH groups (Grauby *et al.* 1994). Consequently, the smectite type is saponite. XRD patterns in the EG-state show that the (002) peak profile is symmetrical and the d_{002} varies from 8.45 to 8.56 Å. This indicates that the saponite crystallites are composed of fully expandable layers (Reynolds 1980). This is confirmed by K- and Ca-saturated samples (Fig. IV.10). After glycolation, the 14.5 Å peak in the K-EG state shifts to 16.9 Å in the Ca-EG one, showing that saponite layers are low-charge. The saponite crystallites (TEM images) are anhedral and edge rolled (Fig. IV.11a).

Nontronite --- A Fe-rich dioctahedral smectite (nontronite) has been characterized by the following XRD properties: 1) the d_{001} reflection ranges from 14.5 to 15.7 Å in AD-state and shifts to 16.8-17.2 Å in EG-state; 2) the d_{060} reflection at ~ 1.52 is typical of Fe^{3+} -dioctahedral sheets (Brindley 1980); 3) the broad OH-stretching band between 3558 and 3585 cm^{-1} indicates the presence of 2Fe^{3+} -OH and Fe^{3+} -Al-OH groups which absorption bands are at 3550 and 3570 cm^{-1} respectively (Farmer 1974; Goodman *et al.* 1976). Some nontronite samples show also a band at 874 cm^{-1} which is typical of Al- Fe^{3+} -OH groups (Farmer 1974; Goodman *et al.* 1976). The profile of the nontronite (002) peak (8.45-8.56 Å) in the EG-state is symmetrical. Nontronite crystallites (TEM images) exhibit a euhedral hexagonal habit from isometric plates to elongated laths (Fig. IV.11b).

XRD patterns of nontronite from sample POR-56 show a (001) peak at ~ 17 Å and ~ 15 Å in the Ca-EG, and K-EG states respectively. The expandability difference is due to the presence of low- and intermediate-charge layers in the crystallites. A Newmod simulation gives the following composition: 70% intermediate-charge layers, and 30% low-charge layers. In POR-59 sample, the (001) peak of nontronite is measured at ~ 17 Å in the Ca-EG state. In the K-saturated state, the broad (001) peak at ~ 13 Å (AD) shifts to 17 Å after glycolation and a broad band appears at ~ 10 Å. The peak at 13 Å results from the randomly ordered interstratification of low-, intermediate- and high-charge layers. The broad band at ~ 10 Å formed in a K-EG state confirms the presence of high-charge layers. A simplified 2 components simulation using Newmod gives the following composition: 60% low-charge layers, 40% high-charge layers.

Talc --- It is characterized by (001), (060) and (330) reflections at 9.41 Å, 1.527 Å and 1.515 Å respectively. The FWHM of the (001) reflection is 1.25 and 0.56 in enriched levels far from and in contact with sill respectively (Fig. IV.5a). Talc was detected using FTIR by a more intense absorption band at 3675 cm^{-1} than saponite and sometimes by another band at 3660 cm^{-1} typical of the 2Mg-R-OH groups. Synthetic talc with different transition metal ions (R = Ni, Fe, Zn or Co) present a shift of the 2Mg-R-OH vibrations in the range 3661-3664 cm^{-1} (Wilkins and Ito 1967). In natural samples, the shift of the 2Mg-R-OH band indicates that Mg is partially replaced by other divalent cations (Petit *et al.* 2004). Talc crystals present two different morphologies (TEM images): tabular in the non-metamorphosed shale and prismatic in metamorphosed ones (Fig. 11c, d).

Lizardite --- This mineral has been detected using XRD by the (001), (060) and (061,204) peaks at 7.27 Å, 1.538Å and 1.505Å respectively. The IR patterns present absorption bands in the range 3685-3693 cm⁻¹, and also at 670 cm⁻¹ and 605 cm⁻¹.

Mica --- It was identified in the XRD patterns by (00l) reflections at 9.9, 4.99 and 3.31 Å. One crystal of mica was observed using TEM in a nontronite-rich claystone (Fig. IV.11e). This elongated crystal has rounded edges, showing dissolution features.

Chlorite --- In the XRD patterns chlorite presents very low intensity 00l reflections at 14.45, 7.23 and 4.81 Å in only three samples.

Chemical composition

Matrix --- Chemical micro-analyses of the shale and claystone matrix at different distances of the sill were plotted in a M⁺-4Si-3Mg ternary diagram where M⁺ represents the summation of the Na⁺, K⁺ and 2Ca²⁺ ion amounts, 4Si and 3Mg the amounts of Si⁴⁺ and Mg²⁺ divided by 4 and 3 respectively (Fig. IV.12). Because of the tiny size of the crystals, most of the analyses do not plot in the composition field of a single mineral species but rather in that of biphased (mixing lines) or triphased (sub-triangles) mineral assemblage. Single phase compositions are found at the intersections of mixing lines or mixing lines with triangle sides. That is the case for talc, lizardite, saponite, albite and calcite. The different tri-phased assemblages must be coherent with both the mineral determination using XRD data and SEM observations. This is particularly important when the composition sub-triangle in the M⁺-4Si-3Mg coordinates are overlapping. This is the case for the saponite – quartz – calcite, saponite – lizardite - calcite, nontronite – quartz – talc and saponite – quartz - albite assemblages.

Whole rock --- Bulk rock chemical compositions are given in Table IV.3. They form two groups according to the relative abundance of Mg, Al and Fe components: Si-Mg and Si-Fe-Al. Both groups are alkali poor: less than 2 wt%. Two samples are Ca rich (6 and 7 wt%) because of the presence of carbonates (calcite and dolomite).

Trace elements may be used to research the source of the sediments. Most of them are incorporated in accessory minerals such as spinel, rutile or anatase. Excepting the results of the nontronite-rich claystone (sample 56), that differs geochemically from the analyzed samples, the Ti, Cr and P contents are positively correlated to Al (Fig. IV.13). A similar relation is observed in weathered profiles developed on basic or ultrabasic rocks, where the less soluble elements are systematically concentrated in altered horizons even if they are in low amounts in the parent rock. Bauxite deposits may form on basic and ultrabasic rocks.

The CI-normalized REE patterns show that the pelites are systematically LREE richer than HREE with a negative Eu-anomaly. The shape of all the patterns is similar to that of PAAS and NAAS (Fig. IV.14). Three groups can be distinguished: REE enriched pelites relative to PAAS and NAAS with a high negative Ce-anomaly; pelites with REE content close to PAAS and NAAS; and RRE depleted pelites. The REE content of the pelites can be correlated with the variation of the clay mineral assemblages: talc-saponite with the depleted pelites; saponite-lizardite-nontronite with pelites close to PAAS and NAAS; nontronite with REE enriched pelites. The two last groups exhibit a negative Ce-anomaly, which is higher in nontronite samples.

DISCUSSION

The diagenetic thermal regime of the Irati Formation rocks before the intrusion of Cretaceous diabase sill did not attain temperatures up to 60 to 80°C (Araújo *et al.* 1996). Even if little is known on the kinetics of Mg-rich trioctahedral smectites in natural systems, one knows that these diagenetic conditions do not lead to the disappearing of saponite (Whitney 1983). Therefore, the clay mineral assemblages forming the black shales and the claystones have preserved the signature of their depositional context if they were not affected by the local thermal metamorphism generated by the sills. On the contrary, most of the mineralogical modifications observed in the rocks sampled close to the sills may be attributed to the thermal metamorphism aureole.

The origin of the Mg-, Fe-rich clay minerals

From literature, one knows that clay mineral assemblages composed of Mg- and Fe-smectites may be observed in two different geological contexts: 1) evaporitic basins with volcanic contribution; 2) weathering profiles developed on mafic-ultramafic rocks (see Meunier 2005 for a review).

Mg-rich clays are known to form in evaporites (stevensite, saponite) but the high pH and salinity conditions favor the precipitation of salts (gypsum for instance). Volcanic ashes or detrital silicates react in these high alkaline systems forming zeolites (Chamley 1989). Mg-clay minerals, especially sepiolite, palygorskite, stevensite and more rarely talc, can be formed in alkaline and saline conditions either by direct precipitation from solution, by conversion of dolomite or by topotactic overgrowth on pre-existing phyllosilicate templates (April 1981; Khoury *et al.* 1982; Rehim *et al.* 1986; Akbulut and Kadir 2003; Cuevas *et al.* 2003; Karakaya 2004). In Neogene lacustrine sediments, where sepiolite, palygorskite and saponite are the dominant clay minerals, Akbulut and Kadir (2003) observed

that saponite was formed in the dissolution voids that enclose small volcanic-glass particles. They do not describe any transitional form between saponite and palygorskite-sepiolite.

The salinity of the Irati Formation varied from normal to hypersaline (Sanford and Lange 1960; Rodrigues and Quadros 1976; Santos Neto 1993) and some centimetric levels of gypsum and nodular anhydrite in dololomite occur in the northeastern part of the basin (Santos Neto 1993). Dos Anjos (2003) described sepiolite as trace mineral in the dolomites of the Irati Formation; however, neither sepiolite nor minerals typical of evaporitic system have been found in the black shales and the interbedded claystones. The presence of sepiolite, gypsum and anhydrite suggests that, if existing, the evaporitic conditions were not permanently established during the depositional time of the dolomite levels. Consequently, evaporitic conditions during the deposition of the pelites are highly speculative. On the contrary, pelites result from a terrigenous entrance as shown by the presence of quartz, feldspar and other detrital minerals. This suggests a period of erosion under climatic conditions favoring a deep weathering of basic- to ultrabasic rocks.

Weathering and hydrothermal alteration processes of mafic-ultramafic rocks lead to the formation of Mg- and Fe-rich clay minerals (Velde and Meunier 2008). Saponite, talc and lizardite are known to form in destabilized pyroxene, olivine or amphibole (Eggleton and Boland 1982; Nahon *et al.* 1982; Fontanaud and Meunier 1983; Noack and Duplay 1983; Colin *et al.* 1990; Noack *et al.* 1993; Sakharov *et al.* 2004; Yalçın and Bozkaya 2006). Under weathering conditions, nontronite crystallizes in different chemical microsystems: upper levels where the rock structure has been erased (last weathering stage); cracks inside olivine or pyroxene; intergranular joints between olivine and Al-bearing minerals (Nahon *et al.* 1982; Fontanaud and Meunier 1983; Noack *et al.* 1993). Nontronite of hydrothermal origin forms at low-temperature conditions from biotite and amphibole (Kelling *et al.* 2000).

What could be the sediments sources in the northern part of the Paraná basin? Several basic and ultrabasic rock types outcrop around the basin northern border: pyroxenite, amphibolite, serpentinite, talc schist and metabasalt. All these rock types belong to the meta volcano-sedimentary sequences of the Neoproterozoic Goiás Magmatic Arc. These sequences are tectonically separated by orthogneisses of dioritic to granitic composition which are frequently mylonitized (Dardenne 2000). Those mafic-ultramafic rocks could be the source of Mg- and Fe-clay minerals forming the black shales and green claystones. However, the absence of clay minerals formed in the weathering profiles granitic rocks such as kaolinite and dioctahedral Al-rich clay minerals suggest that these rocks did not outcrop in large areas during the Permian.

Besides, the possibility of contemporaneous volcanic contribution is enlarged by the occurrence of ash fall levels in the Gondwana. Thus, the nontronite-bearing claystones could result from the alteration of volcanic ashes coming from distant volcanoes.

The presence of mafic detrital silicates (amphibole and pyroxene) and chromium spinel in the black shales of the Irati Formation on one hand and the absence of detrital alkali- and Al-rich clay minerals on the other hand indicate that the sediment sources was mainly composed of weathering profiles formed on mafic/ultramafic rocks. This is coherent with the RRE patterns and the correlation of Cr, Ti and P with Al.

Euhedral zircon, monazite and apatite crystals in the green beds (nontronitic levels), and in less amounts in the black shales, militates for a contribution of volcanic ash. The negative Ce-anomaly observed in the nontronite-rich beds and in some black shales in which nontronite is present, appoints for an interaction between saline water and volcanic ashes. Indeed, such an anomaly has been observed in Fe-smectites formed in equilibrium with the seawater (Piper 1974; Desprairies and Bonnot-Courtois 1980).

Several tuff, bentonite or tonstein beds have been described in the Carboniferous and Permian units of the Gondwana basins (Fig. IV.15). The Permian units of the southern part of the Paraná basin (Irati, Rio Bonito and Yaguari Formations) exhibit several centimeter thick bentonite and tonstein layers (Coutinho *et al.* 1988; Maynard 1996; Matos *et al.* 2001; Calarge *et al.* 2003, 2006; Coutinho and Hachiro 2005; Santos *et al.* 2006). The chemical analyses of these levels show that they derived from rhyolitic ashes. The probable source of the ashes was the Choiyoi Province (Fig. IV.16), a calc-alkaline magmatic arc developed between 275 and 250Ma in the southern Gondwana (Kay *et al.* 1989).

Intermediate to mafic ash fall layers are also described in the Gondwana basins. Some trachyandesitic bentonite layers are reported in the Carboniferous Juruá Formation in the Solimões basin, Northern Brazil (Alves and Vaz 2006) and in the Permian Beauford Group in the Karoo basin, South Africa (Keyser and Zanada 1988). Basaltic/andesitic tuff beds occur in the Permian Prince Albert Formation in the Main Karoo basin, South Africa (McLachlan and Jonke 1990; Stollhofen *et al.* 2000).

According to the geochemical classification of Winchester and Floyd (1977), the nontronite-rich bed has an andesitic composition (Fig. IV.15). It is clearly different from the rhyolitic ashes observed in the south of the basin. This could suggest that the volcanic provinces providing the ashes were different. The Mitu volcanic area in the Central Andes, is possibly an alternative source for the ashes supposed to have contributed to the deposition of the nontronite-rich bed (Fig. IV.16). Indeed, this area is mainly formed of alkaline basalts with subordinate tholeiitic basalts, dacites and rhyolites. The volcanism is related to the extensional tectonics which affected this area during the interval between the pre-Andean (“late Hercynian”) and Andean orogenies (Kontak *et al.* 1990). Near the Titicaca Lake (Peru), isotopic ages of Mitu magmatism reveals a Permian (280–260 Ma) activity (Sempere *et al.* 2002).

Effect of the thermal metamorphism on the clay minerals

In general, the same mineral species are observed far from and near the sill. However, significant differences are observed in crystallinity, texture and relative quantity. The FWHM decreases near sills for saponite and talc, indicating that the size of their coherent scattering domain increases. Furthermore, the randomly oriented saponite and talc particles in the metamorphosed zone, as observed using SEM, militates for a post-depositional crystal growth. The nontronite and the lizardite observed in the green claystones far from sill thermal influence progressively disappear while saponite becomes dominant. This could indicate the destabilization of nontronite and lizardite to the benefit of saponite.

The stability of saponite in heated environments has been experimentally investigated by Bouchet *et al.* (1992). These authors showed that the Mg-rich smectite has been formed after heating to 175°C during four years in a bentonite barrier made of a mixed-layer kaolinite/smectite clay material. Saponite was also observed in thermally metamorphosed marly rocks from Betic Cordilleras (Abad *et al.* 2003). These authors showed that the marl at 18-20 m from the sill contains saponite + regular chlorite-smectite mixed layer (corrensite) + beidellitic smectites. Saponite + pyroxene + zeolites and garnet + saponite metamorphic assemblages were observed in mudstones and limestones respectively in the Isle of Skye (western Scotland) where they are intruded by a Tertiary sill (Kemp *et al.* 2005).

Summarizing, in the present case, talc, lizardite, pyroxene and albite are metamorphic minerals in the pelites of the Irati Formation. These minerals are distinguished from the detrital ones according to their relative quantities and texture. They are accessory minerals parallelly oriented to the bedding in the non-metamorphosed rocks but they become major components in some layers near the sill where they are randomly oriented with respect to the bedding. The 1 to 20 µm pyroxene crystals are dispersed in the matrix of claystones at 0.7 and 1 m far from the sill; albite is pseudomorphs of ostracod carapaces, which have a calcitic composition far from the intrusion (Almeida and Do Carmo 2005). Albite occurs in both black shales and claystones but pyroxene metamorphic crystals were found only in claystones.

Lizardite occurs either as detrital grains far from the sill or as authigenic clays in the metamorphosed area. In the Sucas quarry, the amount of lizardite systematically increases toward the sill (Dos Anjos 2003). Amphibole always occurs as trace mineral. There is no evidence of metamorphic origin.

The formation of metamorphic crystals indicates that the chemical diffusion was activated in the host rocks, and the presence of hydrated silicates (saponite + talc + lizardite) points to a high partial water pressure (nearly closed system). The presence of an anhydrous phase such as the pyroxene is not

incompatible with the crystallization of smectites since Decarreau *et al.* (2004) synthesized aegyryne with nontronite.

CONCLUSIONS

The black shales of the Irati Formation, in the north part of the Paraná basin, have a singular composition: they are formed mainly by saponite. Besides saponite other major constituents are quartz, talc, nontronite and lizardite. The few green claystones interbedded are constituted mostly by nontronite, quartz, talc and lizardite. The accessory minerals of these pelites point to a predominate basic- to ultrabasic source rocks, that is in accordance with the composition of the clay minerals. The positive correlation of Ti, Cr and P with Al indicate that the source rocks were weatherized. The anomalous amounts of REE in a nontronite level, as well as the occurrence of zircon, monazite and apatite, points to a sporadic contribution of volcanic ash, with andesitic composition, according to its geochemical signature. Next to diabase sill, the black shales and claystones are thermally metamorphosed, having saponite, talc, lizardite, pyroxene and plagioclase as metamorphic minerals. The clay metamorphic crystals can be distinguished from the sedimentary ones by the decrease of the FWHM index. The metamorphic paragenesis, with hydrous and anhydrous species, indicate that the partial water pressure was high (nearly closed system).

According to this study of the black shales and claystones, some considerations concerning the Paraná basin can be made: 1) in the depositional time of the Irati Formation, the source area supplying sediments to the basin was formed mainly of basic- ultrabasic rocks, possibly related to the Goiás Magmatic Arc; 2) the ash fall level recorded in this part of the basin has an andesitic signature, and the Mitu Group (Central Andes) is an alternative source for these ashes.

ACKNOWLEDGMENTS

The first author thanks the Brazilian agency CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (grants 140869/2004-2 and 202369/2006-4). The authors are grateful to Mentel, Império, Ruaro, Metago, Socal and Elba quarries for providing samples. Sabine Petit is thanked for her help in the interpretation of the FTIR patterns.

REFERENCES

- Abad I., Jiménez-Millán J., Molina J.M., Nieto F. Vera J.A. 2003. Anomalous reverse zoning of saponite and corrensite caused by contact metamorphism and hydrothermal alteration of marly rocks associated with subvolcanic bodies. *Clays and Clay Minerals*, **51**(5):543-554.
- Akbulut, A., Kadir S. 2003. The geology and origin of sepiolite, palygorskite and saponite in Neogene lacustrine sediments of the Serinhisar-Acipayam basin, Denizli, Sw Turkey. *Clays and Clay Minerals*, **51**(3):279-292.
- Almeida C. M. and Do Carmo D. A. 2005. Taxonomy and palaeoecology of Permian ostracods from the Paraná basin, Goiás State, Brazil. *In: International Symposium on Ostracoda*, 15, *Abstracts*, p.11.
- Almeida F.F.M., Hasuy, Y., Neves B.B.B., Fuck R.A. 1981. Brazilian structural provinces: an introduction. *Earth Sciences Review*, **17**:1-29.
- Alves, D.B., Vaz, P.T. 2006. “Folhelhos verdes” Carboníferos da Bacia do Solimões: cinzas vulcânicas (K-bentonitas). *Boletim de Geociências da Petrobrás*, **14**, 171-176.
- Amaral, S.E. 1970. Geologia e petrologia da Formação Irati (Permiano) no Estado de São Paulo. *In: USP, Instituto de Geociências e Astronomia, Boletim*, **2**:8-81.
- Anjos, S. 1988. Diagenese de Folhelhos - Generalidades e exemplos. *In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia*, Belém, Anais (2): 931-946.
- April, R.H. 1981. Trioctahedral smectite and interstratified Chlorite/Smectite in Jurassic strata of the Connecticut Valley. *Clays and Clay Minerals*, **29**(1):31-39.
- Araújo, L.M., Trigüis, J.A., Cerqueira, J.R. 1996. Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas nas rochas geradoras da Formação Irati/ Membro Assistência. Curitiba: PETROBRAS/E&P/NEXPAR, Relatório Interno, 139 p.
- Araújo, L.M., Trigüis J.A., Cerqueira J.R., Freitas L.C.S. 2000. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. *In: M. R. Mello and B. J. Katz (eds.), Petroleum systems of South Atlantic margins: AAPG Memoir* **73**, p. 377–402.
- Bailey, S.W. 1980. Structures of Layer Silicates. *In: G.W. Brindley and G. Brown (eds) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London, pp.2-123.
- Bangert, B., Stollhofen, H., Lorenz, V., Armstrong, R. 1999. The geochronology and significance of ash-fall tuffs in the glaciogenic Carboniferous-Permian Dwyka Group of Namibia and South Africa. *Journal of African Earth Sciences*, **29**(1):33-49.
- Barbosa, O. and Gomes, F.A. 1958. *Pesquisa de Petróleo na Bacia do Rio Corumbataí, Estado de São Paulo*. Divisão de Geologia e Mineralogia do DNPM, Boletim 171, 40p.

- Bouchet, A., Lajudie, A., Rassineux, F., Meunier, A., Atabek R. 1992. Mineralogy and kinetics of alteration of a mixed-layer kaolinite/ smectite in nuclear waste disposal simulation experiment (Stripa site, Sweden). *Applied Clay Science*, **7**:113-123.
- Brindley, G.W. 1980. Order-Disorder in Clay Mineral Structures. In: G.W. Brindley and G. Brown (eds.) *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. Mineralogical Society, Monograph 5, London, pp.:125-195.
- Calarge, L.M., Meunier, A., Formoso, M.L.L. 2003 A bentonite bed in the Aceguá (RS, Brazil) and Melo (Uruguay) areas: a highly crystallized montmorillonite. *Journal of South American Earth Sciences*, **16**:187–198.
- Calarge, L.M., Meunier, A., Lanson, B., Formoso, M.L.L. 2006. Chemical signature of two Permian volcanic ash deposits within a bentonite bed from Melo, Uruguay. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **78**(3): 525-541.
- Catuneanu, O., Wopfner, H., Eriksson, P.G., Cairncross, B., Rubidge, B.S., Smith, R.M.H., Hancox, P.J. 2005. The Karoo basins of south-central Africa. *Journal of African Earth Sciences*, **43**:211–253.
- Chaminé, H.I., Moço, L.P., Fernandes, J.P., Delgado, H., Rocha, F.T., Fonseca, P.E., Gomes C., Lemos de Sousa, M.J., Ribeiro A. 2000. Clay mineralogy, organic metamorphism and palinology of black shales from Albergaria-A-Velha Region (NW of Portugal): Geodynamic implications. Proceedings of the first Latin American Clay Conference, Funchal 2000, Vol II, 57-63.
- Chamley, H. 1989. *Clay Sedimentology*. Ed.Springer-Verlag Berlin, 623pp.
- Chamley, H., Robert, C. 1982. Paleoenvironmental significance of clay deposits in Atlantic black shales. In: Schlanger S.O., Cita M.B. Eds. Nature and origin of cretaceous carbon-rich facies. Academic Press, New York, London, 101-112.
- Colin, F., Nahon, D., Trescases, J.J., Melfi, A.J. 1990. Lateritic weathering of Pyroxenites at Niquelandia, Goiás, Brazil: The supergene behavior of niquel. *Economic Geology*, **85**:1010-1023.
- Costa, H.F., Soares A.L., Magalhães L.F. 1981. *Projeto Rochas Sedimentares – Geologia da Frente Mineiros/Portelândia*. Goiânia, METAGO, Relatório de Etapa, 35p.
- Coutinho, J.M.V., Hachiro, J., Coimbra, A.M., Santos, P.R., 1988. Ash fall derived vitroclastic tuffaceous sediments in the Permian of the Paraná Basin and their provenience. In: Ulbrich, H.E., Rocha Campos, A.C. (Eds.) Gondwana Seven Proceedings, São Paulo, p. 147–160.
- Coutinho, J.M.V. and Hachiro, J. 2005. Distribution, Mineralogy, Petrography, Provenance and Significance of Permian Ash-Carrying Deposits in the Paraná Basin. *Revista do Instituto de Geociências – USP*, **5**(1):29-39.

- Cuevas, J., Villa, R.V., Ramirez, S., Petit, S., Meunier, A., Leguey S. 2003. Chemistry of Mg smectites in lacustrine sediments from the Vilcaro Sepiolite Deposit, Madrid Neogene Basin (Spain). *Clays and Clay Minerals*, **51** (4): 457-472.
- Dardenne, M.A. 2000. The Brasília Fold Belt. *In*: Cordani, U. G., Milani, E. J., Thomaz Filho, A., Campos, D. A. (eds) Tectonic Evolution of South America. Rio de Janeiro, In-Fólio Produção Editorial, p. 231-263.
- Decarreau, A., Petit, S., Vieillard, P. and Dabert, N. (2004) Hydrothermal synthesis of aegirine at 200°C. *European Journal of Mineralogy* 16, 85-90.
- Desprairies, A., Bonnot-Courtois, C., 1980. Relation entre la composition des smectites d'alteration sous-marine et leur cortège de terres rares. *Earth and Planetary Science Letters*, **48**, 124–130.
- De Wit, M., Jeffrey, M., Bergh, H., Nicolaysen, L. 1988. Geological map of sectors of Gondwana reconstructed to their disposition ca. 150Ma. *AAPG*, Tulsa, 2 sheets.
- Dos Anjos, C.W.D. 2003. *A influência térmica de intrusões ígneas sobre pelitos e rochas carbonáticas da Formação Irati, em Goiás*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 101p.
- Eggleton, R. A. and Boland, J. N. 1982. Weathering of enstatite to talc through a sequence of transitional phases. *Clays and Clay Minerals*, **30**(1):11-20.
- Einsele, G. 1992. *Sedimentary Basins: Evolution, Facies and Sediment Budget*. Springer-Verlag, Berlin, 628pp.
- El Albani, A., Cloutier, R., Candilier, A-M. 2002. Early diagenesis of the Upper Devonian Escuminac Formation from the Gaspé Peninsula (Québec): sedimentological and geochemical evidences. *Sedimentary Geology*, **146**(3 – 4):209-223.
- El Albani, A., Vachard, D., Kuhnt, W., Chellai, H. 1999. Signature of hydrodynamic activity caused by rapid sea level changes in pelagic organic-rich sediments, Tarfaya basin (southern Morocco). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **329**: 397-404.
- Evensen, N.M., Hamilton, P.J., O'Nions, R.K. 1978. Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**:1199–1212.
- Fairchild, T.R., Coimbra, A.M., Boggiani, P.C. 1985. Ocorrência de estromatólitos silicificados na Formação Irati (Permiano) na borda setentrional da Bacia do Paraná (MT, GO). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Resumo das Comunicações, **57**(1): 117.
- Farmer, V.C. 1974. The Layer Silicates. Pp. 331–365 in: *The Infrared Spectra of Minerals* (V.C. Farmer, editor). Monograph 4, Mineralogical Society, London.
- Fontanaud, A., Meunier, A. 1983. Mineralogical facies of a Weathered Serpentinized Lherzolite from Pyrenees, France. *Clay Minerals*, **18**, 77-88.

- Fontanaud, A., Meunier, A. 1983. Mineralogical facies of a weathered serpentized lherzolite from the Pyrenees, France. *Clay Minerals*, **18**(1):77-88.
- Girardi, V.A.V., Melfi, A.J., Amaral, S.E. 1978. Efeitos termais associados aos diabásios mesozóicos da Bacia do Paraná. *Boletim do Instituto de Geociências-USP*, (9):47-55.
- Gomes, J.B.P. 1959. Algumas observações sobre as intrusões de diabásio na Bacia Sedimentar do Paraná. *Boletim Técnico da Petrobrás*, **2**:7-12.
- Goodman, B.A., Russell, J.D., Fraser, A.R., Woodhams, F.W.D. 1976. A Mossbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals*, **24**, 53-59.
- Grauby, O., Petit, S., Decarreau, A., Baronnet, A. 1994. The nontronite-saponite series : An approach. *European Journal of Mineralogy*, **6**, 99-112.
- Grew, E.S., Peacor, D.R., Rouse, R.C., Yates, M.G., SU, S., Marquez, N. 1996. Hyttsjoite, a new, complex layered plumbosilicate with unique tetrahedral sheets from Langban, Sweden. *American Mineralogist*, **81**, 743-753.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A., Korotev, R.L. 1984. The “North American shale composite”: Its composition, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2469-2482.
- Holbourn, A., Kuhnt, W., El Albani, A., Pletsch, T., Luderer, F., Wagner, T. 1999. Upper Cretaceous palaeoenvironments and benthonic foraminiferal assemblages source rocks from the western African margin, Central Atlantic. In: Cameron, N.R., Bate, R.H., Clure, V.S. (eds) *The Oil and Gas Habitats of the South Atlantic*. Geological Society, London, Special Publications, **153**, 195-222.
- Karakaya, N., Karakaya, M.Ç., Temel, A., Küpeli, Ş, Tunoğlu, C. 2004. Mineralogical and chemical characterization of sepiolite occurrences at Karapinar (Konya basin, Turkey). *Clays and Clay Minerals*, **52**(4):495-509.
- Kay, S., Ramos, V.A., Mpodozis, C., Sruoga, P. 1989. Late Paleozoic to Jurassic silicic magmatism at the Gondwanaland margin: analogy to the Middle Proterozoic in North America? *Geology*, **17**:324–328.
- Keeling, J.L., Raven, M.D. Gates W.P. 2000. Geology and Characterization of two hydrothermal nontronites from weathered metamorphic rocks at the Uley Graphite Mine, South Australia. *Clays and Clay Minerals*, **48**, 537–548.
- Keyser, N. and Zawada, P.K. 1988. Two occurrences of ash-flow tuff from the lower Beaufort Group in the Heilbron–Frankfort area, northern Orange Free State. *South African Journal of Geology*, **91**(4):509–521.
- Kontak, D.J., Clark, A.H., Farrar E., Archibald, D. A., Baadsgaard, H. 1990. Late Paleozoic-early Mesozoic magmatism in the Cordillera de Carabaya, Puno, southeastern Peru: Geochronology and petrochemistry. *Journal of South American Earth Sciences* **3** (4):213-230.

- Kemp, S.J., Rochelle, C.A., Merriman, R.J. 2005. Back-reacted saponite in Jurassic mudstones and limestones intruded by a Tertiary sill, Isle of Skye. *Clay Minerals*, **40**:263-282.
- Khoury, H.N., Erbel, D.D., Jones, B.F. 1982. Origin of magnesium clays from the Amargosa desert, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, **30**(5):327-336.
- Lanson, B. 1997. Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting): a convenient way to study clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, **45**:132-146.
- Leeder, M.R. 1982. *Sedimentology: Process and Product*. George Allen & Unwin, London, 344pp.
- Mac Gregor, JH. 1908. Mesosaurus Brasiliensis nov. sp. do Permiano do Brasil. In: *Relatório da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil, por I. C. White*. DNPM, Brasília, Edição Fac-Similar 1988. pp.301-336.
- Maynard, J.B., Chocyk, J.M, Gaines, R.R., Krekeler, M.P., Prokopenko, M., Summers, A.M., Huff, W.D. 1996. Bentonites in the Late Permian (Tatarian) Irati Formation of Brazil: geochemistry and potential of stratigraphic correlation. In: Geological Society of America Annual Meeting, 28, *Abstracts*, p. 280.
- Mariano, A.N. 1989. Economic Geology of the Rare Earth Minerals. In: B.R. Lipin & G.A. McKay (editors) *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. Reviews in Mineralogy, **21**, 309-337.
- Matos, S.L.F., Yamamoto, J.K., Riccomini, C., Hachiro, J., Tassinari, C.C.G., 2001. Absolute dating of Permian ash-fall in the Rio Bonito Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana Research*, **4**:421–426.
- McLachlan, I.R. and Jonker, J.P. 1990. Tuff beds in the northwestern part of the Karoo Basin. *South African Journal of Geology*, **93**(2):329–338.
- Mello, M.R., Telnaes, N., Maxwell, J.R. 1995. The Hydrocarbon Source Potencial in the Brazilian Marginal Basins: A Geochemical and Paleoenvironmental Assessment. In: A.-Y. Huc (ed.) *Paleogeography, and Paleoclimate, and Source Rocks*. AAPG Studies in geology, **40**: 233-272.
- Mendes, J.C., Fúlfaro, V.J., Amaral, S.E., Landim, P.M.B. 1966. A Formação Irati (Permiano) e fácies associadas. In: SBG, *Boletim*, **15**(3)23-43.
- Meunier, A. (2005) *Clays*. Springer, Berlin, 472 pp.
- Meunier, A., Lanson, B., Velde, B. 2004. Composition variation of illite-vermiculite-smectite mixed-layer minerals in a bentonite bed from Charente (France). *Clay Minerals*, **39**, 317–332.
- Milani, E.J., França, A.B., Schneider, R.L. 1994. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, **8**(1)69-82.
- Milani, E.J., Ramos, V.A. 1998. Orogenias Paleozóicas no Domínio Sul-Occidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, **28**(4):473-484.

- Milani, E.J. and Thomaz Filho, A. 2000. Sedimentary Basins of South America. *In*: Cordani, U. G., Milani, E. J., Thomaz Filho, A., Campos, D. A. (eds) Tectonic Evolution of South America. Rio de Janeiro, In-Fólio Produção Editorial, p. 389-449.
- Nahon, D., Colin, P., Tardy, Y. (1982) Formation and distribution of Mg. Fe. Mn-smectites in the first stages of the lateritic weathering of forsterite and tephroite. *Clay Minerals*, **17**:339-348.
- Noack, Y., Colin, F., Nahon, D., Delvigne, J., Michaux, L. 1993. Secondary-mineral formation during natural weathering of pyroxene: review and thermodynamic approach. *American Journal of Science*, **293**:111-134.
- Noack, Y. and Duplay, J. 1983 Talc and the weathering hydrothermal alteration boundary. *Sci. Géol. Mém.* **72**:121-130.
- Padula, V.T. 1968. Estudos geológicos da Formação Irati, sul do Brasil. *Boletim Técnico da Petrobrás*, **11**(3):407-430.
- Petit, S., Martin, F., Wiewiora, A., De Parseval, P., Decarreau A. 2004. Crystal-chemistry of talc: A near infrared (NIR) spectroscopy study. *American Mineralogist*, **89**, 319-326.
- Petri, S. and Fúlfaro, V.J. 1983. *Geologia do Brasil*. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 631p.
- Pimentel, M.M., Fuck, R.A., Jost, H., Ferreira Filho, C.F., Araújo, S.M. 2000. The Basement of the Brasília Fold Belt and the Goiás Magmatic Arc. *In*: Cordani, U. G., Milani, E. J., Thomaz Filho, A., Campos, D. A. (eds) Tectonic Evolution of South America. Rio de Janeiro, In-Fólio Produção Editorial, p. 195-229.
- Piper, D.Z. 1974. Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary. *Chemical Geology*, **14**(4): 285-304.
- Quinby-Hunt, M.S. and Wilde, P. 1994. Thermodynamic zonation in the Black Shales Facies based on Iron-Manganese-Vanadium content. *Chemical Geology*, **113**:297-317.
- Ramos, V.A. 2000. The Southern Central Andes. *In*: Cordani, U. G., Milani, E. J., Thomaz Filho, A., Campos, D. A. (eds) Tectonic Evolution of South America. Rio de Janeiro, In-Fólio Produção Editorial, p. 561-604.
- Ramos, A.N. and Formoso, M.L.L. 1976. Clay mineralogy of the sedimentary rocks of the Paraná Basin, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, **06**(1):15-42.
- Reynolds, R.C., 1980. Interstratified Clay Minerals. *In*: G.W. Brindley and G. Brown (eds) *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London, pp.249-303.
- Reynolds, R.C., 1985. NEWMOD, A computer program for the calculation of one-dimensional diffraction of mixed-layer clays. Hanover, New Hampshire, U.S.A.

- Rehim, H.A.A.A., Mizusaki, A.M.P., Carvalho, M.D., Monteiro, M. 1986. Talco e Estevensita na Formação Lagoa Feia da Bacia de Campos – Possíveis implicações no ambiente deposicional. *In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia*, **34**, Anais, Goiânia, 416-425.
- Rodrigues, A.R. 2001. *Projeto Calcário Montividiu*. Goiânia, METAGO, Relatório Final de Pesquisa, 16p.
- Rodrigues, R. and Quadros, L.P. 1976. Mineralogia de argilas e teor de Boro das formações paleozóicas da Bacia do Paraná. *In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia*, **29**, Anais, p.351-379.
- Sanford, R.M. and Lange, F.W. 1960. Basin-Study Approach to Oil Evaluation of Paraná Miogeosyncline, South Brazil. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **44**:1316-1370.
- Santos, R.V., Dantas, E., Alvarenga, C.J.S., Berdran, F., Reis, W., Guimarães, E.M., Oliveira, C.G., Marques-Toigo, M., Mendonça Filho, J.G., Dos Anjos, C.W.D., Medeiros, S.R. 2003. Geochemical and Thermal Effects of Basic Intrusives Rocks on Sediments from the Irati Formation – Northwestern Paraná Basin. *In: South American Symposium on Isotope Geology*, **4**, *Short Papers*, p.776-779.
- Santos, R.V., Sousa, P.A., Alvarenga, C.J.S., Dantas, E.L., Pimentel, M.M., Oliveira, C.G., Araújo, L.M. 2006. SHRIMP U-Pb Zircon dating and palinology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation: Stratigraphic implications for southwestern gondwana. *Gondwana research*, **9**:456-463.
- Santos Neto, E.V. 1993. *Caracterização Geoquímica e Paleoambiente Depositional da Sequência Carbonato-Pelítica Superior do Membro Assistência, Formação Irati no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 203 p.
- Sakharov, B.A., Dubińska, E., Bylina, P., Kozubowski, J.A., Kaprón, Frontczak-Baniewicz M. 2004. Serpentine-smectite interstratified minerals from Lower Silesia (SW Poland). *Clays and clay minerals*, **52** (1)55-65.
- Sempere, T., Carlier, G., Soler, P., Fornari, M., Carlotto, V., Jacay, J., Arispe, O, Didier, Néraudeau, D., Cárdenas, J., Rosas, S., Jiménez, N. 2002. Late Permian–Middle Jurassic lithospheric thinning in Peru and Bolivia, and its bearing on Andean-age tectonics. *Tectonophysics*, **345**: 153–181.
- Souza, I.V.A.F, Mendonça Filho J.G., Menezes T.R. 2005. Avaliação da influência térmica das intrusivas ígneas no principal horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás
- Stollhofen, H., Stanistreet, I.G., Bangert, B., Grill, H. 2000. Tuffs, tectonism and glacially related sea-level changes, Carboniferous–Permian, southern Namibia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **161**:127–150.

- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The continental crust: Its composition and evolution*. Blackwell, Oxford, 312 p.
- Velde, B. and Meunier, A. (2008) The origin of clay minerals in soils and weathered rocks. Springer, Berlin, (in press).
- Viljoen, J.H.A., 1995. Piroklastiese afsettings van perm-ouder-dom in die hoof-karookom. Ph.D. Thesis, Stellenbosch University, South Africa, 248 p.
- White, D. 1908. Flora Fóssil das *Coal Measures* do Brasil. In: *Relatório da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil, por I. C. White*. DNPM, Brasília, Edição Fac-Similar 1988. pp.337-617.
- Wilkins, R.W.T. and Ito, J. (1967) Infrared spectra of some synthetic talcs. *American Mineralogist*, **52**, 1649-661.
- Winchester, J.A.? Floyd, P.A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements, *Chemical Geology*, Amsterdam, v. 20, p. 325-343.
- Whitney, G. (1983) Hydrothermal reactivity of saponite. *Clays and Clay Minerals*, **31**, 1-8.
- Yalçın, H., Bozkaya, O. 2006. Mineralogy and Geochemistry of Paleocene Ultramafic- and Sedimentary –Hosted Talc deposits in the Southern part of the Sivas Basin, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, **54**(3):333-350.

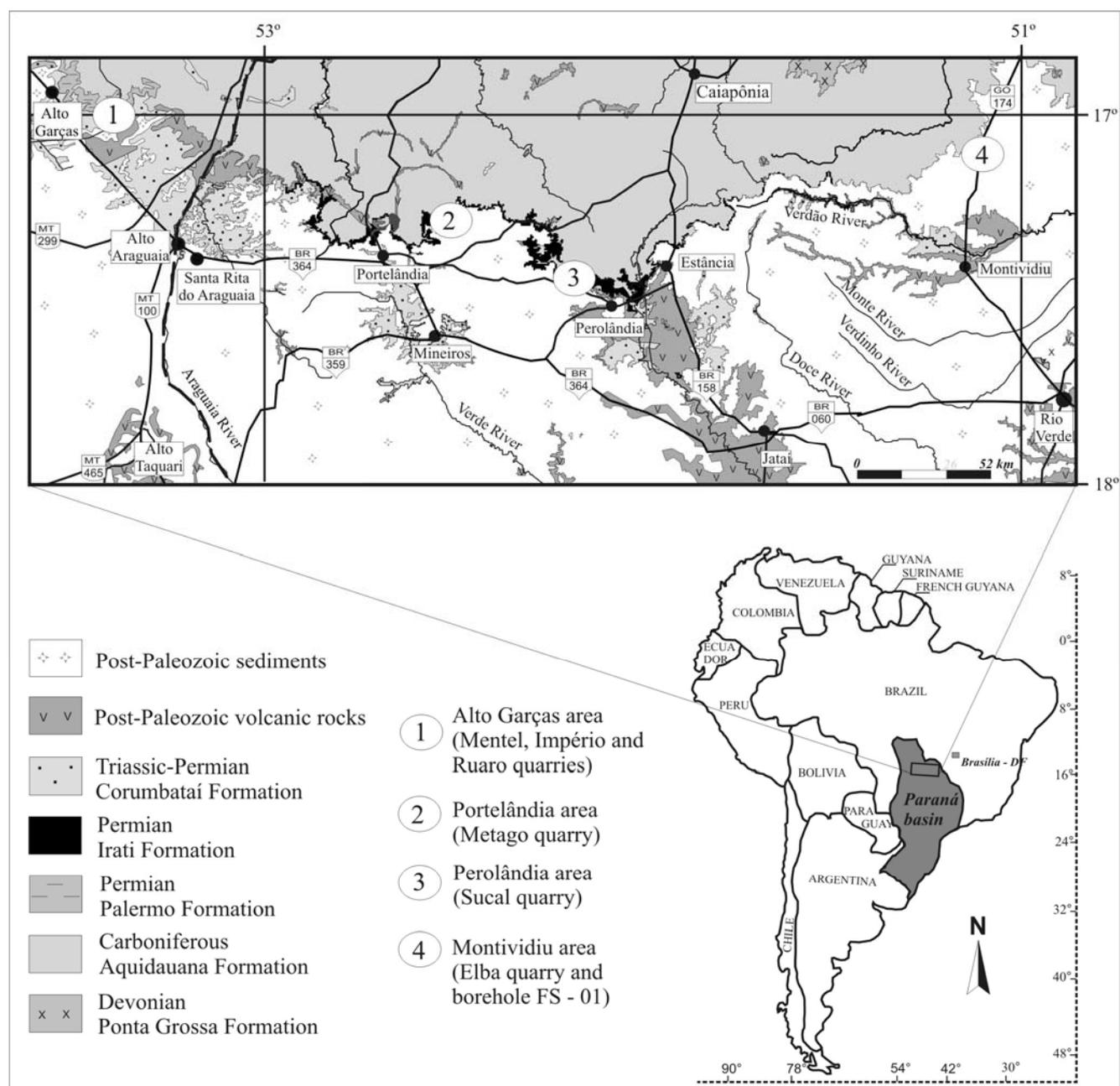


Figure IV.1 - Geological settings of the study area with the location of the quarries and the borehole used in this study.

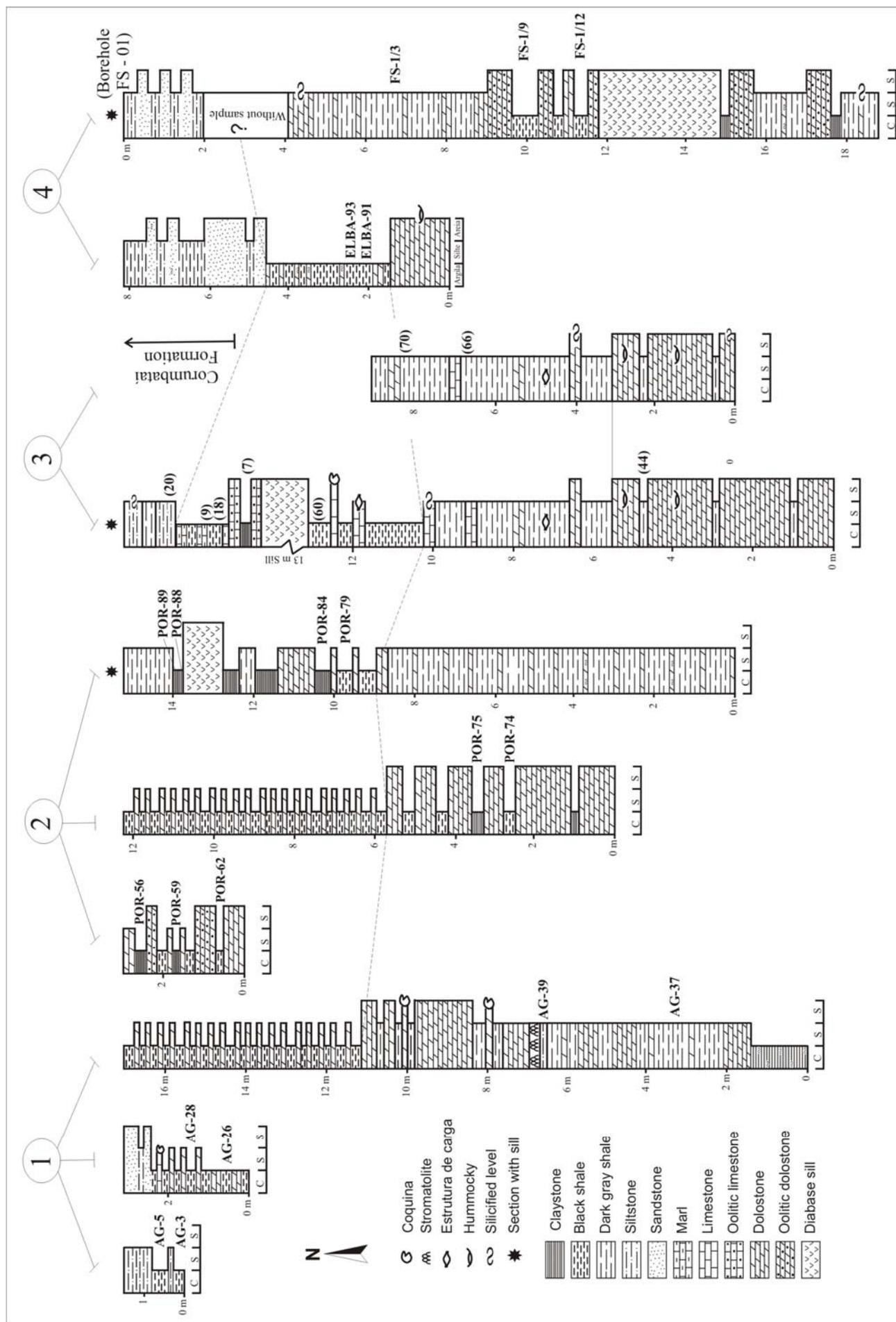


Figure IV.2 - Stratigraphic sections of the Irati Formation in the study area (see Figure 1 for location).

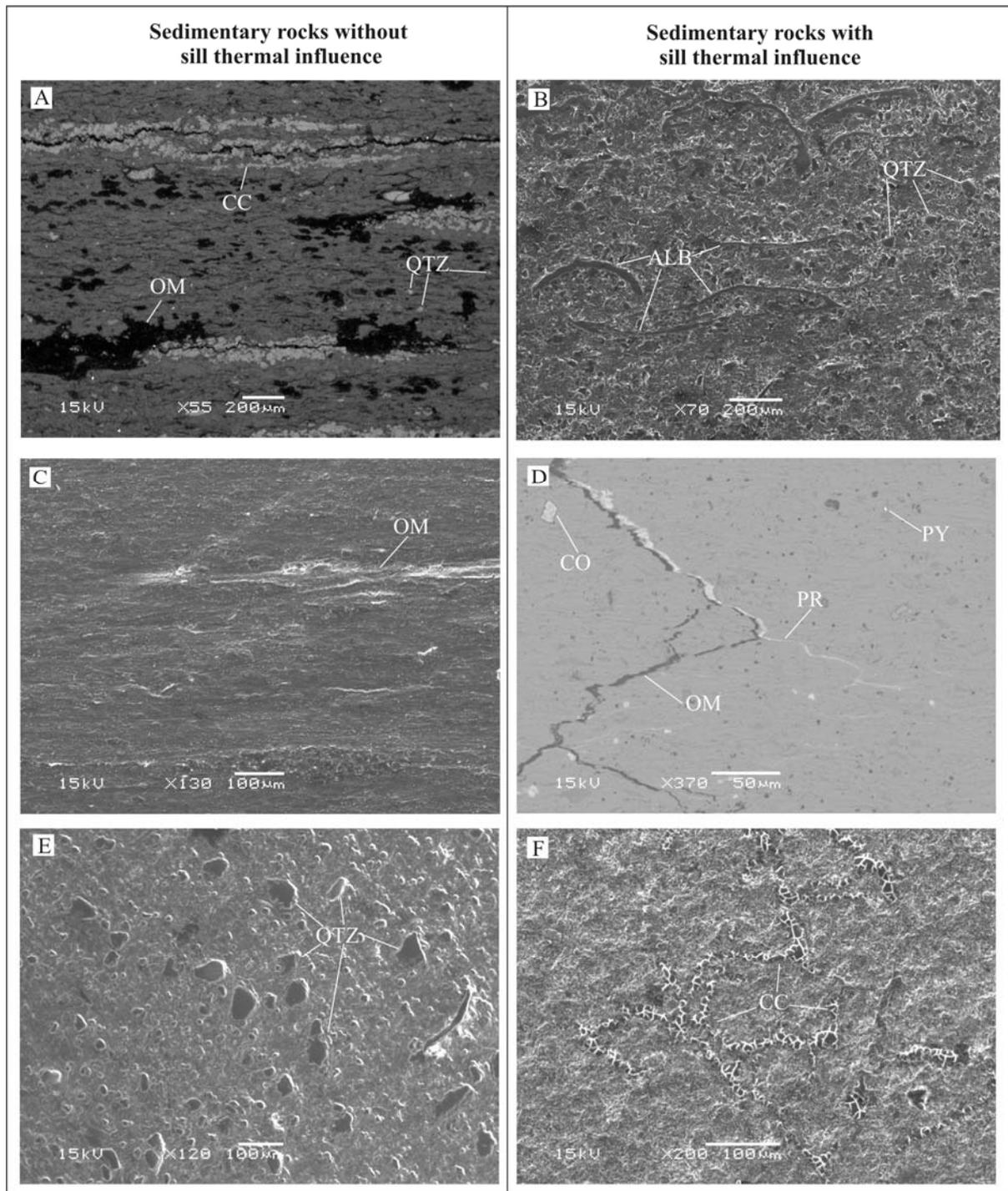


Figure IV.3 - Matrix texture of black shales (A, C) and green claystone (E) without sill thermal influence, and black shales (B, D) and green claystone (F) with sill thermal influence, SEM images under secondary (SEI) and backscattered (BEIC) electron modes. A: sample POR-74, laminated matrix composed mainly of saponite, lizardite, talc and quartz grains, with organic matter and calcite veins (BEIC); B: sample MP-229, laminated matrix composed of saponite and quartz grains with albite pseudomorphs of ostracod carapaces (SEI); C: sample ELBA - 91, laminated matrix composed of saponite, quartz grains, calcite, dolomite and organic matter veins (SEI); D: sample (60), lightly laminated matrix composed of talc and quartz grains with organic matter and pyrolusite veins (BEIC); E: sample POR-56, massive matrix composed mainly of nontronite and quartz grains (SEI); F: sample (18), lightly laminated matrix composed mainly of saponite, lizardite, metamorphic pyroxene and calcite

with colony of algae (Pyrrophyta?) of calcitic composition (SEI). ALB: albite, CC: calcite, CO: corindon, OM: organic matter, PR: pyrolusite, PY: pyrite, QTZ: quartz

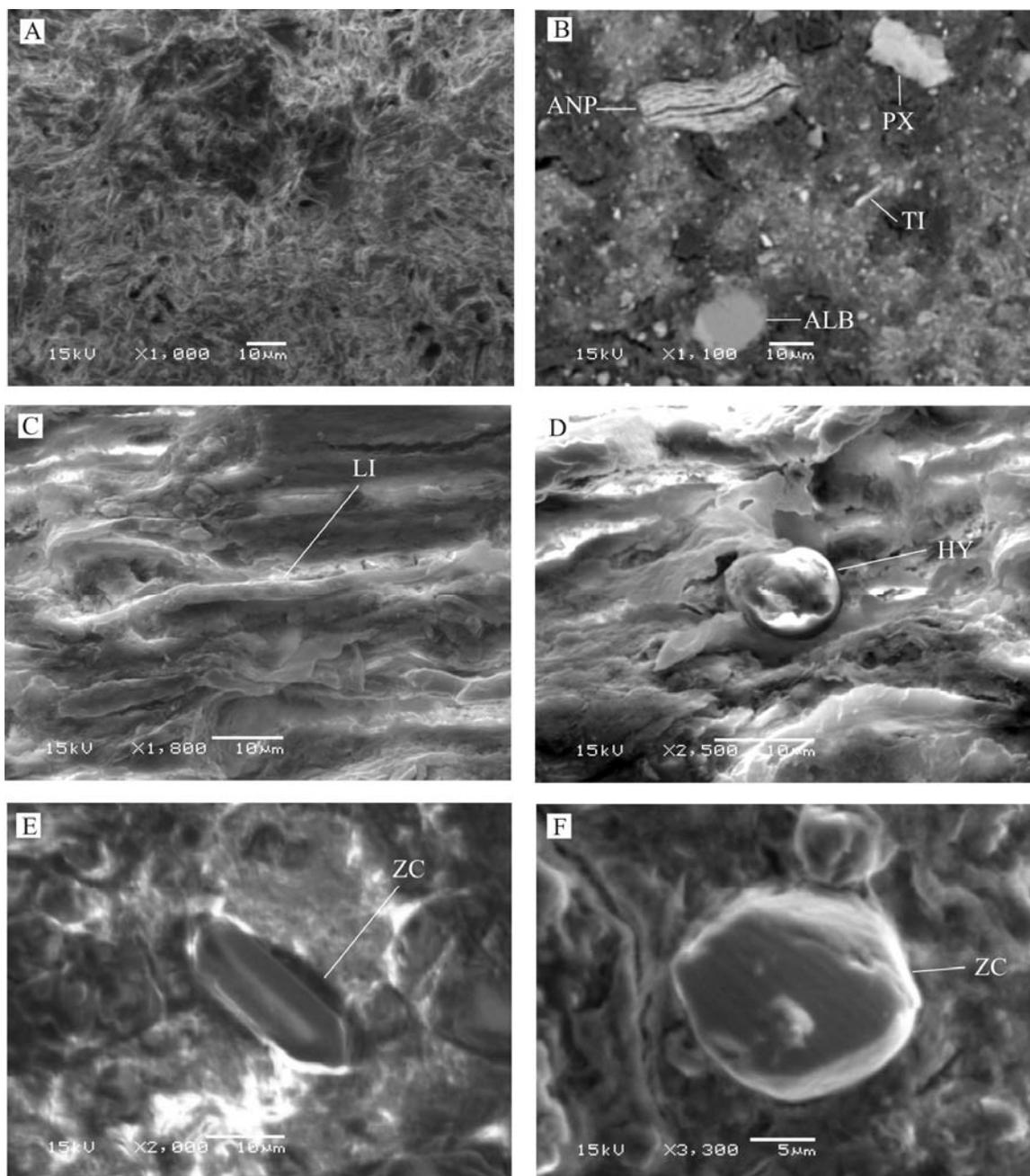


Figure IV.4 -Morphology of some minerals, SEM images under secondary (SEI) and backscattered (BEIC) electron modes. A: sample POR-89, randomly oriented metamorphic saponite crystals (SEI), B: sample MP-229, detrital crystals of amphibole, pyroxene, titanite and albite in a saponitic matrix (BEIC). C: sample FS-1/12, lizardite crystal parallel to the lamination (SEI); D: sample FS-1/12, hyttsjoite crystal in a saponitic matrix (SEI); E: sample POR-56, euhedral prismatic zircon (SEI); F: sample POR-56, rounded zircon (SEI). ALB: albite, ANP: amphibole, HY:hyttsjoite, LI: lizardite, PX: pyroxene, TI: titanite, ZC: zircon

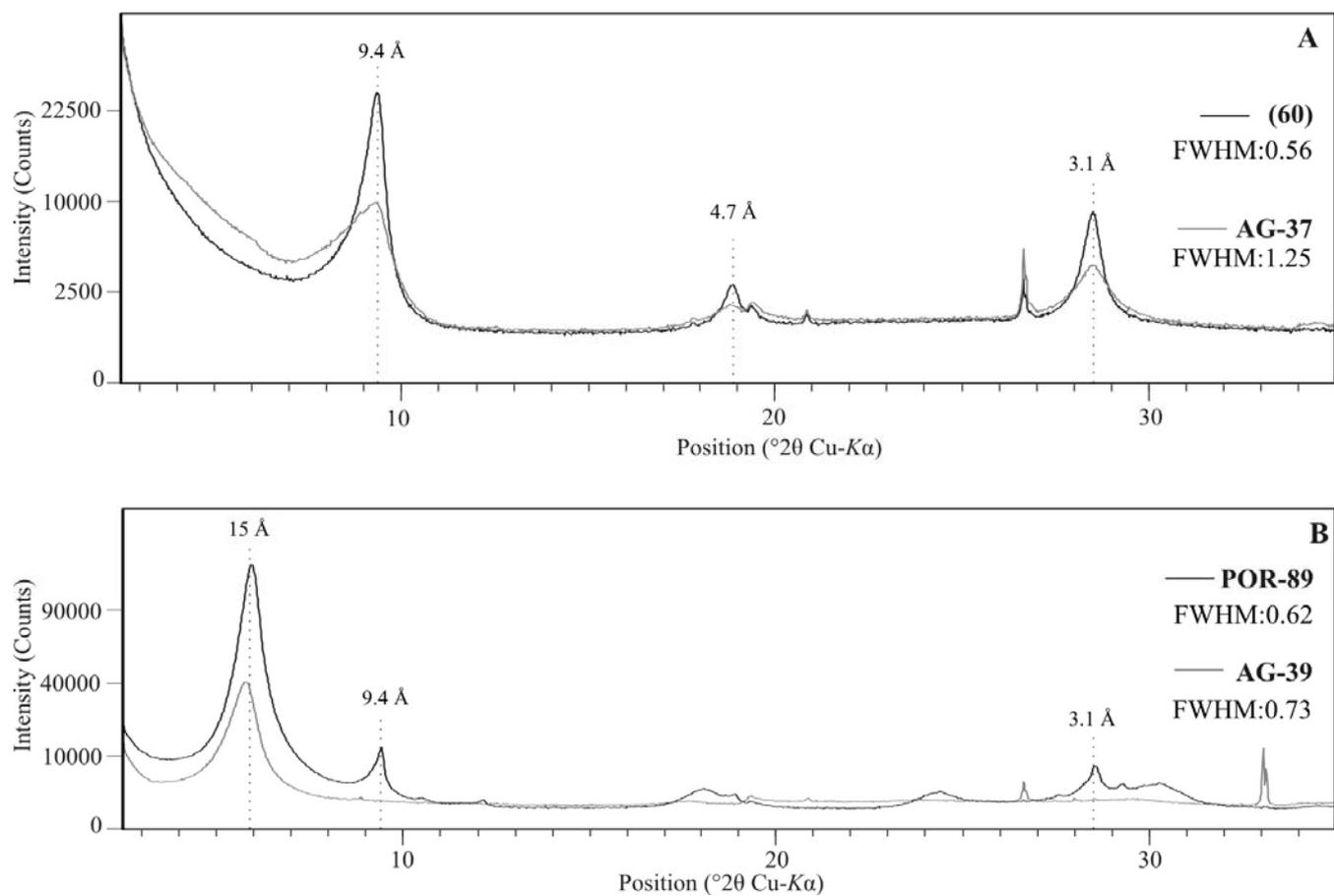


Figure IV.5 - XRD patterns of $< 2\mu\text{m}$ oriented preparations in the air-dried state. Comparison of the crystallinity of the talc (A) and saponite (B) in enriched levels.

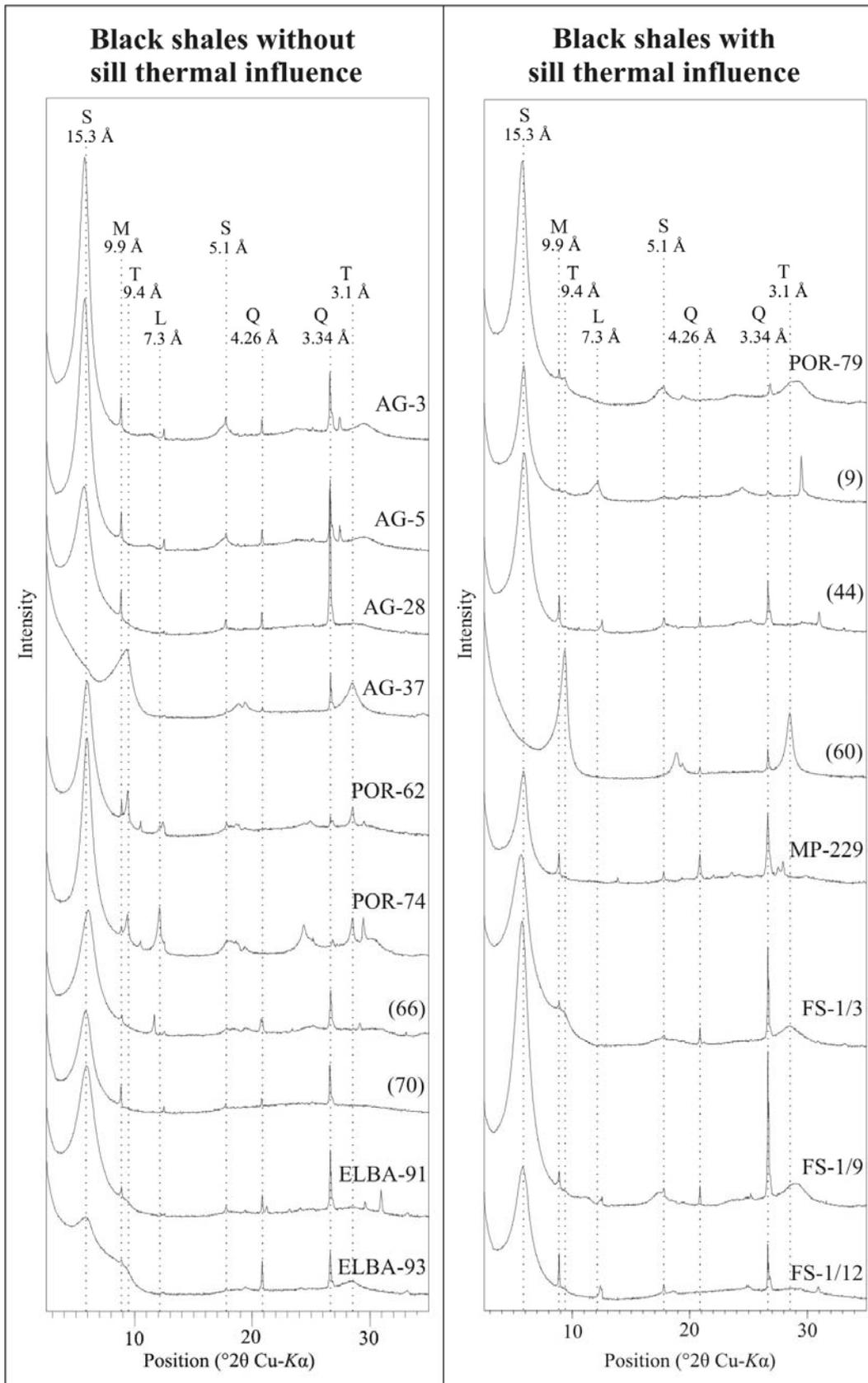


Figure IV.6 - XRD patterns of $< 2\mu\text{m}$ oriented preparations in the air-dried state .L: lizardite; M:mica; N: nontronite; Q: quartz; S:saponite; T: talc.

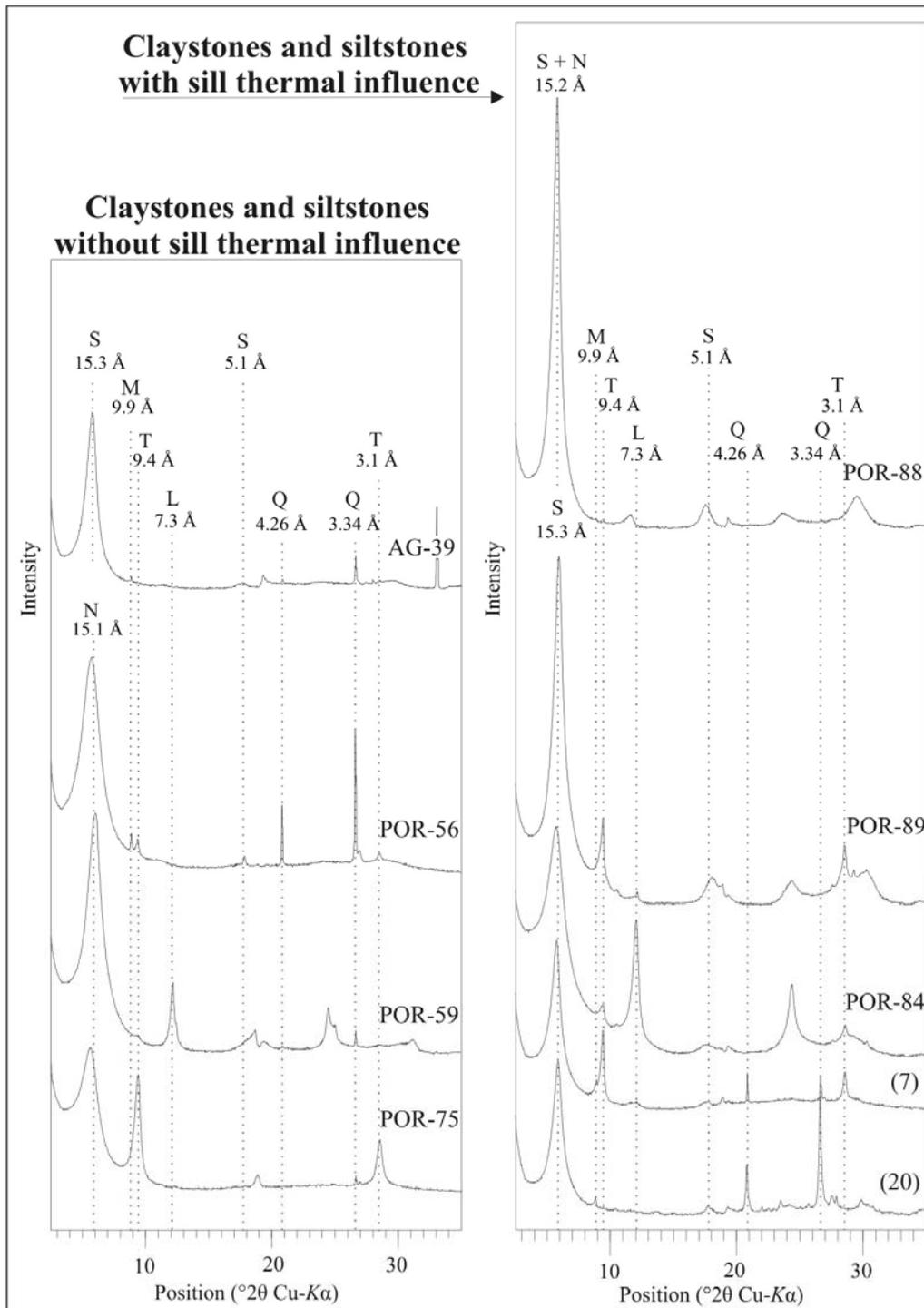


Figure IV.7 - XRD patterns of $< 2\mu\text{m}$ oriented preparations in the air-dried state .L: lizardite; M:mica; N: nontronite; Q: quartz; S:saponite; T: talc.

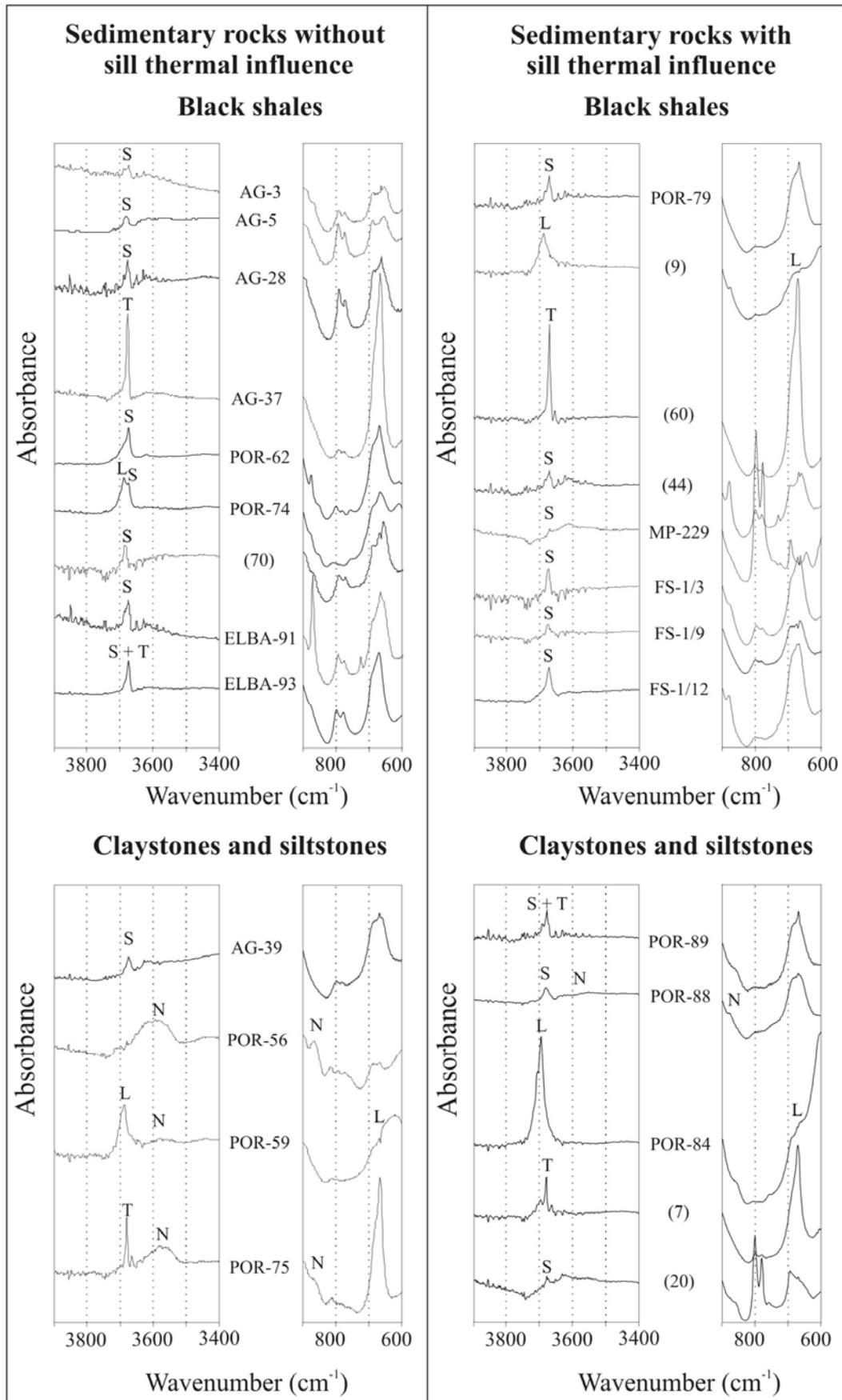


Figure IV.8 - FTIR spectra of < 2µm fraction samples (see Figure V.2).L: lizardite; N: nontronite; S:saponite; T: talc.

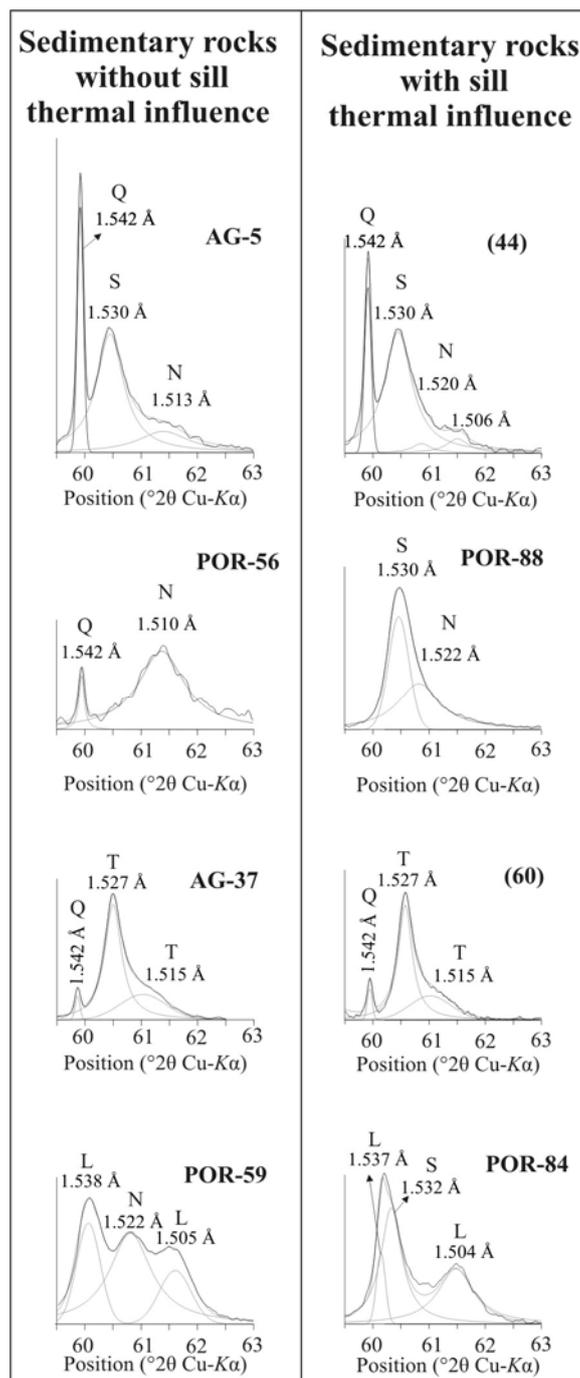


Figure IV.9 - Decomposition of the 59.5 - 63 °2θ Cu-Kα angular range of randomly oriented powder preparations. L: lizardite; N: nontronite; Q: quartz; S: saponite; T: talc.

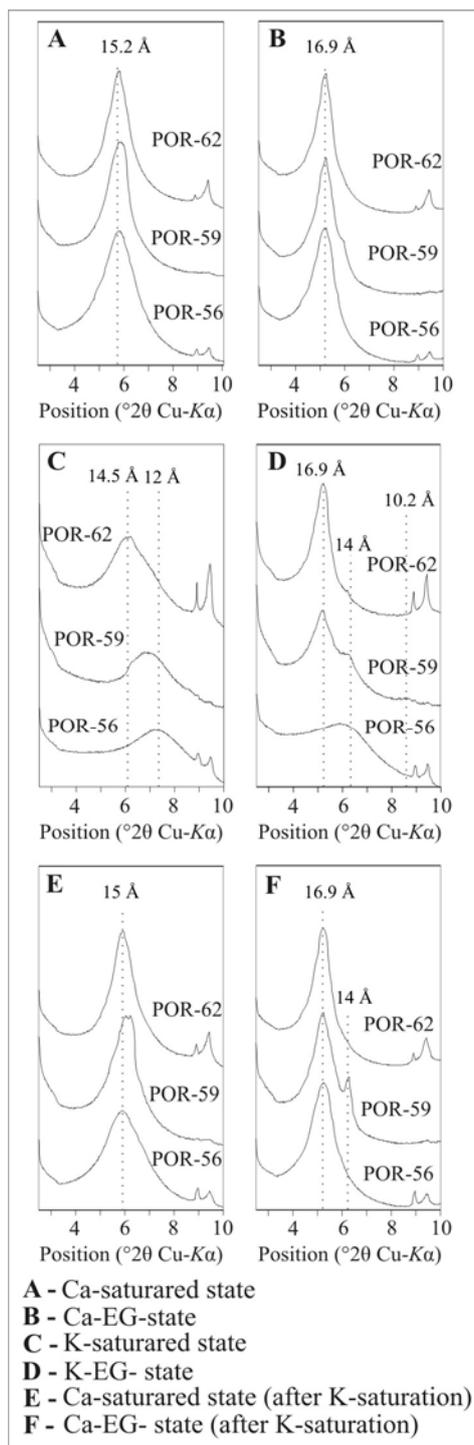


Figure IV.10 - XRD patterns of oriented preparations from Ca- and K-saturated samples in the air dried state (A, C, E) and in the ethylene glycol solvated states (B, D, F).

V – Artigo submetido à Revista Brasileira de Geociências

ID	MM-DD ENVIAR	SEC	AUTORES	TÍTULO	SITUAÇÃO
10300	01/16	ART	Dos Anjos, Guimarães	<u>METAMORFISMO DE CONTATO NAS ROCHAS DA FORMAÇÃO IRATI...</u>	Aguardando designação
1 a 1 de 1 Itens					

METAMORFISMO DE CONTATO NAS ROCHAS DA FORMAÇÃO IRATI (PERMIANO), NORTE DA BACIA DO PARANÁ

C.W.D. Dos Anjos¹, E.M. Guimarães²

(1) Pós-graduação, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, anjos@unb.br

(2) Instituto de Geociências -Universidade de Brasília, rxedi@unb.br

Resumo A Formação Irati (Permiano), constituída por uma seqüência de folhelhos negros e rochas carbonáticas, é intrudida por rochas básicas pós-Triássicas. Em Perolândia (GO), a pedreira SUCAL exibe um *sill* de no máximo treze metros encaixado na Formação Irati. Para investigar as alterações minerais provocadas pelo calor do *sill*, amostras das rochas encaixantes, a diferentes distâncias da intrusão, foram analisadas por difração de raios-X, microsonda eletrônica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que os pelitos e rochas carbonáticas não afetados pelo calor do *sill* são formados por saponita e dolomita respectivamente. Próximo ao *sill* formou-se talco, serpentina, piroxênio, calcita e plagioclásio. A partir do aparecimento dos três primeiros minerais, considerados minerais índices, foram identificadas as seguintes zonas de metamorfismo: Zona do Talco, Zona da Serpentina e Zona do Piroxênio, distribuídas de forma heterogênea acima e abaixo da intrusão. O confinamento de fluido aquoso na porção subjacente à intrusão favoreceu a formação de minerais hidratados (talco, serpentina), enquanto seu escape na porção superior possibilitou a formação de

piroxênio e plagioclásio. O talco, a serpentina e a calcita formaram-se a partir da reação de dolomita com quartzo e fluido aquoso. O piroxênio e o plagioclásio são o produto da reação da saponita com quartzo e calcita. A temperatura atingida nas zonas do talco e da serpentina não está clara, visto que os minerais índices são estáveis desde temperaturas ambientes a até 400-600°C. Para a Zona do Piroxênio, a temperatura mínima para formação do piroxênio estaria em torno de 300-500°C.

Palavras-chave: Formação Irati, metamorfismo de contato, saponita, talco, piroxênio

Abstract *CONTACT METAMORPHISM IN THE PERMIAN IRATI FORMATION, NORTH PART OF PARANÁ BASIN (BRAZIL)* The Permian Irati Formation is a black shale-carbonate sequence that is intruded by Jurassic-Cretaceous basic rocks. In Goiás State, near Perolândia town, the SUCAL quarry exposes the Irati Formation with a diabase sill, less than thirteen meters thick. To investigate the mineral modifications caused by the heat of the sill, pelites and carbonate rocks were studied through X-rays diffraction, electronic microprobe and scanning electronic microscopy. The results show that the pelites and carbonate rocks without sill influence are constituted by saponite and dolomite respectively. Near the sill talc, serpentine, pyroxene, calcite and plagioclase were formed. The first three minerals are considered index minerals and named the metamorphic zones: Talc Zone, Serpentine Zone and Pyroxene Zone that are heterogeneously distributed below and above the sill. The confinement of aqueous fluid below the intrusion favour the formation of hydrated minerals (talc, serpentine), but the fluid escape above the sill allowed the formation of pyroxene and plagioclase. Talc, serpentine and calcite were formed by the reaction of dolomite, quartz and aqueous fluid. Pyroxene and plagioclase are the products of the reaction of saponite, quartz and calcite. The temperature in the Talc and Serpentine zone is not clear, because the index minerals can be stable from room temperature up to 400-600°C. In the Pyroxene Zone the minimum temperature for the formation of pyroxene could be estimated between 300 and 500°C.

Keywords: Irati Formation, metamorphic contact, saponite, talc, pyroxene

INTRODUÇÃO A Formação Irati (Permiano, Bacia do Paraná) é composta pela intercalação de rochas carbonáticas e folhelhos negros que podem conter até 30% de matéria orgânica (White 1908a, Padula 1968). Com espessura máxima de 80 metros (Northfleet *et al.* 1969), esta unidade foi depositada em condições de mar restrito, progressivamente mais salino da base para o topo (Milani *et al.* 1994, Araujo *et al.* 2001). Em decorrência do seu potencial econômico e do seu conteúdo fóssilífero

– réptil *Mesosaurus brasiliensis* (Mac Gregor 1908) e flora de *Glossopteris* (White 1908) – a Formação Irati tornou-se objeto de numerosos estudos.

Assim como outras unidades da Bacia do Paraná, essa formação aloja corpos ígneos pós – triássicos, de rochas básicas e subsidiariamente alcalinas (Gomes 1959). Estima-se que aproximadamente 70% da área da Formação Irati esteja intrudida por *sills*, que variam de poucos metros a até cerca de 200 metros (Petri & Fúlfaro 1983). A relevância de intrusões ígneas em seqüências sedimentares portadoras de matéria orgânica está tanto no incremento da temperatura, que influencia no grau de maturação da matéria orgânica (Araújo *et al.* 2000), como na migração de flúidos (Sant'Anna *et al.* 2006) e na formação de trapas para hidrocarbonetos (Eiras & Wanderley Filho 2003, Wanderley Filho *et al.* 2006)

Os argilominerais, componentes principais dos folhelhos, são sensíveis a pequenas variações de temperatura, e são freqüentemente utilizados como indicadores de temperatura em auréolas de contato (Jaeger 1957, Girardi *et al.* 1978, Nadeau & Reynolds 1981, Vergo & April 1982, Aronson & Lee 1986, Bühmann 1992).

No Estado de São Paulo, o halo térmico causado por intrusões ígneas nas rochas da Formação Irati é marcado pela formação de minerais metamórficos, como piroxênio e clorita, a partir da reação entre argilominerais e componentes carbonáticos das rochas sedimentares (Amaral 1971, Girardi *et al.* 1978).

Na borda norte da Bacia do Paraná também ocorrem intrusões ígneas alojadas na Formação Irati, como expostas nas frentes de lavra da Pedreira da SUCAL (GO) (Figura V.1). As alterações mineralógicas causadas pela intrusão compreendem a formação de piroxênio, serpentina e talco nas rochas encaixantes (Anjos 2003, Anjos & Guimarães 2003). Análises de elementos terras raras e isótopos de Nd dessas rochas encaixantes e da soleira de diabásio demonstram que não houve troca de massa significativa entre a intrusão e as rochas sedimentares. Dessa forma, a transferência de calor entre a soleira e as rochas encaixantes ocorreu principalmente por difusão termal (Santos *et al.* 2003).

Este trabalho apresenta as alterações minerais causadas nas rochas sedimentares da Formação Irati por uma soleira de diabásio de cerca de treze metros. As rochas analisadas, que se encontram desde o contato com a intrusão até níveis sem influência térmica, foram divididas em zonas de metamorfismo de contato a partir do aparecimento de minerais índice.

CONTEXTO GEOLÓGICO A Formação Irati é constituída, da base para o topo, pelos membros Taquaral e Assistência, considerados concordantes a partir da fauna de crustáceos (Barbosa & Gomes 1958). O Membro Taquaral é formado por pelitos cinza-claros depositados sobre um conglomerado basal silexílico. Esse conglomerado demonstra uma importante discordância erosional, que marca o

início da sedimentação da Formação Irati. O membro superior, Assistência, é caracterizado por folhelhos negros e calcários creme e escuros, contendo sílex e pirobetumes. Na região centro-sul da bacia, esse membro possui contato superior concordante com a Formação Serra Alta, e ao norte, o contato é concordante com a Formação Corumbataí (Padula 1968, Northfleet *et al.* 1969, Schneider *et al.* 1974).

No norte da Bacia do Paraná, a Formação Irati aflora entre as cidades de Alto Garças (MT), a oeste, e Montividiu (GO), a leste. Descrito tanto em afloramentos (Pedreira METAGO, Portelândia-GO), quanto em furos de sonda (Rodrigues 2001), o contato inferior é discordante sobre a Formação Aquidauana. A base da Formação Irati é caracterizada por níveis de conglomerado, sobrepostos por camadas de arenito e pelito de cor cinza esverdeada atribuídos ao Membro Taquaral, perfazendo cerca de 10 a 15 m. O Membro Assistência, com espessura de cerca de 30 m, é constituído pela intercalação de camadas decimétricas de folhelho cinza escuro a preto com dolomitos creme a cinza escuros, ocasionalmente silicificados e por vezes oolíticos (Costa *et al.* 1981). O contato com as unidades sobrepostas é identificado pelo aparecimento de níveis predominantemente terrígenos.

A Formação Irati na Pedreira SUCAL Na Pedreira SUCAL, localizada a 4 Km a NE da cidade de Perolândia (GO), é extraído calcário dolomítico para corretivo de solo. Nas frentes de lavra dessa pedreira estão expostos pacotes de folhelhos e de rochas carbonáticas do Membro Assistência (Figura V.2), sobrepostos concordantemente por folhelhos, siltitos e arenitos da Formação Corumbataí.

Nas frentes de lavra I e II a seqüência sedimentar está intrudida por uma soleira de diabásio, que não ocorre na Frente de Lavra III. As frentes de lavra II e III se situam, respectivamente, a cerca de 250 m a NE e 650 m a NW da Frente de Lavra I. Na Frente de Lavra I, onde estão expostos os contatos inferior e superior com a encaixante, a intrusão tem 13 m de espessura. Essa soleira diminui de espessura para NE, e já na Frente de Lavra II, apresenta somente 3 m, desaparecendo para N.

Na pedreira, a seqüência sedimentar foi subdividida, da base para o topo, nas fácies Carbonática Dolomítica – FCD, Pelítica Inferior – FPI, Carbonática Oolítica – FCO e Pelítica Superior – FPS (Anjos 2003).

A Fácies Carbonática Dolomítica é caracterizada por camadas de 5 a 10 cm de dololuto laminado cinza, intercaladas com níveis de aproximadamente 0,5 cm de folhelho siltico cinza escuro. Exposta na base das frentes de lavra II e III, tem o topo a mais de 6 metros abaixo da intrusão na Frente de Lavra II.

A Fácies Pelítica Inferior, com espessura de 6,5 m, apresenta o predomínio de folhelho siltico cinza escuro na base e folhelho físsil preto na parte superior. Entre as camadas de 10 a 15 cm de folhelho ocorrem camadas de 2 a 5 cm de dololuto laminado cinza, argilito preto e concreções de

silexito. Presente na porção superior da Frente de Lavra III, esta fácies está abaixo da soleira na Frente de Lavra II.

A Fácies Carbonática Oolítica é caracterizada por camadas de 10 a 25 cm de calcário oolítico, separadas por intercalações de argilito laminado, calcilito, marga e folhelho, perfazendo cerca de 2 m. É encontrada nas frentes de lavra I e II, intrudida pela soleira próximo à sua base.

Superposta à anterior, a Fácies Pelítica Superior é composta por um pacote de folhelho físsil preto intercalado com marga, cuja espessura não ultrapassa 2 m. Ocorre apenas na Frente de Lavra I, sendo sobreposta pelos siltitos e arenitos da Formação Corumbataí.

MATERIAIS E MÉTODOS Para avaliar a influência térmica da soleira, foram analisadas amostras de rochas encaixantes nas frentes de Lavra I e II, tendo como controle a composição mineralógica das rochas sedimentares da Frente de Lavra III (não afetadas pela intrusão).

Amostras de pelitos e rochas carbonáticas foram coletadas em perfis nas três frentes de lavra, num total de 106 amostras. Selecionou-se ainda um nível de folhelho físsil preto rico em ostracodes (amostra: MP-229, Almeida 2005), situado a norte da Frente de Lavra II e posicionado na Fácies Carbonática Oolítica. Neste trabalho são apresentadas alguns análises de rochas das fácies Carbonática Dolomítica, Pelítica Inferior e Carbonática Oolítica (Tabela V.1), em parte termalmente alteradas, mas para as quais será mantida a designação de rochas sedimentares. Feições metamórficas não foram identificadas na Fácies Pelítica Superior, correspondente à porção superior da Formação Irati, não sendo esta fácies detalhada nesse trabalho.

Para a determinação da composição mineralógica, todas as amostras foram submetidas a análises por difração de raios-X. A partir dos resultados, foram selecionadas amostras para a caracterização da química mineral por microsonda eletrônica e de feições texturais por microscopia eletrônica de varredura.

A preparação das amostras para análise difratométrica seguiu as técnicas convencionais para análise de argilominerais, que consiste de tratamentos para separação da fração argila, solvatação por etilenoglicol e aquecimento. As análises foram realizadas no Laboratório de Raios-X do Instituto de Geociências-UnB, em difratômetro Rigaku-D/MAX – 2 A/C, com tubo de cobre e filtro de Ni, operando com 40 kv e 20 mA. Para identificação e interpretação dos difratogramas foi utilizado o *software* JADE 3.0, com banco de dados ICDD (ICDD, 1996). A definição de cada fase mineral, como constituinte maior, menor ou traço, foi obtida pela comparação das intensidades das suas reflexões características de distância interplanar - d . Para os argilominerais foram utilizadas as reflexões do pico em $d(001)$; para o quartzo, a calcita e a dolomita, foram utilizadas as reflexões d em 4,26; 3,04 e 2,88 Å, respectivamente. Para os feldspatos foram utilizadas as reflexões d entorno de 3,19Å.

Por microsonda eletrônica foram analisados: calcarenito oolítico, argilito, marga e diabásio, estando as rochas sedimentares a distâncias inferiores a 1 m da intrusão. As análises foram feitas no Laboratório de Microsonda do IG-UnB, em Microsonda CAMECA/Camebax, operando com 15 Kv, feixe de 5-10 Å, tempo de contagem de 10-15 seg/elemento. A partir das análises, adquiridas em porcentagem de óxidos, foram obtidas as fórmulas estruturais, recalculando-se os valores percentuais em peso de óxidos para a base de 28 e 44 cargas negativas respectivamente, para os filossilicatos do tipo 1:1 e 2:1. Para os piroxênios, os valores percentuais em peso de óxidos foram recalculados para a base de 12 cargas negativas.

As análises por microscopia eletrônica de varredura do argilito e da marga foram realizadas no Laboratório de Solos do Departamento de Apoio e Controle Técnico de FURNAS – Centrais Elétricas S.A, em Aparecida de Goiânia. As imagens foram obtidas utilizando conjuntamente os detectores de elétrons secundários (SE) e de elétrons retroespalhados (QBSE). A microanálise foi realizada utilizando-se o espectrômetro por energia dispersiva de Raios-X (EDS).

COMPOSIÇÃO MINERAL A DIFERENTES DISTÂNCIAS DA SOLEIRA A comparação da associação mineral das rochas sem influência da soleira (Frente de Lavra III) com as rochas próximas à intrusão (Frentes de Lavra I e II) evidenciou zonas de metamorfismo de contato, a partir do aparecimento de minerais-índices (Figura V.2). As zonas metamórficas identificadas respectivamente em direção à soleira foram: Zona do Talco, Zona da Serpentina e Zona do Piroxênio.

Devido a granulometria fina das rochas (fração silte-argila), a caracterização mineralógica foi feita a partir de dados de difração de raios-X (Figura V.3), microsonda eletrônica (Tabelas V.2, V.3, V.4, Figura V.6) e microscopia eletrônica (Figuras V.4 e V.5).

Rochas não alteradas pela intrusão As rochas isentas da influência do halo térmico situam-se na Frente de Lavra III e a partir de 5,5 m abaixo da soleira na Frente de Lavra II, posicionadas nas fácies Carbonática Dolomítica e Pelítica Inferior.

Os pelitos são formados principalmente por saponita, uma espécie de esmectita trioctaédrica magnésiana, além de quartzo como constituinte maior ou menor e illita, e dolomita como constituintes menores ou traços. A zeólita e a caolinita são constituintes traço na base da frente de Lavra II.

As rochas carbonáticas são dolomitos, tendo como constituintes menores ou traços o quartzo, a calcita, a illita, o plagioclásio e a saponita.

A pirita é comum, particularmente como cristais euédricos maiores que 1mm. A sepiolita ocorre como mineral traço nas rochas carbonáticas e a gipsita está presente em alguns níveis de pelitos, como produto de alteração intempérica.

Rochas alteradas pela intrusão A influência da soleira sobre os dolomitos e pelitos é assinalada pelo aparecimento e desaparecimento de minerais. Desde as porções mais afastadas em direção ao contato com a rocha intrusiva, ocorrem as zonas do talco, da serpentina e do piroxênio, distribuídas de forma distinta acima e abaixo da soleira.

De maneira geral, as análises petrográficas mostram que as rochas do halo térmico preservam as feições sedimentares, como laminação, rede de estilólitos e veios preenchidos por calcita, quartzo e matéria orgânica, estando a última carbonizada nas proximidades do *sill* (Anjos *et al.* 2003). Não foram observadas feições proeminentes de hidrotermalismo, relacionadas aos efeitos termais provocados pela intrusão do *sill*.

ZONA DO TALCO Esta zona, situada entre 5,5 e 1,5 metros abaixo da soleira, é caracterizada pela presença do talco nas rochas da Fácies Pelítica Inferior. Associado à saponita e ao quartzo, o talco adentra a zona da serpentina e persiste até o contato com a intrusão. Outro mineral que aparece nessa zona é a calcita, que assim como o talco, mostra tendência do aumento de seu conteúdo em direção à soleira, concomitantemente com a diminuição da dolomita.

No nível de folhelho físsil preto ostracoidal, que se situa a N da Frente de Lavra II, as carapaças de ostracodes dispersas na matriz argilosa tem composição de plagioclásio (Figura V.4). A matriz é constituída essencialmente por esmectita, tendo quartzo e plagioclásio como constituintes menores e a illita como constituinte traço. Na fração argila, além destes, é identificado também o talco como constituinte traço.

ZONA DA SERPENTINA Situada desde 1,5 m abaixo até o contato inferior com a intrusão, a zona da serpentina é assinalada pela presença da lizardita nas rochas carbonáticas do topo da Fácies Pelítica Inferior e na Fácies Carbonática Oolítica.

Nesta zona, as rochas carbonáticas são dolomitos calcíferos passando a calcários dolomíticos e, a partir de 0,3 m até o contato com a intrusão, são calcários. Por vezes argilosas, estas rochas contêm como constituintes menores ou traços, além da lizardita, o talco e a esmectita.

Intercalados nas rochas carbonáticas, os pelitos - representados por folhelho físsil preto, folhelho síltico cinza escuro e argilito preto - não contêm serpentinas. São compostos por saponita como constituinte maior, quartzo e talco como constituintes maiores a traços e illita como constituinte traço. O folhelho físsil preto no contato com a soleira é composto apenas por talco como constituinte maior e quartzo como constituinte menor.

ZONA DO PIROXÊNIO Posicionada a até 1,0 m acima do contato superior com a intrusão, esta zona é caracterizada pela ocorrência do piroxênio. Está restrita à Fácies Carbonática Oolítica, constituída por uma intercalação de calcarenito oolítico com argilito, folhelho e marga. A calcita é o único carbonato presente nas rochas carbonáticas e na marga.

O piroxênio ocorre como microcristais euédricos, com tamanho médio de 5 μm , na marga e no argilito (Figura V.5). Nessas rochas, a saponita é constituinte maior, sendo a serpentina e o talco constituintes menores na marga e no argilito respectivamente. Esses minerais ocorrem também nas rochas carbonáticas e nos folhelhos negros, nos quais o piroxênio é ausente. A marga, assim como os folhelhos, contém carapaças de ostracodes com composição de plagioclásio. Na matriz do argilito ocorrem também raras lamelas de mica dioctaédrica, interpretadas como detríticas.

As análises dos filossilicatos por microsonda eletrônica, plotadas no diagrama $\text{M}^+ - 4\text{Si} - 3\text{R}^{2+}$ (Bouchet *et al.* 2000), situam-se principalmente nos campos da saponita, do talco e próximo ao campo da muscovita (Figura V.6). Os minerais posicionados no campo da ilita dioctaédrica pertencem ao argilito, que contém ainda saponita, serpentina e talco, mas destaca-se pelo seu conteúdo em piroxênio.

As análises por microsonda eletrônica dos piroxênios da marga e do argilito mostram que estes possuem uma composição predominantemente magnésiana. No diagrama Wo-En-Fs (Morimoto *et al.* 1988), os piroxênios do argilito concentram-se no campo da enstatita, enquanto os piroxênios da marga distribuem-se nos campos da enstatita, pigeonita e augita de forma linear, variando os componentes En e Wo (Figura V.7). O piroxênio do argilito tem uma composição próxima a enstatita. Na marga, além de piroxênios com composição de enstatita, as análises mostram que alguns cristais apresentam uma quantidade considerável de Ca^{2+} , aproximando-se da composição do diopsídio (Tabela V.3).

Intrusão Ígnea A soleira de diabásio, na Frente de Lavra I, onde estão expostos os contatos inferior e superior com a encaixante, tem espessura de cerca de 13 m. Na Frente de Lavra II, que fica a 250 m a NE da anterior, a espessura passa a ser de apenas 3 m, diminuindo para NE até desaparecer.

O diabásio possui textura porfírica, com fenocristais de plagioclásio, piroxênio e olivina dispersos em matriz fanerítica fina. A matriz é composta por plagioclásio, augita e calcita, além de ilmenita e pirita como minerais acessórios. Nas partes mais próximas da encaixante, o diabásio encontra-se quase totalmente alterado para argilominerais, desaparecendo os fenocristais característicos.

As análises por microsonda eletrônica confirmaram a composição augítica do piroxênio, e revelaram que as amígdalas do diabásio são preenchidas total ou parcialmente por calcita, talco, Fe-

saponita e minerais interstratificados. Os filossilicatos ocorrem também como produtos de alteração na matriz (Figura V.6 e V.7).

DISCUSSÃO As análises por difração de raios-X e microsonda eletrônica mostram um predomínio de minerais magnesianos, tanto nas rochas sedimentares pelíticas (saponita) e carbonáticas (dolomita) fora do halo térmico quanto em seus equivalentes metamórficos (talco, lizardita e piroxênio).

Rochas sedimentares formadas predominantemente por saponita possuem uma gênese vinculada à queda de cinzas vulcânicas em bacias salinas, ou ainda, a uma fonte formada por rochas básicas a ultrabásicas (Post 1984, Chamley 1989, Akbulut & Kadir 2003, Setti *et al.* 2004, Meunier 2003, Ehrmann *et al.* 2005, Yalçin & Bozkaya 2006). Um estudo detalhado da origem da saponita e dos demais argilominerais da Formação Irati no norte da Bacia do Paraná é apresentado no trabalho Anjos *et al.* (em preparação).

Em auréolas de contato, o comportamento de argilominerais magnesianos sedimentares ainda não é bem conhecido. Em pelitos compostos por argilominerais aluminosos, a quantidade de illita aumenta e os minerais interstratificados tornam-se mais ordenados em direção à intrusão (April 1980, Nadeau & Reynolds 1981, Vergo & April 1982, Aronson & Lee 1986, Bühmann 1992).

Abad *et al.* (2003) e Kemp *et al.* (2005) interpretaram a formação de saponita em rochas metassedimentares, nas proximidades de intrusões ígneas, como um produto de retrometamorfismo da interação de argilominerais dioctaédricos sedimentares com fluidos hidrotermais magnesianos.

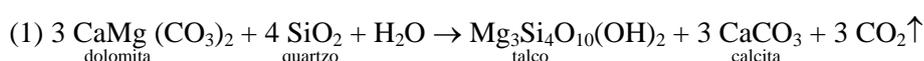
Na Formação Irati, a presença de saponita sedimentar em níveis sem influência do halo térmico e principalmente a composição química das rochas pelíticas – conteúdo em Al_2O_3 menor que 7% (Anjos 2003) - descartam a possibilidade da sua formação a partir de minerais dioctaédricos. Além disso, toda a seqüência sedimentar, independente da presença de intrusões, é pobre em argilominerais aluminosos.

O que se observa é uma tendência de ordenamento da estrutura cristalina tanto da saponita como do talco (registrados em níveis sem influência da intrusão) em direção à intrusão, como resposta do aumento da temperatura, além da formação de novos cristais a partir de um sistema originalmente magnesiano.

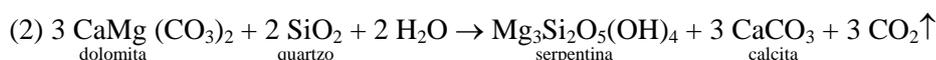
Aspectos texturais das rochas metassedimentares do halo, como a preservação das feições sedimentares e ausência de feições proeminentes de hidrotermalismo, indicam que a saponita, o quartzo e a dolomita, componentes principais das rochas sedimentares sem influência térmica do *sill*, seriam os principais minerais para a formação da paragênese metamórfica: talco, calcita, lizardita, plagioclásio e piroxênio, além da saponita metamórfica.

Considerando-se que a temperatura gerada pela intrusão aumenta das regiões periféricas ao halo em direção ao *sill*, pode-se atribuir às áreas mais afastadas o surgimento das paragêneses talco + calcita (zona do talco) e lizardita + calcita (zona da lizardita), enquanto nas zonas de temperatura mais altas formam-se o piroxênio e o plagioclásio (zona do piroxênio). Entretanto a disposição heterogênea - acima e abaixo do *sill* - das zonas metamórficas não parece condicionada pela temperatura e será discutido adiante.

O aparecimento concomitante de talco e calcita pode ser explicado pela seguinte reação clássica:

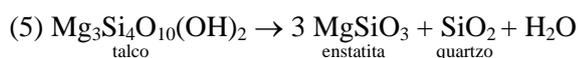
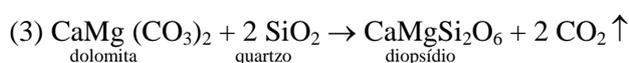


Na reação acima pode se considerar também a formação da serpentina a partir de dolomita e quartzo, uma vez que esta possui composição química e estabilidade térmica semelhantes às do talco (Deer *et al.*, 1974). A formação de talco ou lizardita estaria condicionada à disponibilidade de sílica, cuja quantidade é menor para a formação da lizardita:

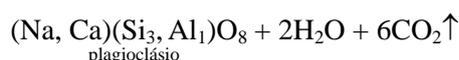
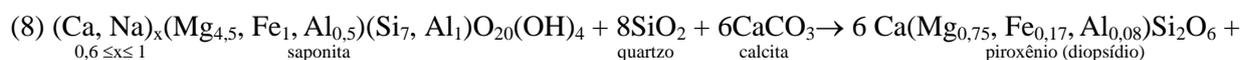
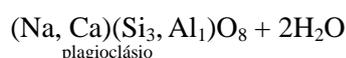


A dependência da disponibilidade de sílica explica, para a zona da serpentina, o aparecimento preferencial de lizardita nas rochas carbonáticas e de talco nos pelitos.

Diversas reações [(3) (4) (5) (6)] foram propostas para a gênese do piroxênio em rochas silicáticas com contribuição carbonática no sistema SiO₂-MgO-CaO-H₂O-CO₂ (Yoder 1952, Kitahara *et al.* 1966 e Skippen 1974):



Nas rochas da Formação Irati, essas reações podem ter ocorrido, uma vez que todos os minerais estão presentes na zona do piroxênio. Por outro lado, o piroxênio formou-se em rochas - argilito e marga – constituídas predominantemente pela saponita, sugerindo a possibilidade da sua formação diretamente desse argilomineral. Nessas rochas, além do piroxênio ocorre também o plagioclásio, disperso na matriz e substituindo a carapaça de ostracodes. A partir dos dados de raios-X e microsonda eletrônica da saponita e do piroxênio desses níveis, as seguintes reações metamórficas são propostas:



Na reação (7), a saponita e o quartzo formam um piroxênio com composição de enstatita, que é observado tanto no argilito como na marga. Os álcalis e o Al da saponita, que segundo os dados de sonda aparece em quantidades muito pequenas no piroxênio, associam-se ao Si para formar o plagioclásio. Na reação (8), a presença da calcita entre os reagentes (saponita e quartzo) possibilita a formação de um piroxênio com um conteúdo adicional de Ca, como ocorre na marga. Nesta, a formação de piroxênios com composição desde enstatita até próxima de diopsídio, variando a quantidade dos componentes En e Wo, estaria vinculada à disponibilidade de calcita, que pode variar dentro das lâminas sedimentares.

A temperatura de formação do piroxênio, atingida no ápice do metamorfismo, pode indicar a T_{máx} transferida do *sill* para as rochas sedimentares. No sistema MgO-SiO₂-H₂O, a formação de enstatita e quartzo a partir do talco ocorre em temperaturas entre 560 a 650°C, considerando-se uma pressão de 1 Kbar (Berman, 1988; Evans & Guggenheim, 1988). Em rochas carbonáticas do Cambriano, a temperatura de formação do piroxênio em uma auréola metamórfica foi estimada em 475-575°C (Moore & Kerrick 1976, Granath *et al.* 1983).

Dados experimentais têm mostrado a formação de piroxênio, em sistemas com SiO₂-Fe₂O₃-MgO-NaO-H₂O, à partir de temperaturas de 100-300 °C, a até 1 Kbar (Harder 1976, Redhammer *et al.* 2000, Decarreau *et al.* 1987, 2004).

Dessa forma, na Zona do Piroxênio, poderiam ser estimadas temperaturas mínimas entre 300-500°C para a formação do piroxênio. A influência térmica sobre as rochas da zona da serpentina e do talco não está clara, visto que o talco e a lizardita podem ser estáveis desde temperaturas ambientes a até temperaturas de cerca de 400 a 600°C (Deer *et al.* 1974).

O posicionamento dos minerais metamórficos em relação à intrusão demonstra que o sistema não se comportou da mesma forma abaixo e acima do *sill*. Em ambos os contatos – superior e inferior – com o *sill*, o talco e a serpentina estão presentes, ao lado da saponita. Entretanto, somente na porção superior ocorre piroxênio, como micro-cristais euédricos dispersos na matriz argilosa. A distribuição assimétrica das zonas de metamorfismo de contato parece condicionada ao deslocamento do fluido aquoso formado em resposta do aquecimento. Na porção subjacente à intrusão a água teria sido confinada pelo corpo ígneo, situação esta que impediu a sua fuga do sistema, formando minerais hidratados. Na porção superior, cujo pacote sedimentar a partir de 2 metros da intrusão é constituído por sedimentos silto-arenosos da Formação Corumbataí, teria havido a fuga de água, e a formação do piroxênio e do plagioclásio.

CONCLUSÃO Na pedreira SUCAL, os pelitos e rochas carbonáticas da Formação Irati não afetados pelo halo térmico são constituídos predominantemente por saponita e dolomita, respectivamente, contendo ainda proporções variáveis de quartzo, ilita, e caolinita. Sob influência térmica, além desses minerais, foram identificados talco, calcita, lizardita, piroxênio e plagioclásio.

A formação desses minerais metamórficos está vinculada, além da distância da soleira, à composição e textura inicial da rocha encaixante e ao posicionamento em relação à intrusão, sendo distinta acima e abaixo desta.

A ausência da dolomita nas rochas carbonáticas próximas à soleira pode ser explicada pela sua decomposição na formação de calcita, talco e serpentina.

O talco, a serpentina e o piroxênio são minerais índices para as três zonas de metamorfismo de contato: a Zona do Talco, entre 1,5 e 5,5 m abaixo da soleira; a Zona da Serpentina, desde o contato inferior com a intrusão a até 1,5 m abaixo desta; e a Zona do Piroxênio, do contato superior com a soleira a até 1 m acima desta.

A disposição assimétrica das zonas metamórficas demonstra que o sistema se comportou de maneira heterogênea acima e abaixo da intrusão. O confinamento de fluido aquoso na porção subjacente à intrusão favoreceu a formação de minerais hidratados (saponita, talco, lizardita), enquanto seu escape na porção superior possibilitou a formação de piroxênio e plagioclásio.

A comparação da mineralogia de rochas do halo térmico com rochas sem influência da intrusão mostra que as reações metamórficas provocadas pela soleira de cerca de 13 m ocorre a no mínimo 1 m acima e 5,5 m abaixo desta, atingido temperaturas mínimas entre 300-500°C na Zona do Piroxênio.

Agradecimentos Os autores agradecem à Pedreira SUCAL pela cessão de amostras para estudo científico, e ao suporte financeiro do projeto CTPETRO/CNPQ (processo 471907/01-4 NV). A primeira autora agradece ao CNPq, pela bolsa de doutorado, e aos professores da Université de Poitiers Dr. A. Meunier e Dr. A. El Albani, pelas discussões a respeito das reações metamórficas de argilominerais.

Referências

- Abad I., Jiménez-Millán J., Molina J.M., Nieto F. Vera J.A. 2003. Anomalous reverse zoning of saponite and corrensite caused by contact metamorphism and hydrothermal alteration of marly rocks associated with subvolcanic bodies. *Clays and Clay Minerals*, **51**(5):543-554.
- Akbulut A., Kadir S. 2003. The geology and origin of sepiolite, palygorskite and saponite in Neogene lacustrine sediments of the Serinhisar-Acipayam basin, Denizli, Sw Turkey. *Clays and Clay Minerals*, **51**(3):279-292.
- Almeida C. M. 2005. Taxonomia e paleoecologia de ostracodes do Permiano da bacia do Paraná, Estado de Goiás, Brasil: Considerações paleoambientais e cronoestratigráficas. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 59p.
- Amaral S.E. 1971. Geologia e petrologia da Formação Irati (Permiano) no Estado de São Paulo. *Boletim Instituto de Geociências e Astronomia*, **2**:8–81.
- Anjos, C.W.D. 2003. A influência térmica de intrusões ígneas sobre pelitos e rochas carbonáticas da Formação Irati, em Goiás. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 101p.
- Anjos C.W.D. & Guimarães E.M. 2003. Evidências de Metamorfismo de Contato nas rochas da Formação Irati, em Goiás. In: SBGq., Congresso Brasileiro de Geoquímica, 9 , *Resumos Expandidos*, p.587-589.
- Anjos, C.W.D., Guimarães E.M., Do Carmo D.A., Almeida C. M., Marques-Toigo M. 2003. Caracterização de folhelho microfossilífero de região com intrusões ígneas, Formação Irati (Permiano) – Estado de Goiás, Brasil. In: SBP, Congresso Brasileiro de Paleontologia, 18, Brasília, *Boletim de Resumos*, 48-49.

- Anjos, C.W.D., Meunier A., Guimarães E.M., El Albani A. (em preparação). Saponite-rich black shales and nontronite beds in the Permian Irati Formation. Origin and thermal metamorphism. April R.H. 1980. Regularly Interstratified Chlorite/Vermiculite in Contact Metamorphosed Red Beds, Newark Group, Connecticut Valley. *Clays and Clay Minerals*, **28**(1):1-11.
- Araújo L.M., Trigüis J.A., Cerqueira J.R., Freitas L.C.S. 2000. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. In: M. R. Mello and B. J. Katz (eds.), Petroleum systems of South Atlantic margins, *AAPG Memoir*, **73**:377–402.
- Araújo L.M., Rodrigues R. Scherer C.M.S. 2001. Sequências Depositionais Irati: Arcabouço químio-estratigráfico e inferências paleoambientais. *Ciência-Técnica-Petróleo*, **20**:193-202.
- Aronson J.L. & Lee M.C. 1986. K/Ar Systematics of Bentonite and Shale in a Contact Metamorphic Zone, Cerrillos, New Mexico. *Clays and Clay Minerals*, **34**(4): 483-487.
- Barbosa, O.& Gomes, F.A. 1958. *Pesquisa de Petróleo na Bacia do Rio Corumbataí, Estado de São Paulo*. Divisão de Geologia e Mineralogia do DNPM, Boletim 171, 40p.
- Berman R.G. 1988. Internally-Consistent Thermodynamic Data for Minerals in the System Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂. *Journal of Petrology*, **29**:445-522.
- Bouchet A., Meunier A., Sardini P. 2000. *Minéreux argileux – Structures cristallines – Identification par diffraction de rayons X*. Elf éditions, 136pp.
- Bühmann C. 1992. Smectite-to-illite conversion in a geothermally and lithologically complex permian sedimentary sequence. *Clays and Clay Minerals*, **40**(1):53-64.
- Chamley H. 1989. *Clay Sedimentology*. Ed.Springer-Verlag Berlin, 623pp.
- Costa, H.F., Soares, A.L.; Magalhães, L.F. 1981. *Projeto Rochas Sedimentares – Geologia da Frente Mineiros/Portelândia*. Relatório de Etapa, METAGO, 35p.
- Decarreau A., Bonnin D., Badaut-Trauth D., Couty R., Kaiser P. 1987. Synthesis and crystallogenesis of ferric smectite by evolution of Si-Fe coprecipitates in oxidizing conditions. *Clay Minerals*; **22**(2):207-223.
- Decarreau A., Petit S., Vieillard P., Dabert N. 2004. Hydrothermal synthesis of aegirine at 200 °C. *European Journal of Mineralogy*, **16**:85-90.
- Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussman, J. 1974. *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. Longman Group Limited, London, 558pp.
- Ehrmann W., Setti M., Marinoni L. 2005. Clay minerals in Cenozoic sediments off Cape Roberts (McMurdo Sound, Antarctica) reveal palaeoclimatic history. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **229**:187-211.
- Eiras J.F. & Wanderley Filho J.R. 2003. Sistemas Petrolíferos Ígneo-Sedimentares. In: ABPG, Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, 2, CD-ROM.

- Evans, B.W. & Guggenheim, S. 1988. Talc, Pyrophyllite, and Related Minerals. In: S.W. Bailey (ed.) *Hydrous Phyllosilicates*. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, **19**, p.225-294.
- Girardi V.A.V.; Melfi A.J.; Amaral S.E. 1978. Efeitos Termais Associados aos Diabásios Mesozóicos da Bacia do Paraná. *Boletim do Instituto de Geociências USP*, **9**:47-55.
- Gomes J.B.P. 1959. Algumas observações sobre as intrusões de diabásio na Bacia Sedimentar do Paraná. *Boletim Técnico da Petrobrás*, **2**:7-12.
- Granath V.C.H.; Papike J.J.; Labotka T.C. 1983. The Notch Peak Contact Metamorphic Aureole, Utah: Petrology of the Big Horse Limestone Member of the Orr Formation. *Geological Society of American Bulletin*, **94**(07):889-906.
- Harder H. 1976. Nontronite synthesis at low temperature. *Chemical Geology*, **18**:169-180.
- ICCD, 1996. International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File. Pennsylvania, U.S.A. CD-ROM
- Jaeger J.C. 1957. The temperature in the neighborhood of a cooling intrusive sheet. *American Journal of Science*, **255**:306-318.
- Kemp S.J., Rochelle C.A., Merriman R.J. 2005. Back-reacted saponite in Jurassic mudstones and limestones intruded by a Tertiary sill, Isle of Skye. *Clay Minerals*, **40**:263-282.
- Kitahara S., Takeneuchi S., Kennedy G.C. 1966. Phase relations in the system MgO-SiO₂-H₂O at high temperatures and pressures. *American Journal of Science*, **264**(3):223-233.
- Mac Gregor J.H. 1908. Mesosaurus Brasiliensis nov. sp. do Permiano do Brasil. In: I. C. White (ed) *Relatório da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil, 1 de julho de 1904 a 31 de maio de 1906*, DNPM, Parte II, pp.:301-336.
- Meunier A. 2003. *Argiles*. Gordon & Breach ed., 433 pp.
- Milani E.J., França A.B., Schneider R.L. 1994. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, **8**(1)69-82.
- Moore J.N. & Kerrick D.M. 1976. Equilibria in Siliceous Dolomites of the Alta Aureole, Utah. *American Journal of Science*, **276**(4):502-524.
- Morimoto N., Fabries J., Ferguson A.K., Ginzburg I.V., Ross M., Seifert F.A., Zussman J., Aoki K., Gottardi G. 1988. Nomenclature of Pyroxenes. *American Mineralogist*, **73**(9-10):1123-1133.
- Nadeau P.H. & Reynolds Jr. R.C. 1981. Burial and Contact Metamorphism in the Mancos Shale. *Clays and Clay Minerals*, **29**(4):249-259.
- Northfleet A.A., Medeiros R.A., Mühlmann H. 1969. Reavaliação dos Dados Geológicos da Bacia do Paraná. *Boletim Técnico da Petrobrás*, **12**(3):291-346.

- Padula V. T. 1968. Estudos geológicos da Formação Irati, sul do Brasil. *Boletim Técnico da Petrobrás*, **11**(3):407-430.
- Petri S. & Fúlfar V.J. 1983. *Geologia do Brasil*. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 631pp.
- Post, J.L. 1984. Saponite from near Ballarat, California. *Clays and Clay Minerals*, **32**(2):147-153.
- Redhammer G.J., Amthauer G., Lottermoser W., Treutmann W. 2000. Synthesis and structural properties of clinopyroxenes of the hedenbergite ($\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$) - aegirine ($\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$) solid-solution series. *European Journal of Mineralogy*, **12**(1):105-120.
- Rodrigues A.R. 2001. *Projeto Calcário Montividiu*. Relatório Final de Pesquisa, METAGO, 16p.
- Sant'Anna L.G., Clauer N., Cordani U.G., Riccomini C., Velázquez V.F., Liewig N. 2006. Origin and migration timing of hydrothermal fluids in sedimentary rocks of the Paraná Basin, South America. *Chemical Geology*, **230**:1–21.
- Santos R. V., Dantas E., Alvarenga C.J.S., Berdran F., Guimaraes E. M., Oliveira C.G., Marques-Toigo M., Mendonca Filho J. G., Anjos C. W. D., Medeiros S.R. 2003. Geochemical and Thermal Effects of Basic Intrusives Rocks on the Irati Formation - Northwestern Paraná Basin. *In: South American Symposium on Isotope Geology, 4, Short Papers*, p.776-779.
- Setti M., Marinoni L., López-Galindo A. 2004. Mineralogical and geochemical characteristics (major, minor, trace elements and REE) of detrital and authigenic clay minerals in a Cenozoic sequence from Ross Sea, Antarctica. *Clay Minerals*, **39**:405-422.
- Schneider R.L., Mühlmann H., Tommasi E., Medeiros R.A., Daemon R.F., Nogueira A.A. 1974. Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. *In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 28, Anais*, p. 41-65.
- SIG–Goiás. 2000. Sistema de Informações Geográficas de Geologia e Recursos Minerais de Goiás e Distrito Federal. Diretoria de Mineração e Recursos Minerais da Agência Goiana de Desenvolvimento Industrial e Mineral - AGIM. *CD-ROM*.
- Skippen G. 1974. An experimental model for low pressure metamorphism of siliceous dolomitic marble. *American Journal of Science*, **274**(5):487-509.
- Vergo N. & April R.H. 1982. Interstratified Clay Minerals in Contact Aureoles, West Rock, Connecticut. *Clays and Clay Minerals*, **30**(3):237-240.
- Wanderley Filho J.R., Travassos W.A.S., Alves D.B. 2006. O diabásio nas bacias paleozóicas amazônicas - herói ou vilão? *Boletim de Geociências da Petrobrás*, **14**(1)177-184.
- White, D. 1908. Flora Fóssil das *Coal Measures* do Brasil. *In: I. C. White (ed) Relatório da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil, 1 de julho de 1904 a 31 de maio de 1906*, DNPM, Parte III, pp.:337-617.

White, I.C. 1908a. Relatório sobre as *coal measures* e rochas associadas, do sul do Brasil. In: I. C. White (ed) *Relatório da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil, 1 de julho de 1904 a 31 de maio de 1906*, DNPM, Parte I, pp:1-300.

Yalçın H., Bozkaya O. 2006. Mineralogy and Geochemistry of Paleocene Ultramafic- and Sedimentary –Hosted Talc deposits in the Southern part of the Sivas Basin, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, **54**(3):333-350.

Yoder H.S.Jr. 1952. The MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system and related metamorphic facies. *American Journal of Science*, **250**:569-627.

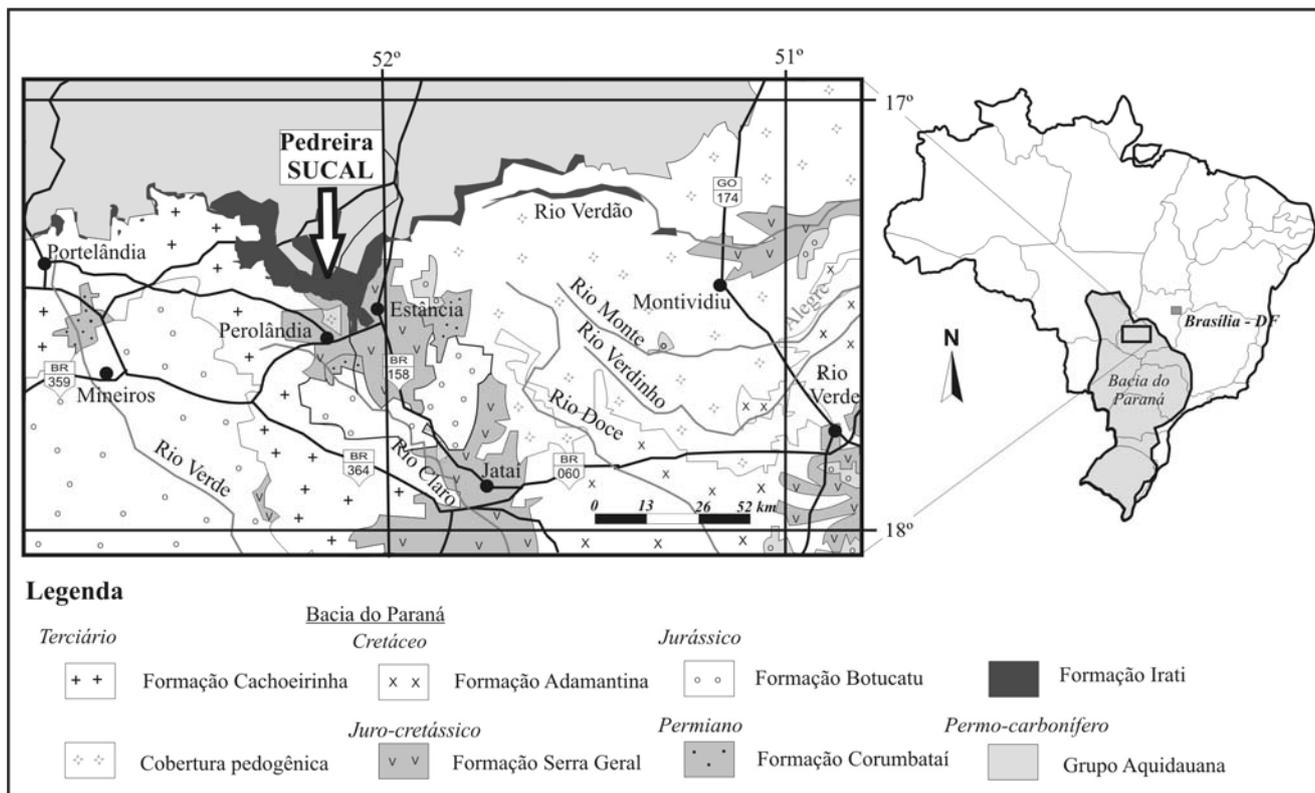


Figura V.1 - Mapa geológico e de localização da área de estudo (Modificado de SIG-Goiás 2000).

Figure V.1 – Geological settings of the study area (Modified of SIG-Goiás 2000).

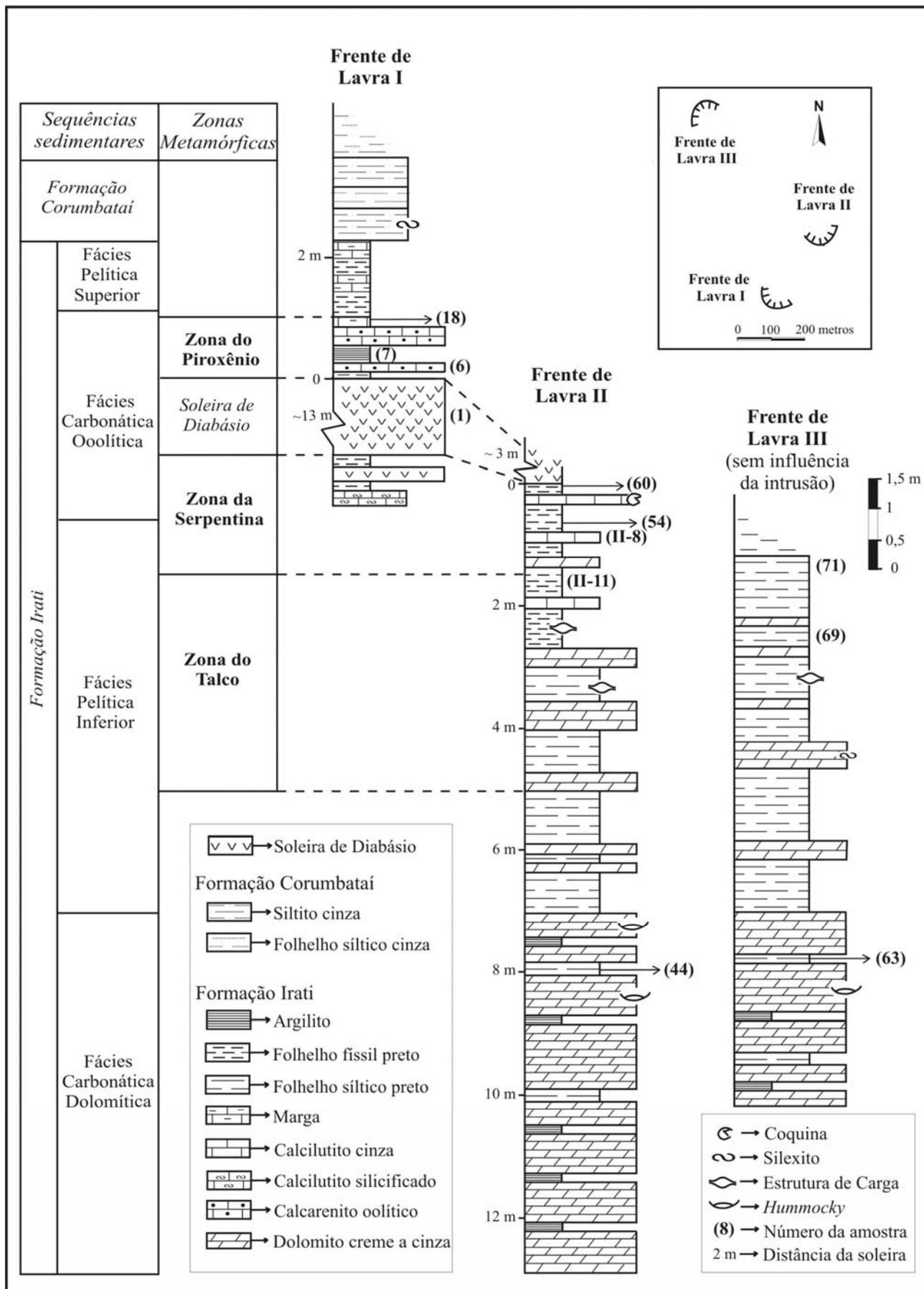


Figura V.2 - fácies sedimentares e zonas metamórficas das três frentes de lavra da Pedreira SUCAL (GO).

Figure V.2 – Sedimentary facies and metamorphic zones of three quarry fronts of the Sucal quarry (GO).

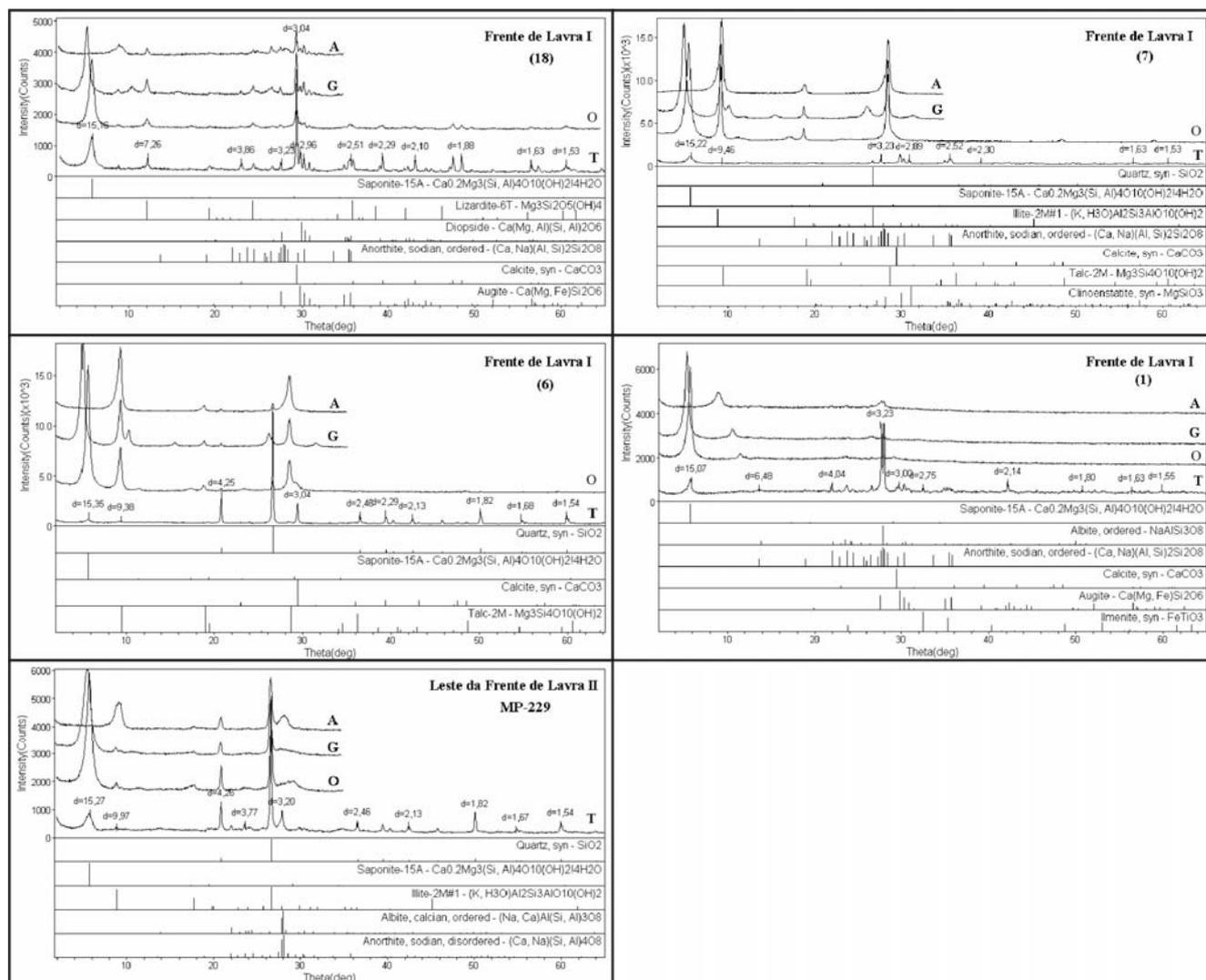


Figura V.3 - Difratoogramas de Raios-X das amostras da Frente de Lavra 1 e do folhelho físsil ostracoidal (MP-229). **T**: amostra total, **O**: fração argila orientada, **G**: amostra solvatada com etileno-glicol, **A**: amostra aquecida a 490°C por 3,5 horas.

Figure V.3 - XRD patterns of Quarry Front 1 samples and the sample MP – 229. **T**: randomly oriented powder, **O**: oriented clay fraction, **G**: clay fraction solvated with ethylene glycol, **A**: clay fraction heat at 490°C for 3.5 h.

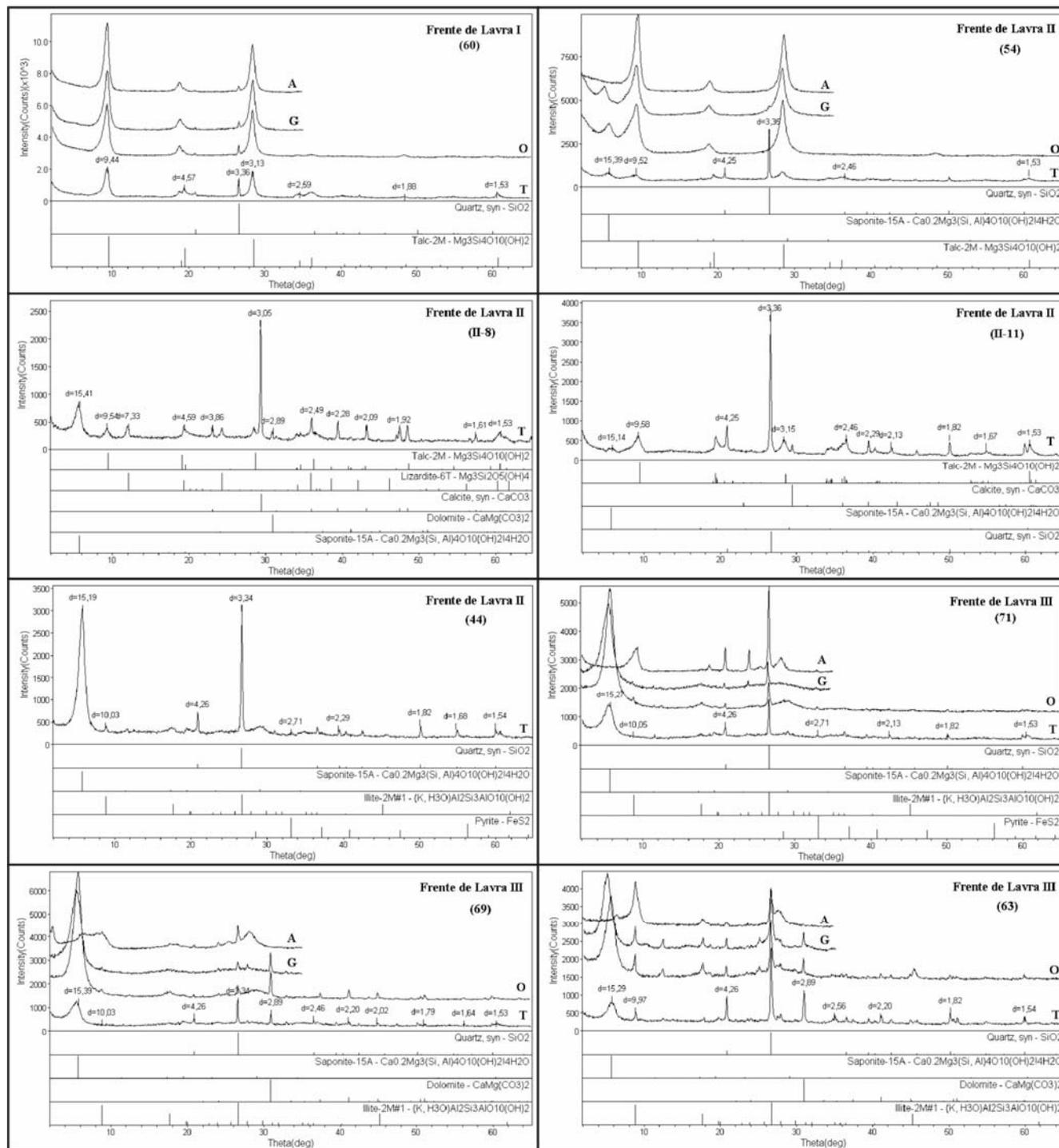


Figura V.4 - Difratomogramas de Raios-X das amostras das frentes de lavra II e III. **T**: amostra total, **O**: fração argila orientada, **G**: amostra solvatada com etileno-glicol, **A**: amostra aquecida à 490°C por 3,5 horas.

Figure V.4 - XRD patterns of samples from Quarry Front II and III. **T**: randomly oriented powder, **O**: oriented clay fraction, **G**: clay fraction solvated with ethylene glycol, **A**: clay fraction heat at 490°C for 3.5 h.

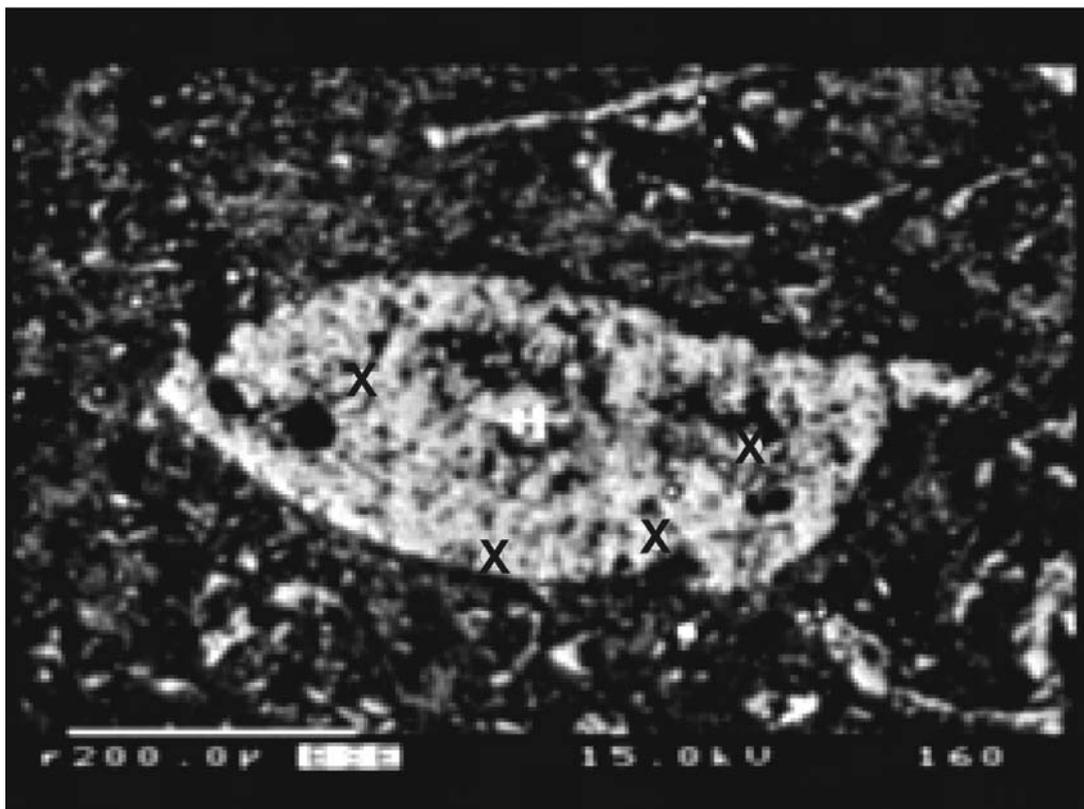


Figura V.5 - Carapaça de ostracode do folhelho físsil preto ostracoidal (MP-229) com composição de plagioclásio. Imagem de microsonda eletrônica em lâmina polida metalizada. X: pontos analisados por microsonda eletrônica.

Figure V.5 – Ostracode carapace of black shale (sample MP-229) with plagioclase composition. Microprobe image. X: analyzed points.

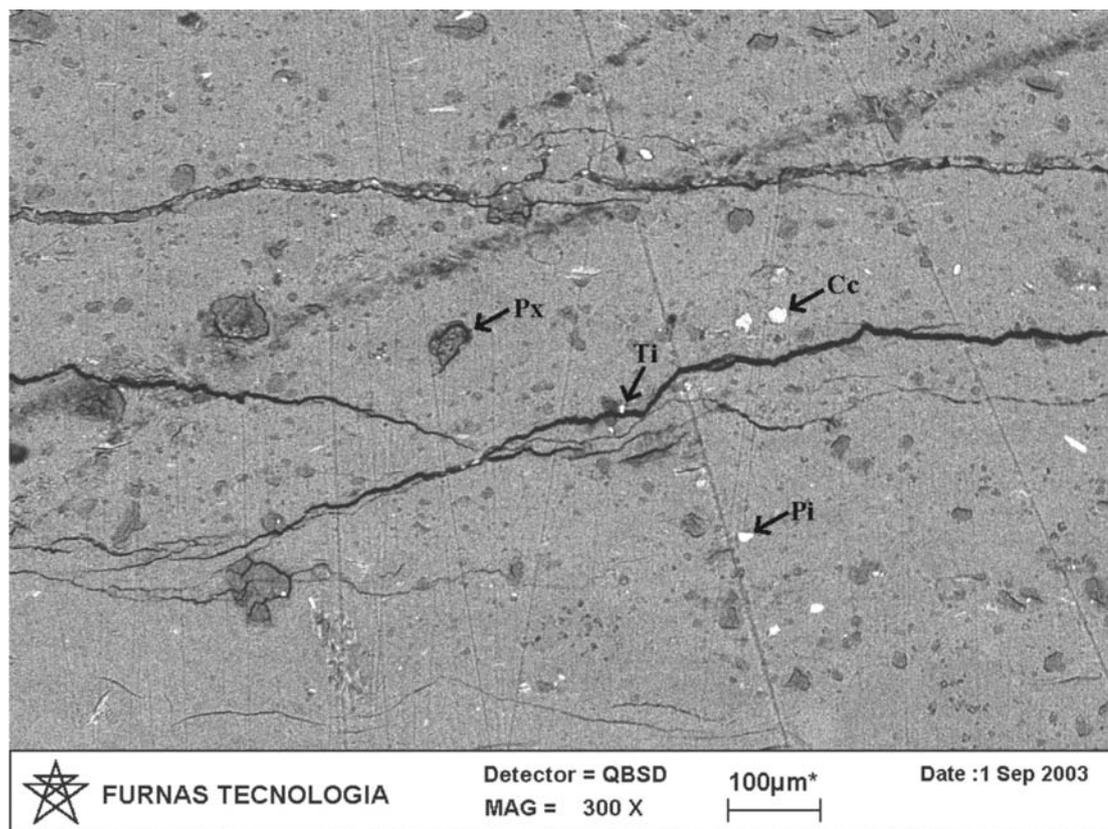


Figura V.6 - Matriz do argilito (7) com microcristais de piroxênio (Px), além de calcita (Cc), pirita (Pi) e titanita (Ti). Imagem de microscopia eletrônica de varredura em lâmina polida metalizada.

Figure V.6 – Claystone matrix (sample 7) with pyroxene microcrystals (Px), calcite (Cc), pyrite (Pi) and titanite (Ti). Scanning electron microscopy image.

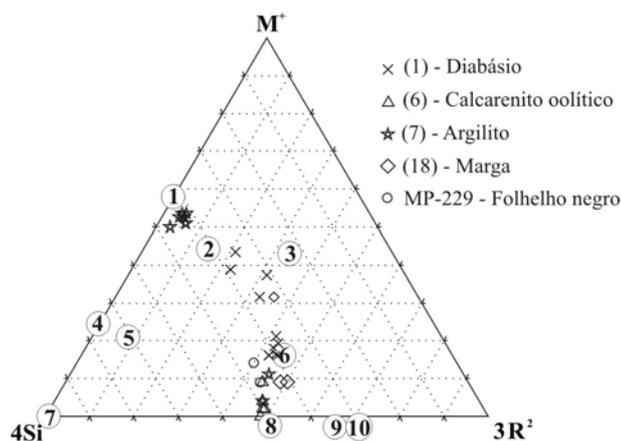


Figura V.7 - Projeções da composição química de filossilicatos no diagrama $M^+-4Si-3R^{2+}$ (Bouchet *et al.* 2000). As análises químicas foram obtidas por microsonda eletrônica. Campos minerais – 1: muscovita; 2: celadonita; 3: flogopita; 4: beidelleita; 5: montmorilonita; 6: saponita; 7: caolinita, pirofilita; 8: talco; 9: lizardita; 10: clorita.

Figure V.7 - Projection of the chemical composition of phyllosilicates in the $M^+-4Si-3R^{2+}$ diagram (Bouchet *et al.* 2000). The chemical analyses were obtained by means of microprobe. Mineral domains – 1: muscovite; 2: celadonite; 3: phlogopite; 4: beidellite; 5: montmorillonite; 6 – saponite; 7 – kaolinite, pirofilitite; 8: talc; 9: lizardite; 10: chlorite.

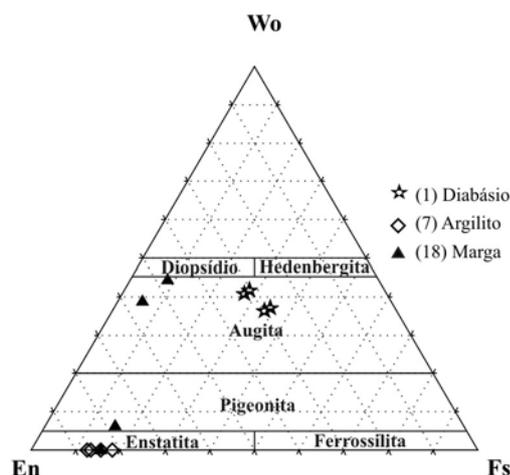


Figura V.8 - Projeções da composição química de piroxênios no diagrama Wo-En-Fs (Morimoto 1988). As análises químicas foram obtidas por microsonda eletrônica.

Figure V.8 - Projection of the chemical composition of pyroxenes in the Wo-En-Fs diagram (Morimoto 1988). The chemical analyses were obtained by means of microprobe.

Localização	Fácies Sedim.	Zona Metamórf.	Amostra	Caracterização macroscópica	Análises
Frente I	FCO	Zona do Piroxênio	(18)	Marga cinza clara	DRX, ME, MEV
			(7)	Argilito laminado cinza esverdeado com ossículos	DRX, ME, MEV
			(6)	Calcarenito oolítico silicificado com ossículos	DRX, ME
Frente II	FCO	Zona da Serpentina	(60)	Folhelhos físsil preto	DRX
		Zona do Talco	(MP-229) N da Frente II	Folhelho físsil preto com ostracodes e ossículos.	DRX, ME
	FPI	Zona da Serpentina	(54)	Folhelho físsil preto	DRX
			(II-8)	Calclutito preto	DRX
		Zona do Talco	(II-11)	Folhelho síltico preto com ossículos e pirita	DRX
FCD		(44)	Folhelho síltico cinza escuro	DRX	
Frente III	FPI		(71)	Folhelho síltico cinza escuro	DRX
	FPI		(69)	Folhelho síltico cinza escuro	DRX
	FCD		(63)	Folhelho síltico cinza	DRX
Frente I	-	Intrusão ígnea	(60)	Diabásio amigdaloidal	DRX, ME

Tabela V.1 - Amostras tratadas neste trabalho. **FCO**: fácies Carbonático Oolítica; **FPI**: fácies Pelítica Inferior; **FCD**: fácies Carbonática Dolomítica; **DRX**: Difração de Raios-X; **ME**: Microsonda Eletrônica; **MEV**: Microscopia Eletrônica de Varredura.

Table V.1 – Analyzed samples. **FCO**: Oolitic Carbonate Facies; **FPI**: Lower Pelitic Facies; **FCD**: Dolomitic Carbonate Facies; **DRX**: X-ray diffraction; **ME**: Microprobe; **MEV**: Scanning electron microscopy.

Óxidos %	Saponita			Fe – Saponita							Talco									
	(18)	MP-229		(1)							(7)	(18)		(6)						
SiO ₂	34,9	41,5	48,8	37,1	41,9	41,4	41,6	38,0	41,1	44,4	51,6	55,8	44,6	44,7	54,0	57,1	60,3	62,0	59,4	58,5
TiO ₂	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,0	0,4	0,5	0,3	0,6	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Al ₂ O ₃	4,4	4,3	4,6	5,8	7,6	7,4	5,0	5,2	6,3	5,6	1,6	1,4	2,5	5,3	0,3	0,5	0,4	1,5	0,6	0,4
FeO	6,7	4,3	5,0	21,4	22,5	22,4	16,9	19,1	9,8	20,1	4,0	4,5	4,4	4,3	5,4	4,0	3,9	4,6	5,0	5,9
MgO	15,1	15,7	20,4	7,6	10,9	10,7	10,5	8,2	17,9	9,8	24,0	25,0	23,8	25,2	22,3	26,1	27,6	28,3	25,9	24,5
MnO	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,4	2,9	0,4	2,5	0,0	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
CaO	3,2	1,0	0,4	1,5	1,4	1,1	1,8	2,0	2,3	1,8	1,4	0,6	1,3	1,4	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4	0,2
Na ₂ O	0,5	0,3	0,4	0,0	0,2	0,3	0,1	0,2	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,5	0,4	0,4
K ₂ O	0,4	0,4	0,3	0,9	1,0	0,8	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,4	0,3
Soma	65,4	67,9	80,1	74,4	85,6	84,1	76,9	76,4	78,6	85,3	82,9	87,5	77,3	81,6	82,8	88,2	92,9	97,5	92,0	90,2
Fórm. Estrut.																				
Si	7,0	7,5	7,5	7,0	6,8	6,9	7,3	7,0	6,9	7,2	7,7	7,9	7,3	6,9	8,1	8,0	8,0	7,9	8,0	8,0
Al _{IV}	1,0	0,5	0,5	1,0	1,2	1,1	0,7	1,0	1,1	0,8	0,3	0,1	0,5	1,0		0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
Fe _{IV}													0,2	0,1						
Al _{VI}	0,0	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1
Ti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe _{VI}	1,1	0,6	0,6	3,4	3,1	3,1	2,5	2,9	1,4	2,7	0,5	0,5	0,4	0,4	0,7	0,5	0,4	0,5	0,6	0,7
Mg	4,5	4,3	4,7	2,2	2,7	2,6	2,8	2,3	4,4	2,4	5,4	5,2	5,8	5,8	5,0	5,4	5,4	5,3	5,2	5,0
Mn	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,5	0,1	0,3	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Suma Octae.	5,6	5,4	5,6	5,9	6,1	6,0	5,8	5,9	6,0	5,8	5,9	5,8	6,3	6,3	5,8	5,9	5,8	5,9	5,9	5,8
Ca	0,7	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
Na	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
K	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
Soma de Alcalis	1,0	0,4	0,3	0,5	0,5	0,5	0,4	0,6	0,5	0,4	0,3	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2

Tabela V.2 – Composição em percentagem de óxidos e fórmula estrutural da saponita, Fe-saponita e talco.

Table V.2 – Chemical composition (wt.%) and structural formulae of saponite, Fe-saponite and talc.

Óxidos %	Piroxênio											
	(7)				(18)				(1)			
SiO ₂	56,3	56,9	58,9	58,7	58,0	53,9	50,5	50,4	47,5	47,1	49,1	48,8
TiO ₂	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	2,4	0,2	0,1	2,5	2,2	1,5	1,9
Al ₂ O ₃	1,7	1,8	1,3	3,0	1,9	2,1	1,2	1,1	4,0	4,5	3,6	3,9
FeO	4,7	5,1	4,4	6,5	5,4	5,5	3,8	2,2	15,1	15,2	12,1	12,3
Cr ₂ O ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2
MgO	26,8	27,4	28,0	27,6	27,3	25,4	17,3	20,9	13,6	12,8	13,7	14,1
MnO	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2
NiO	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CaO	0,4	0,3	0,3	0,8	0,5	2,1	16,8	14,9	16,2	16,1	18,2	18,3
NaO	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4
K ₂ O	0,1	0,1	0,2	0,4	0,3	0,1	0,2	0,2	0,0	0,1	0,1	0,0
Soma	90,4	91,9	93,2	97,2	93,8	91,7	90,5	90,2	99,4	98,7	99,0	100,0
Fórmula Estrutural												
Si	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,0	2,0	2,0	1,8	1,8	1,9	1,8
Al _{IV}								0,0	0,2	0,2	0,1	0,2
Soma do Tetra.	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Al _{VI}	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0		0,0	0,0	0,0
Ti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1
Fe	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,5	0,5	0,4	0,4
Cr	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mg	1,5	1,5	1,5	1,4	1,5	1,4	1,0	1,2	0,8	0,7	0,8	0,8
Ni	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mn	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ca	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7
Na	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
K	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Soma do Octa.	1,7	1,8	1,7	1,8	1,8	1,9	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Tabela V.3 – Composição em percentagem de óxidos e fórmula estrutural do piroxênio.

Table V.3 – Chemical composition (wt.%) and structural formulae of pyroxene.

% de Óxidos	Plagioclásio					
	MP-229					
SiO ₂	58.32	67.843	66.204	65.207	57.132	67.335
TiO ₂	0	0.011	0.032	0.008	0.04	0.008
Al ₂ O ₃	14.577	18.646	18.448	17.872	16.112	18.209
FeO	0.238	0.034	0.055	0.058	0.419	0.083
MgO	0.097	0.004	0.022	0.019	0.394	0.036
MnO	0	0	0	0	0	0
CaO	0.479	0.261	0.244	0.249	0.802	0.27
NaO	7.095	8.679	8.73	8.544	7.54	9.088
K ₂ O	1.025	3.611	3.222	2.745	1.599	2.77
Soma	81.831	99.089	96.957	94.702	84.038	97.799

Tabela V.4 - Composição em percentagem de óxidos do plagioclásio.

Table V.4 – Chemical composition (wt.%) of plagioclase.

VI – Discussão

Este capítulo aborda de forma integrada os dados apresentados nos capítulos III, IV e V.

Feições sedimentares da Formação Irati no norte da bacia

Ao longo da bacia, a Formação Irati é facilmente reconhecida pela persistência das intercalações de folhelhos negros e rochas carbonáticas, assim como pela presença de ossículos de mesossaurídeos, tanto nos pelitos quanto nos níveis carbonáticos. Na época de deposição, um alto estrutural localizado na porção central da bacia com direção NW-SE, posicionado onde no Mesozóico formou-se o Arco de Ponta Grossa, teria influenciado os domínios deposicionais da Formação Irati (Ferreira 1982, Araújo 2001). Dessa forma, há um predomínio de litofácies siliciclásticas a sul do alto estrutural e carbonáticas ao norte. A nordeste dessa estrutura, em São Paulo, Santos Neto (1993) descreve níveis de gipsita e anidrita nodular entre os folhelhos e dolomitos da base do Membro Assistência. Essa fácies evaporítica se encontra onde a restrição da bacia foi mais acentuada. A variação faciológica, condicionada pelo alto estrutural, dificulta a correlação das camadas sedimentares do norte e sul da bacia. Se ao sul da bacia a deposição da Formação Irati tem um caráter relativamente homogêneo, com predomínio de folhelhos negros sobre as rochas carbonáticas, ao norte a variação é acentuada, com níveis evaporíticos a nordeste e fácies estromatolíticas e avermelhadas ao norte. Essa variação faciológica é interpretada como resultado de uma geometria bastante variável, com diversidade de profundidade e salinidade (Daemon 1981).

O Membro Assistência na porção norte, além dos típicos folhelhos negros e rochas carbonáticas, possui argilitos, estromatólitos e raros siltitos. A composição carbonática e pelítica desse membro contrasta fortemente com as unidades soto e sobrepostas na porção norte da bacia, nas quais predominam psamitos quartzosos a arcoseanos, com pequena contribuição de folhelhos da Formação Ponta Grossa. Raramente encontrado em afloramentos e furos de sonda, o contato basal do Membro Assistência se dá com o Membro Taquaral, ou diretamente sobre a Formação Palermo, ou ainda discordante sobre a Formação Aquidauana. Sobrepõe o Membro Assistência a Formação Corumbataí, ora aparentemente concordante como em Goiás, ora sobre uma superfície erosiva como em Alto Garças.

Nesta região, seis fácies são reconhecidas no Membro Assistência: Carbonática Dolomítica, Pelítica Inferior, Carbonática Oolítica, Pelítica Superior, Estromatolítica e Carbonática Rosada. As quatro primeiras fácies ocorrem em toda borda norte da bacia, e as duas últimas, apenas na região de Alto Garças. A Fácies Carbonática Dolomítica, basal, é formada por bancos decimétricos a métricos de dolomitos

separados por pelitos negros. As duas fácies seguintes, Pelítica Inferior e Carbonática Oolítica, referem-se a ritmitos formados por folhelhos negros e rochas carbonáticas, com predomínio de folhelhos na primeira e calcarenito oolítico na última. A Fácies Pelítica Superior também é constituída de ritmito, com alternância de folhelhos negros e margas. A Fácies Estromatolítica, que se destaca pela ocorrência do biostroma tabular, encontra-se intercalada na Fácies Carbonática Oolítica. Essa última é formada por rochas carbonáticas oolíticas intercaladas com folhelhos, argilitos e margas, sendo persistente em toda porção norte da bacia. Para a formação dos níveis oolíticos, as condições necessárias são águas rasas e agitadas (Tucker 1984), mas localmente, quando da formação dos estromatólitos (Fácies Estromatolítica), o ambiente aquoso se tornaria menos agitado. A Fácies Carbonática Rosada, que se encontra no topo do Membro Assistência na região de Alto Garças (Pedreira Império), pode ser lateralmente correlacionada com o intervalo das fácies Carbonática Oolítica e Pelítica Superior, uma vez que é formada por um ritmito com predomínio de rochas carbonáticas na base e pelitos no topo. Essa fácies indica ou uma deposição em meio aquoso relativamente mais oxidante ou a ação diagenética de fluidos meteóricos, que poderiam alterar as condições de Eh deposicionais.

Quando essas fácies do norte da bacia são comparadas com as fácies do Membro Assistência descritas por Santos Neto (1993) na porção nordeste, observa-se uma semelhança somente nos estratos basais. As fácies Carbonática Dolomítica e Pelítica Inferior são semelhantes as fácies BB (rochas carbonáticas coquinóides e argilosos) e LF (ritmito de folhelhos e rochas carbonática). As fácies sobrepostas não possuem uma correlação direta com as demais fácies descritas na Formação Irati em outras regiões da bacia.

As maiores espessuras do Membro Assistência, como um todo, são encontradas na região oeste de Goiás (Portelândia) e em Alto Garças (MT), podendo atingir mais de 20 metros. As variações de espessura desse membro podem ser atribuídas à disposição irregular de blocos do substrato, como verificado em diversas áreas da bacia, bem como a falhas sin-sedimentares, como expostas na região de Alto Garças. A existência de um alto estrutural – Arco Bom Jardim - na porção oeste de Goiás (Fúlfaro *et al* 1982, Gama Jr. *et al.* 1982), poderia ser responsável tanto pela variação de fácies como pela deposição de um maior volume de sedimentos a oeste do arco.

Aspectos biogênicos

A composição palinológica dos pelitos é homogênea ao longo da bacia, com um predomínio de grãos de pólen bissacados e raros esporos, cujas características inserem essa formação na Zona *Lueckisporites virkkiae* (Souza & Marques-Toigo 2003, 2005). Além de polens e esporos, localmente ocorrem colônia de algas *Botryococcus* (Marques-Toigo 1988) e microfósseis do grupo Acritarca (Cazzulo-Klepzig *et al.* 1989, Souza *et al.* 1992, Holz & Dias 1998, Mendonça Filho 1999,

Lages 2004). As algas, relativamente mais abundantes na sequência sedimentar, indicam condições de águas doce a salobra na bacia. O paleomicroplancton marinho, do grupo Acritarca, reconhecido em apenas alguns níveis de folhelhos e pelitos esverdeados, indica incursões de água marinha na bacia. Essas invasões marinhas são registradas tanto no sul da bacia, onde estaria a conexão com o paleoceanos *Panthalassa* (Lavina 1991, Visser 1995), quanto no norte, onde níveis de folhelhos negros com representantes do grupo Acritarca são reconhecidos, em Montividiu-GO (Souza *et al.* 1992). As análises palinológicas realizadas nesta tese não revelaram nem colônia de algas *Botryococcus* nem espécies do grupo Acritarca. Dessa forma, a ocorrência desses microfósseis, comparando-se com as regiões centro e sul da bacia, poderia ser considerada restrita na porção norte.

Mas se a composição palinológica dos folhelhos não apresenta grandes variações na bacia, o mesmo não acontece com a composição mineralógica. Um exemplo desse comportamento encontra-se no resumo expandido apresentado nesta tese, Dos Anjos *et al.* 2006, em que três níveis de folhelhos negros, do topo do Membro Assistência, com composições mineralógicas distintas são comparados, sendo duas amostras da borda norte da bacia e uma amostra da região centro-sul. Apesar da heterogeneidade mineralógica, em que os folhelhos do norte são compostos por minerais magnesianos (saponita e talco) e o folhelho do sul é formado por constituintes aluminosos (montmorilonita, illita e kaolinita), o conteúdo palinológico dos pelitos é constante. Nos três níveis há um predomínio de grão de pólen sobre esporos, indicando uma persistência da flora terrestre ao longo do entorno da bacia, associada a uma homogeneidade geomorfológica.

O estudo dos níveis de ostracodito da Formação Irati, no norte da bacia, revela a ocorrência de espécies marinhas e não-marinhas num mesmo nível estratigráfico, o que evidencia uma vasta complexidade paleoambiental (Almeida 2005). A passagem para a Formação Corumbataí é marcada pela maior quantidade de fósseis não marinhos, que indicam também influência de sistemas fluviais na época de deposição.

Gênese dos Mg- e Fe- argilominerais

Assim como as feições sedimentares, a composição mineralógica dos pelitos - cujos principais representantes são os argilominerais - também varia ao longo da bacia. De maneira geral, os minerais presentes, além dos argilominerais, são quartzo, calcita, pirita, dolomita e feldspato. Dentre os argilominerais, predominam espécies dioctaédricas aluminosas no centro-sul da bacia (Ramos & Formoso 1976, Rodrigues & Quadros 1976, Santos Neto 1993, Maynard *et al.* 1996), e espécies trioctaédricas magnesianas ao norte (Dos Anjos & Guimarães 2003, Dos Anjos 2003), como pode ser observado na Tabela VI.1.

Argilominerais	Norte	Nordeste	Centro-Sul
Nontronita	X	-	-
Saponita	X	X	-
Min. Interstratificados I/S trioc.	raro	X	raro
Caolinita	raro	raro	raro
Min. Inter. Cl tr./S tri. ou Ver tri.	raro	-	raro
Ilita	raro	X	X
Min. Interstratificados I/S di.	-	X	X
Montmorilonita	-	X	X
Clorita	raro	-	X

Tabela VI.1 – Distribuição dos argilominerais da Formação Irati ao longo da Bacia do Paraná, segundo dados deste trabalho e da literatura: Ramos & Formoso 1976, Rodrigues & Quadros 1976, Santos Neto 1993, Maynard *et al.* 1996, Dos Anjos 2003, Dos Anjos & Guimarães 2003.

Table VI.1 – Distribution of the Irati Formation clay minerals in the Paraná basin (data from this thesis and the literature: Ramos & Formoso 1976, Rodrigues & Quadros 1976, Santos Neto 1993, Maynard et al. 1996, Dos Anjos 2003, Dos Anjos & Guimarães 2003).

Ramos & Formoso (1976) analisaram 57 amostras de 23 poços perfurados pela Petrobrás, nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e São Paulo. Os argilominerais presentes nos pelitos dessa região da bacia são a ilita, o interstratificado ilita-montmorilonita e a clorita. A caolinita é rara, e a montmorilonita ocorre no Rio Grande do Sul e em São Paulo. Em 2 poços observou-se a ocorrência de corrensita, que é um interstratificado regular de clorita trioctaédria com esmectita trioctaédrica ou vermiculita trioctaédrica. Uma amostra retirada de um poço próximo à cidade de Torres (RS) apresenta esmectita trioctaédrica magnésiana. Como é uma ocorrência isolada, os autores sugerem uma investigação detalhada deste nível, para se saber se é uma mudança composicional da área fonte ou uma neoformação a partir das esmectitas dioctaédricas aluminosas encontradas nesta região. A caolinita ocorre nas formações sotopostas à Formação Irati, Rio Bonito e Palermo, e dessa forma, a ausência de caolinita na Formação Irati foi interpretada como uma diminuição da umidade do clima, ou uma maior distância da área fonte.

Rodrigues & Quadros (1976) estudaram os pelitos da Formação Irati também na região centro-sul da bacia e, como Ramos & Formoso (1976), encontraram a mesma associação de argilominerais. Mas esses autores analisaram também um poço próximo a Dourados (MT), e neste poço observaram a ocorrência de corrensita.

Na pedreira SIX - Petrobrás, próximo a São Mateus do Sul (PR), intercalados nos folhelhos e rochas carbonáticas ocorrem camadas de argilito cinza claro, interpretadas como níveis de bentonitas (Maynard *et al.* 1996). Os folhelhos são compostos por interstratificado ilita/esmectita (I/S), clorita e ilita, e as bentonitas, somente por interstratificado (I/S). Apesar dos autores não detalharem o tipo de esmectita, se di ou trioctaédrica, através das análises de elementos maiores apresentados no trabalho,

nota-se que as esmectitas são dioctaédricas aluminosas, uma vez que essas bentonitas possuem alto teor de Al_2O_3 e baixos valores de MgO . Análises realizadas em amostras de folhelhos e bentonitas da Pedreira-SIX, com fins comparativos, revelam que tanto os folhelhos negros quanto as bentonitas são formados por montmorilonita.

No Estado de São Paulo, os pelitos do Membro Assistência da Formação Irati são compostos, na base do membro, por interestratificado ilita/esmectita trioctaédrica (I/S), com I: 20 a 30%, e no topo, ocorre esmectita trioctaédrica, com traços de ilita e I/S (Santos Neto 1993). O autor alerta para a possibilidade da esmectita trioctaédrica presente nas rochas da Formação Irati ser originária da alteração de material vulcânico, uma vez que há evidências de queda de cinzas vulcânicas durante o período Permiano na Bacia do Paraná (Amaral 1987; Coutinho *et al.* 1988).

Assim, os trabalhos citados mostram que no centro-sul da bacia o componente predominante dos pelitos são espécies dioctaédricas aluminosas e a ocorrência de espécies trioctaédricas é esporádica (Ramos & Formoso 1976, Rodrigues & Quadros 1976, Santos Neto 1993).

O presente trabalho mostra que no norte da bacia, o principal argilomineral formador dos folhelhos negros do Membro Assistência é a saponita, ocorrendo ainda o talco, a lizardita e a nontronita. Os níveis de argilito verde, não descritos em outras porções da bacia, são formados por nontronita e lizardita. Dessa forma, a ocorrência de Mg-esmectita na Formação Irati está geograficamente vinculada à porção norte/nordeste da bacia, sendo mais abundante ao norte, onde ocorrem também os níveis de argilitos formados por Fe-esmectita.

A composição ferromagnésiana das argilas do Membro Assistência é distinta também de todas as unidades subjacentes, nas quais predominam psamitos quartzosos a subarcoseanos e pelitos ílíticos, composição esta semelhante também à da Formação Corumbataí, sobreposta.

Como mostrado na literatura, Mg- e Fe- esmectitas são formadas principalmente em bacias evaporíticas com contribuição vulcânica e em perfis de intemperismo de rochas máficas/ultramáficas (Setti *et al.* 2004, Meunier 2005). Em bacias evaporíticas, os Mg-argilominerais ocorrem sempre próximos a níveis de sais, cuja formação é primeiramente favorecida nesse ambiente. Sepiolita, paligorsquita, estevensita e raramente talco, podem se formar por precipitação direta ou sob a estrutura cristalina de filossilicatos preexistente (April 1981, Khoury *et al.* 1982, Rehim *et al.* 1986, Akbulut & Kadir 2003, Cuevas *et al.* 2003, Karakaya 2004). Akbulut & Kadir (2003) estudaram sedimentos lacustres do Neogeno, em que sepiolita, paligorsquita e saponita são os principais argilominerais. Nesse ambiente, a saponita formou-se entorno de partículas de vidro vulcânico e nenhum feição transicional foi observada entre os cristais de saponita e os cristais de sepiolita e paligorsquita, formados por precipitação direta na bacia. Dessa forma, fica evidenciado que a formação da saponita está condicionada à queda de cinzas vulcânicas na bacia, e não somente às condições salinas do meio. Na região de Perolândia, alguns

dololutitos apresentam sepiolita como mineral traço, mas nem sepiolita nem os outros minerais típicos de ambientes salinos, como paligorsquita e estevensita, foram registrados nos pelitos do norte da bacia. A partir dessas evidências, torna-se improvável a formação de saponita por precipitação direta na bacia, e a presença de terrígenos, como quartzo e feldspato entre outros, aponta para uma gênese relacionada à alteração de minerais detríticos.

Mg- e Fe-argilominerais são produtos característicos de processos intempéricos e hidrotermais em rochas máficas/ultramáficas (Velde & Meunier 2008). A alteração de piroxênio, olivina e anfibólio forma saponita, talco e lizardita (Eggleton & Boland 1982, Nahon *et al.* 1982, Fontanaud & Meunier 1983, Noack & Duplay 1983, Colin *et al.* 1990, 2006, Noack *et al.* 1993, Sakharov *et al.* 2004, Yalçın & Bozkaya 2006). A nontronita forma-se em diferentes condições: em zonas de fratura de olivina e piroxênio; nos espaços intersticiais entre olivina e Al-minerais; nos estágios avançados de intemperismo (Nahon *et al.* 1982, Fontanaud & Meunier 1983, Noack *et al.* 1993). A presença de anfibólio, piroxênio e Cr-espinélio detríticos nos pelitos, assim como a ausência de Álcali- e Al-argilominerais, indicam que rochas máficas/ultramáficas alteradas são as principais fontes dos argilominerais encontrados no norte da bacia. Os padrões de ETR e as correlações de Cr, Ti e P com Al corroboram para essa interpretação (Figuras IV.13 e IV.14)

Próximo à borda norte da Bacia do Paraná encontram-se piroxenitos, anfibolitos, serpentinitos, talco xistos e metabasaltos, pertencentes às seqüências metavulcano-sedimentares do Arco Magmático de Goiás (Proterozóico). Ortognaisses de composição diorítica a granítica separam tectonicamente essas seqüências (Dardenne 2000), e abragem atualmente uma área relativamente maior. A associação de minerais terrígenos pertencentes aos pelitos não é coerente com essa atual disposição de diferentes tipos litológicos nas circunvizinhanças da bacia. Se por um lado os Mg- e Fe-argilominerais poderiam ser formados pela alteração das rochas máficas/ultramáficas do Arco Magmático de Goiás, por outro lado, a ausência de Álcali- e Al-argilominerais indicam a ausência da influência de rochas de composição granítica, que são o embasamento e encaixantes das intrusivas máficas e ultramáficas. Dessa forma, ou na área fonte da bacia havia uma composição litológica distinta do que se observa atualmente, com predomínio de rochas máficas/ultramáficas, ou os minerais detríticos vieram de uma fonte mais distal, como cinzas vulcânicas.

Dentre as rochas estudadas, no nível de argilito verde da região de Portelândia (POR-56), a influência de cinzas vulcânicas é destacada pela composição mineral, formada por quantidades anômalas de zircão euédrico, apatita, monazita, e cromita, assim como pela grande quantidade de ETR. Esse argilito é constituído principalmente por nontronita, e os dados de ETR apontam uma anomalia negativa de Ce. Segundo dados da literatura, Fe-esmectitas formadas em equilíbrio com a água do mar desenvolvem essa anomalia em Ce (Piper 1974, Desprairies & Bonnot-Courtois 1980). Outros níveis de folhelhos negros

analisados, que possuem quantidades inferiores de nontronita, também apresentam anomalia negativa de Ce, em menores proporções. Essa assinatura geoquímica poderia estar relacionada com uma maior ou menor influência de queda de cinzas no meio aquoso. O nível de argilito verde, que possui uma contribuição relativamente maior de cinzas vulcânicas, apresenta uma afinidade andesítica quando plotado no diagrama de classificação geoquímica de Winchester e Floyd (1977) (Figura IV.15).

Camadas sedimentares formadas pela queda de cinzas vulcânicas, como níveis de tufo, toinstens e bentonitas, são amplamente reconhecidas nas bacias gonduânicas. Na bacia do Paraná, Coutinho *et al.* (1988) descrevem a ocorrência de fragmentos de vidros vulcânicos, *shards*, em rochas permianas. Os autores analisaram 41 poços, onde foram coletadas amostras das formações Itararé, Aquidauana, Rio Bonito, Tatuí, Palermo, Irati, Serra Alta, Teresina e Botucatu, nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo e Mato Grosso do Sul. Em apenas 14 poços foram registrados indícios de cinzas vulcânicas, que aparecem em pelitos, na maior parte carbonáticos. Os *shards* ocorrem nas formações Rio Bonito, Tatuí e Rio do Rasto, mas as formações Palermo, Estrada Nova, Teresina e Serra Alta também apresentaram indícios de cinzas vulcânicas, que não foram encontrados na Formação Irati. Na maior parte desses fragmentos, a composição inicial foi substituída por componentes do grupo das zeólitas, principalmente analcima, sendo que alguns *shards* apresentam uma composição de calcita, e raramente calcedônia. De acordo com as características desses *shards*, a fonte seria provavelmente um magma riolítico de baixa viscosidade, e os autores apresentam o Arco magmático de Choiyoi (Argentina) e o Platô Ingnimbrítico do oeste da Província de La Pampa (Argentina) como possíveis fontes dessas cinzas vulcânicas. A Formação Rio Bonito, na mina de carvão de Candiota (RS), apresenta níveis de tonsteins, que são argilitos cinza claros centimétricos, compostos por caolinita e minerais acessórios (zircão euédrico, apatita e quartzo), intercalados em camadas de folhelhos negros e carvão (Corrêa da Silva 1973 apud Matos *et al.* 2001, Matos *et al.* 2000, 2001). A caolinita apresenta textura *flakes* ou vermicular, indicando uma origem a partir de vidros vulcânicos. Os zircões de um desses níveis de tonsteins apresentaram uma idade U-Pb de $267,1 \pm 3,4$ Ma. Segundo os autores, essa idade indica que a provável fonte do material piroclástico seria o arco magmático cálcio-alcálico da Província de Choiyoi (Argentina), desenvolvido durante a orogenia Sanrafaélica, que teve as maiores atividades vulcânicas entre 206 e 272 Ma. Os níveis de bentonita da Formação Irati na pedreira da SIX (São Mateus do Sul, PR) são caracterizados macroscopicamente por camadas finas (1 a 2 cm) de argilito cinza intercaladas nos folhelhos pretos e dolomitos (Maynard *et al.* 1996). O conteúdo em TiO₂ e a razão Nb/Y dessas bentonitas indicam uma origem a partir de cinzas riolíticas. A análise dos REE indicou que, assim como as bentonitas, os folhelhos adjacentes também tiveram uma contribuição vulcânica, e segundo as análises de raios-X, não há variação mineralógica significativa entre os níveis de bentonitas e folhelhos. Ainda na pedreira SIX, um nível de bentonita foi datado pelo método U-Pb em zircão (Santos *et al.*

2006). Os zircões alongados a aciculares, euédricos e prismáticos, interpretados como provenientes de cinzas vulcânicas, possuem idade de $278,4 \pm 2,2$ Ma. Como prováveis fontes das cinzas vulcânicas, os autores apresentam as rochas do arco magmático cálcio-alcálico da Província de Choiyoi (Argentina), e ainda como alternativa, o vulcanismo bimodal ocorrido no rifteamento intracontinental precursor da separação entre a África e a América do Sul, com idade de 278 Ma. Para todos os níveis de cinzas encontrados na Bacia do Paraná, as análises geoquímicas apontam rochas vulcânicas de composição riolítica como prováveis fontes. Essas fontes não seriam as mesmas que formaram o nível de argilito verde no norte da bacia, uma vez que este apresenta afinidade com rochas de composição intermediária.

Apesar de uma distribuição relativamente menor nas bacias gonduânicas, níveis de cinzas de composição intermediária a básica também são registradas. Na Bacia de Solimões, a Formação Juruá (Carbonífero) apresenta níveis de bentonita com afinidade traquiandesítica (Alves & Vaz 2006). Bentonitas com essa assinatura também são encontradas no Grupo Beauford, unidade permiana da Bacia de Karoo, África do Sul (Keyser & Zanada 1988). Nessa bacia ocorrem ainda camadas de tufo com afinidade basáltica/andesítica na Formação Prince Albert (McLachlan & Jonke 1990, Stollhofen *et al.* 2000). Os tufos bentoníticos do Grupo Dwyka, permo-carbonífero da Bacia da Namíbia, apresentam uma composição bimodal, com assinaturas variando de riódacíticas a alcali-basálticas (Bangert *et al.* 1999). A fonte desses níveis de cinza com composição intermediária a básica é ainda desconhecida. Para os níveis de tufo da Bacia de Karoo, McLachlan & Jonker (1990) sugerem uma atividade vulcânica proximal a noroeste da bacia. Os tufos do Grupo Dwyka, segundo Bangert *et al.* (1999) e Stollhofen *et al.* (2000), seriam formados por uma atividade vulcânica de composição bimodal ao longo do rift intracontinental que daria origem ao Oceano Atlântico.

As atividades vulcânicas permianas conhecidas, mais próximas do norte da Bacia do Paraná, são encontradas na região central dos Andes. Nessa região, as rochas vulcânicas do Grupo Mitu constituem álcali-basaltos e subordinariamente basalto toleítico, dacitos e riolitos. Essas rochas vulcânicas estão relacionadas com a tectônica extensional ocorrida no intervalo entre as orogenias pré-andinas (Herciniano) e andinas (Kontak *et al.* 1990). Próximo ao lago Titicaca (Peru), idades isotópicas do magmatismo Mitu revelam atividades vulcânicas durante o permiano, entre 280 e 260 Ma (Sempere *et al.* 2002).

Paragênese sedimentar e metamórfica nas rochas sedimentares do norte da bacia

Para a compreensão da paragênese sedimentar dos pelitos em uma região com grande quantidade de *sills* de diabásio, que alteram a associação mineral inicial, se faz necessário o reconhecimento das reações metamórficas atuantes nas rochas sedimentares.

De maneira geral, os mesmos minerais presentes nas rochas sedimentares sem influência térmica de *sills* também são encontrados nas vizinhanças desses corpos ígneos. O estudo de parâmetros como cristalinidade, textura e quantidade relativa de certos minerais, especialmente no grupo dos argilominerais, torna possível a diferenciação de cristais metamórficos e sedimentares, mesmo que a composição química seja semelhante.

Para a saponita e o talco, principais constituintes dos folhelhos negros, o índice FWHM (a largura à meia altura da reflexão (001) diminui nos representantes encontrados próximos de *sills*, o que revela um aumento no domínio de coerência das folhas dos cristais (Figura IV.5). Além desse maior ordenamento dos cristais, as imagens de MEV mostram que os cristais são euédricos e encontram-se randômicamente arranjados, caracterizando um crescimento posterior à deposição, de origem metamórfica. Na região de Perolândia, um estudo de detalhe das rochas sedimentares próximas ao *sill* de diabásio mostra que, além dos cristais metamórficos de saponita e de talco, cristais de lizardita também foram formados, principalmente em rochas de composição carbonática com menor disponibilidade de sílica. Localmente, em argilito e marga, formou-se piroxênio. O aparecimento desses minerais, considerados minerais índices, possibilitou a identificação de zonas de metamorfismo de contato nessa região (Figura V.2): Zona do Talco, Zona da Serpentina e Zona do Piroxênio.

O comportamento de Mg-argilominerais em zonas de metamorfismo de contato ainda é pouco conhecido. Referências de saponita próximo a intrusões ígneas são apresentadas por Abad *et al.* (2003) e Kemp *et al.* (2005). No primeiro trabalho, a saponita formou-se em níveis de marga metamorfisada por um *sill* na Cordilheira Betic, Espanha. Margas distantes até 18 a 20 m da intrusão apresentam uma associação mineral formada por: saponita + corrensita + esmectita de composição beideleítica. Na Ilha de Skye, Escócia, a saponita está associada a piroxênio e zeólita, em argilitos, e a granada, em rochas carbonáticas, em uma região onde essas rochas encontram-se próximas a um *sill* (Kemp *et al.* 2005). A estabilidade da saponita em ambientes aquecidos foi experimentalmente investigada por Bouchet *et al.* (1992). Neste trabalho, Mg-esmectitas foram formadas em uma amostra de bentonita, formada inicialmente por um interestratificado caolinita/esmectita, quando esta foi aquecida a 175° C por quatro anos.

Como é demonstrado em trabalhos da literatura, o talco pode se formar a partir da reação de quartzo e dolomita, e o piroxênio, em reações que podem incluir quartzo, talco, lizardita, dolomita e calcita como reagentes (Yoder 1952, Kitahara *et al.* 1966, Deer *et al.*, 1974 Skippen 1974). Nas rochas estudadas da Formação Irati, o piroxênio poderia se formar a partir dos minerais citados acima, uma vez que todos esses minerais estão presentes na auréola metamórfica. Por outro lado, o piroxênio formou-se em rochas - argilito e marga – constituídas predominantemente pela saponita, sugerindo a possibilidade da sua formação diretamente desse argilomineral. Nessas rochas, além do piroxênio ocorre também o

VII - Conclusões

A caracterização da Formação Irati no norte da Bacia do Paraná evidenciou seis fácies sedimentares no Membro Assistência: Fácies Carbonática Dolomítica, Fácies Pelítica Inferior, Fácies Carbonática Oolítica, Fácies Pelítica Superior, Fácies Estromatolítica e Fácies Carbonática Rosada. As quatro primeiras fácies são reconhecidas em toda borda norte da bacia, e as duas últimas ocorrem somente na região de Alto Garças. As duas fácies basais, Carbonática Dolomítica e Pelítica Inferior apresentam semelhanças com as Fácies BB e LF do Membro Assistência no nordeste da bacia, mas as fácies sotopostas não parecem ser correlacionáveis. A distinta composição dessas fácies pode indicar uma restrição da bacia ao norte, condicionada por um alto estrutural que separaria as porções norte e nordeste da bacia.

Os folhelhos negros e pelitos associados dessas fácies, apesar de apresentarem uma composição palinológica semelhante ao encontrado em pelitos dessa formação em outras regiões da bacia, possuem uma composição mineralógica singular: são formados por Mg- e Fe-argilominerais, além de quartzo, pirita, calcita e dolomita.

A distinção das paragêneses sedimentar e metamórfica mostra que: i) Os folhelhos negros sem influência do calor de *sills* são formados predominantemente por saponita e quartzo, tendo variadas contribuições de talco, nontronita e lizardita; ii) Os argilitos cinza a verdes sem influência de intrusões são constituídos por nontronita, lizardita e quartzo, contendo talco e saponita em menores proporções; iii) Nos halos de alteração térmica formaram-se cristais de saponita, talco, serpentina, piroxênio e feldspato, distribuídos nas seguintes zonas metamórficas: Zona do Talco, Zona da Serpentina e Zona do Piroxênio. A formação do piroxênio é atribuída à transformação da saponita sedimentar. Os minerais metamórficos são diferenciados dos de origem sedimentar pelas características morfológicas e texturais.

Os Mg- e Fe-argilominerais de origem sedimentar possuem uma gênese vinculada à alteração de minerais máficos (piroxênio, anfibólio, olivina), que podem ser provenientes ou de uma fonte proximal, nas imediações da bacia, ou de uma fonte vulcânica distal, na forma de cinzas vulcânicas. Um nível de argilito verde da região de Portelândia, formado por nontronita e quartzo, é enriquecido em minerais provenientes de cinzas vulcânicas, como zircão euédrico, monazita, apatita e cromita. A composição química desse nível - elementos traços - indica uma afinidade com rochas andesíticas. Para uma possível fonte dessas cinzas é sugerido o Grupo Mitu, na porção central dos Andes, que apresenta uma atividade vulcânica permiana de composição intermediária a básica.

VIII – Referências Bibliográficas

- Abad, I., Jiménez-Millán J., Molina, J.M., Nieto, F. Vera J.A. 2003. Anomalous reverse zoning o saponite and corrensite caused by contact metamorphism and hydrothermal alteration of marly rocks associated with subvolcanic bodies. *Clays and Clay Minerals*, **51**(5):543-554.
- Akbulut, A., Kadir S. 2003. The geology and origin of sepiolite, palygorskite and saponite in Neogene lacustrine sediments of the Serinhisar-Acipayam basin, Denizli, Sw Turkey. *Clays and Clay Minerals*, **51**(3):279-292.
- Almeida, C. M. 2005. Taxonomia e paleoecologia de ostracodes do Permiano da bacia do Paraná, Estado de Goiás, Brasil: Considerações paleoambientais e cronoestratigráficas. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 59p.
- Almeida, C. M. &Do Carmo D. A. 2005. Taxonomy and palaeoecology of Permian ostracods from the Paraná basin, Goiás State, Brazil. *In: International Symposium on Ostracoda*, 15, *Abstracts*, p.11.
- Almeida, F.F.M., Hasuy, Y., Neves B.B.B., Fuck R.A. 1981. Brazilian structural provinces: an introduction. *Earth Sciences Review*, **17**:1-29.
- Alves, D.B., Vaz, P.T. 2006. “Folhelhos verdes” Carboníferos da Bacia do Solimões: cinzas vulcânicas (K-bentonitas). *Boletim de Geociências da Petrobrás*, **14**, 171-176.
- Amaral, G. 1987. Paleogeografia da América do Sul no Fanerozóico e suas relações com a evolução da Plataforma Sul-Americana. *In: SBG/SP, Simpósio Regional de Geologia*, 6, *Atas*, (1):243-261.
- Amaral, S.E. 1971. Geologia e petrologia da Formação Irati (Permiano) no Estado de São Paulo. *In: USP, Instituto de Geociências e Astronomia, Boletim*, **2**:8-81.
- Anjos, S. 1988. Diagenese de Folhelhos - Generalidades e exemplos. *In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia*, Belém, Anais (2): 931-946.
- April, R.H. 1980. Regularly Interstratified Chlorite/Vermiculite in Contact Metamorphosed Red Beds, Newark Group, Connecticut Valley. *Clays and Clay Minerals*, **28**(1):1-11.
- April, RH. 1981. Trioctahedral smectite and interstratified Chlorite/Smectite in Jurassic strata of the Connecticut Valley. *Clays and Clay Minerals*, **29**(1):31-39.
- Araújo, L.M. 2001. *Análise da Expressão Estratigráfica dos Parâmetros de Geoquímica Orgânica e Inorgânica nas Sequências Depositionais do Irati*. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 307 p.
- Araújo, L.M., Trigüis, J.A., Cerqueira, J.R. 1996. Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas nas rochas geradoras da Formação Irati/ Membro Assistência. Curitiba: PETROBRAS/E&P/NEXPAR, Relatório Interno, 139 p.

- Araújo, L.M., Trigüis J.A., Cerqueira J.R., Freitas L.C.S. 2000. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. *In: M. R. Mello & B. J. Katz (eds.), Petroleum systems of South Atlantic margins: AAPG Memoir, 73*, p. 377–402.
- Araújo-Barberena, D.C. 1993. Uma interpretação sobre o conhecimento paleoecológico e bioestratigráfico da Formação Irati. *In: Simpósio sobre Cronoestratigrafia da Bacia do Paraná, Resumos*, p. 64-70.
- Araújo-Barberena, D.C., Lacerda Filho, J.V., Timm, L.L. 2002. *Mesossauro da Serra do Caiapó (Montividiu), GO: Um vertebrado fóssil típico do Paleozóico Superior, importante na história da Deriva Continental*. Brasília, SIGEP, Parte 1 - Sítios Paleontológicos, Sítio 010, p.81-85.
- Aronson, J.L. & Lee, M.C. 1986. K/Ar Systematics of Bentonite and Shale in a Contact Metamorphic Zone, Cerrillos, New Mexico. *Clays and Clay Minerals, 34*(4): 483-487.
- Bailey, S.W. 1980. Structures of Layer Silicates. *In: G.W. Brindley & G. Brown (eds) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London, pp.2-123.
- Bangert, B., Stollhofen, H., Lorenz, V., Armstrong, R. 1999. The geochronology and significance of ash-fall tuffs in the glaciogenic Carboniferous-Permian Dwyka Group of Namibia and South Africa. *Journal of African Earth Sciences, 29*(1):33-49.
- Barbosa, O.& Gomes, F.A. 1958. *Pesquisa de Petróleo na Bacia do Rio Corumbataí, Estado de São Paulo*. Divisão de Geologia e Mineralogia do DNPM, Boletim 171, 40p.
- Berman, R.G. 1988. Internally-Consistent Thermodynamic Data for Minerals in the System Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂. *Journal of Petrology, 29*:445-522.
- Beurlen, K. 1955. *As Formações Gondwânicas do sul do Estado do Paraná*. Rio de Janeiro, DNPM/DGM, Boletim 153, 52p.
- Bouchet, A., Lajudie, A., Rassineux, F., Meunier, A., Atabek R. 1992. Mineralogy and kinetics of alteration of a mixed-layer kaolinite/ smectite in nuclear waste disposal simulation experiment (Stripa site, Sweden). *Applied Clay Science, 7*:113-123.
- Bouchet, A., Meunier, A., Sardini, P. 2000. *Minéreux argileux – Structures cristallines – Identification par diffraction de rayons X*. Elf éditions, 136pp.
- Brindley, G.W. 1980. Order-Disorder in Clay Mineral Structures. *In: G.W. Brindley & G. Brown (eds.) Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. Mineralogical Society, Monograph 5, London, pp.:125-195.
- Bühmann, C. 1992. Smectite-to-illite conversion in a geothermally and lithologically complex permian sedimentary sequence. *Clays and Clay Minerals, 40*(1):53-64.

- Calarge, L.M., Meunier, A., Formoso, M.L.L. 2003 A bentonite bed in the Aceguá (RS, Brazil) and Melo (Uruguay) areas: a highly crystallized montmorillonite. *Journal of South American Earth Sciences*, **16**:187–198.
- Calarge, L.M., Meunier, A., Lanson, B., Formoso, M.L.L. 2006. Chemical signature of two Permian volcanic ash deposits within a bentonite bed from Melo, Uruguay. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **78**(3): 525-541.
- Catuneanu, O., Wopfner, H., Eriksson, P.G., Cairncross, B., Rubidge, B.S., Smith, R.M.H., Hancox, P.J. 2005. The Karoo basins of south-central Africa. *Journal of African Earth Sciences*, **43**:211–253.
- Cazzulo-Klepig, M., Piccoli, A.E.M., Marques-Toigo, M. 1989. Reconhecimento de um marco estratigráfico com significado paleoecológico no Permiano da Bacia do Paraná (grupos Guatá e Passa Dois). In: SGP, Congresso Brasileiro de Paleontologia, 11, *Anais*, p.971-979.
- Cerqueira, J.R. & Santos Neto, E.V. 1990. Caracterização geoquímica das rochas geradoras de petróleo da Formação Irati e dos óleos a elas relacionados, Bacia do Paraná, Brasil. In: Congresso Latinoamericano de Geoquímicas Orgânica, 2, *Anais*, p. 26.
- Chaminé, H.I., Moço, L.P., Fernandes, J.P., Delgado, H., Rocha, F.T., Fonseca, P.E., Gomes C., Lemos de Sousa, M.J., Ribeiro A. 2000. Clay mineralogy, organic metamorphism and palinology of black shales from Albergaria-A-Velha Region (NW of Portugal): Geodynamic implications. Proceedings of the first Latin American Clay Conference, Funchal 2000, Vol II, 57-63.
- Chamley, H. 1989. *Clay Sedimentology*. Ed.Springer-Verlag Berlin, 623pp.
- Chamley, H. & Robert, C. 1982. Paleoenvironmental significance of clay deposits in Atlantic black shales. In: Schlanger S.O., Cita M.B. Eds. Nature and origin of cretaceous carbon-rich facies. Academic Press, New York, London, 101-112.
- Colin, F., Nahon, D., Trescases, J.J., Melfi, A.J. 1990. Lateritic weathering of Pyroxenites at Niquelandia, Goiás, Brazil: The supergene behavior of niquel. *Economic Geology*, **85**:1010-1023.
- Costa, H.F., Soares A.L., Magalhães L.F. 1981. *Projeto Rochas Sedimentares – Geologia da Frente Mineiros/Portelândia*. Goiânia, METAGO, Relatório de Etapa, 35p.
- Costa R., Fernandes A.C.S., Sedor F.A. 2003. Ocorrência de *Didymaulichnus Lyelli* (Rouault, 1985) na Formação Irati (Permiano Superior da Bacia do Paraná, Brasil). In: SBP, Congresso Brasileiro de Paleontologia, 18, *Resumos*, p.108.
- Coutinho, J.M.V., Hachiro, J., Coimbra, A.M., Santos, P.R., 1988. Ash fall derived vitroclastic tuffaceous sediments in the Permian of the Paraná Basin and their provenience. In: Ulbrich, H.E., Rocha Campos, A.C. (Eds.) Gondwana Seven Proceedings, São Paulo, p. 147–160.

- Coutinho, J.M.V. & Hachiro, J. 2005. Distribution, Mineralogy, Petrography, Provenance and Significance of Permian Ash-Carrying Deposits in the Paraná Basin. *Revista do Instituto de Geociências – USP*, **5**(1):29-39.
- Cowie, J.W. & Bassett, M.G. 1989. Global stratigraphic chart. Ottawa: International Union of Geological Sciences, Suplemento de Episodes, v. 12, n. 2.
- Cuevas, J., Villa, R.V., Ramirez, S., Petit, S., Meunier, A., Leguey S. 2003. Chemistry of Mg smectites in lacustrine sediments from the Vilcaro Sepiolite Deposit, Madrid Neogene Basin (Spain). *Clays and Clay Minerals*, **51** (4): 457-472.
- Daemon, R.F. 1981. Controle lito-bioestratigráfico preliminar do Devoniano, Carbonífero Superior e Permiano da Bacia Sedimentar do Paraná. *In: SBG, Simpósio Regional de Geologia, 34, Atas*, (2)32-124.
- Daemon, R. F. & Quadros, L.P. 1970. Bioestratigrafia do Neopaleozóico da bacia do Paraná. *In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 24, Brasília, Anais*, :359-412.
- Dardenne, M.A. 2000. The Brasília Fold Belt. *In: Cordani, U. G., Milani, E. J., Thomaz Filho, A., Campos, D. A. (eds) Tectonic Evolution of South America. Rio de Janeiro, In-Fólio Produção Editorial*, p. 231-263.
- Decarreau, A., Bonnin, D., Badaut-Trauth, D., Couty R., Kaiser P. 1987. Synthesis and crystallogenesi of ferric smectite by evolution of Si-Fe coprecipitates in oxidizing conditions. *Clay Minerals*; **22**(2):207-223.
- Decarreau, A., Petit, S., Vieillard, P., Dabert, N. (2004) Hydrothermal synthesis of aegirine at 200°C. *European Journal of Mineralogy* 16, 85-90.
- Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussman, J. 1974. *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. Longman Group Limited, London, 558pp.
- Desprairies, A., Bonnot-Courtois, C., 1980. Relation entre la composition des smectites d'alteration sous-marine et leur cortège de terres rares. *Earth and Planetary Science Letters*, **48**, 124–130.
- De Wit, M, Jeffrey, M, Bergh, H., Nicolaysen, L. 1988. Geological map of sectors of Gondwana reconstructed to their disposition ca. 150Ma. *AAPG*, Tulsa, 2 sheets.
- Dos Anjos, C.W.D. 2003. *A influência térmica de intrusões ígneas sobre pelitos e rochas carbonáticas da Formação Irati, em Goiás*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 101p.
- Dos Anjos, C.W.D. & Guimarães, E.M. 2002. Química Mineral dos Filossilicatos associados a Intrusões Ígneas na Formação Irati, em Goiás. *In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 41, Anais*, p.376.

- Dos Anjos, C.W.D. & Guimarães, E.M. 2003. Evidências de Metamorfismo de Contato nas rochas da Formação Irati, em Goiás. *In: SBGq., Congresso Brasileiro de Geoquímica, 9, Resumos Expandidos*, p.587-589.
- Dos Anjos, C.W.D., Guimarães, E.M., Do Carmo D.A., Almeida C. M., Marques-Toigo M. 2003. Caracterização de folhelho microfossilífero de região com intrusões ígneas, Formação Irati (Permiano) – Estado de Goiás, Brasil. *In: SBP, Congresso Brasileiro de Paleontologia, 18, Brasília, Boletim de Resumos*, 48-49.
- Dos Anjos, C.W.D., Meunier, A., Guimarães, E.M., El Albani A. (em preparação). Saponite-rich black shales and nontronite beds in the Permian Irati Formation. Origin and thermal metamorphism.
- Eggleton, R. A. & Boland, J. N. 1982. Weathering of enstatite to talc through a sequence of transitional phases. *Clays and Clay Minerals*, **30**(1):11-20.
- Ehrmann, W., Setti M., Marinoni, L. 2005. Clay minerals in Cenozoic sediments off Cape Roberts (McMurdo Sound, Antarctica) reveal palaeoclimatic history. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **229**:187-211.
- Einsele, G. 1992. *Sedimentary Basins: Evolution, Facies and Sediment Budget*. Springer-Verlag, Berlin, 628pp.
- Eiras, J.F. & Wanderley Filho, J.R. 2003. Sistemas Petrolíferos Ígneo-Sedimentares. *In: ABPG, Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, 2, CD-ROM*.
- El Albani, A., Cloutier, R., Candilier, A-M. 2002. Early diagenesis of the Upper Devonian Escuminac Formation from the Gaspé Peninsula (Québec): sedimentological and geochemical evidences. *Sedimentary Geology*, **146**(3 – 4):209-223.
- El Albani, A., Vachard, D., Kuhnt, W., Chellai, H. 1999. Signature of hydrodynamic activity caused by rapid sea level changes in pelagic organic-rich sediments, Tarfaya basin (southern Morocco). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **329**: 397-404.
- Evans, B.W. & Guggenheim, S. 1988. Talc, Pyrophyllite, and Related Minerals. *In: S.W. Bailey (ed.) Hydrous Phyllosilicates*. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, **19**, p.225-294.
- Evensen, N.M., Hamilton, P.J., O’Nions, R.K. 1978. Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**:1199–1212.
- Fairchild, T.R., Coimbra, A.M., Boggiani, P.C. 1985. Ocorrência de estromatólitos silicificados na Formação Irati (Permiano) na borda setentrional da Bacia do Paraná (MT, GO). *Anais da Academia Brasileira de Ciências, Resumo das Comunicações*, **57**(1): 117.
- Farmer, V.C. 1974. The Layer Silicates. Pp. 331-365 in: *The Infrared Spectra of Minerals* (V.C. Farmer, editor). Monograph 4, Mineralogical Society, London.

- Faure, K. & Cole, D. 1999. Geochemical evidence for lacustrine microbial blooms in the vast Permian Main Karoo, Paraná, Falkland Islands and Huab basins of southwestern Gondwana. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **152**:189-213.
- Ferreira, F.J.F. 1982. *Integração de dados aeromagnéticos e geológicos: configuração e evolução tectônica do Arco de Ponta Grossa*. São Paulo. Dissertação de Mestrado em Geologia Geral e de Aplicação, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 170 p.
- Fontanaud, A., Meunier, A. 1983. Mineralogical facies of a Weathered Serpentinized Lherzolite from Pyrenees, France. *Clay Minerals*, **18**, 77-88.
- Fontanaud, A., Meunier, A. 1983. Mineralogical facies of a weathered serpentinized lherzolite from the Pyrenees, France. *Clay Minerals*, **18**(1):77-88.
- Fúlfaro, V.J., Saad, A.R., Santos, M.V., Viana R.B. 1982. Compartimentação e Evolução Tectônica da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Ciências*, **12**(4):590-611.
- Gama, Jr. E. 1979. Sedimentação do Grupo Passa Dois (exclusive Formação Irati): um modelo geomórfico. *Revista Brasileira de Geociências*, **9**(1):1-16.
- Gama, Jr. E., Bandeira Junior, A.N., França, A.B. 1982. Distribuição espacial e temporal das unidades litoestratigráficas Paleozóicas na parte central da Bacia da Paraná. *In: Geologia da Bacia do Paraná, Reavaliação da Potencialidade e Prospectividade em Hidrocarbonetos*. Paulipetro, p.19-40.
- Girardi, V.A.V., Melfi, A.J., Amaral, S.E. 1978. Efeitos termais associados aos diabásios mesozóicos da Bacia do Paraná. *Boletim do Instituto de Geociências-USP*, (9):47-55.
- Gomes, J.B.P. 1959. Algumas observações sobre as intrusões de diabásio na Bacia Sedimentar do Paraná. *Boletim Técnico da Petrobrás*, **2**:7-12.
- Goodman, B.A., Russell, J.D., Fraser, A.R., Woodhams, F.W.D. 1976. A Mossbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals*, **24**, 53-59.
- Granath, V.C.H., Papike, J.J., Labotka, T.C. 1983. The Notch Peak Contact Metamorphic Aureole, Utah: Petrology of the Big Horse Limestone Member of the Orr Formation. *Geological Society of American Bulletin*, **94**(07):889-906.
- Grauby, O., Petit, S., Decarreau, A., Baronnet, A. 1994. The nontronite-saponite series : An approach. *European Journal of Mineralogy*, **6**, 99-112.
- Grew, E.S., Peacor, D.R., Rouse, R.C., Yates, M.G., SU, S., Marquez, N. 1996. Hyttsjoite, a new, complex layered plumbosilicate with unique tetrahedral sheets from Langban, Sweden. *American Mineralogist*, **81**, 743-753.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A., Korotev, R.L. 1984. The “North American shale composite”: Its composition, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2469-2482.

- Hachiro, J., Coimbra A.M., Matos S.L.F. 1993. O caráter cronoestratigráfico da Unidade Irati. *In: Simpósio sobre Cronoestratigrafia da Bacia do Paraná, 1, Resumos*, p.62-63.
- Harder, H. 1976. Nontronite syntesis at low temperature. *Chemical Geology*, **18**:169-180.
- Holbourn, A., Kuhnt, W., El Albani, A., Pletsch, T., Luderer, F., Wagner, T. 1999. Upper Cretaceous palaeoenvironments and benthonic foraminiferal assemblages source rocks from the western African margin, Central Atlantic. *In: Cameron, N.R., Bate, R.H., Clure, V.S. (eds) The Oil and Gas Habitats of the South Atlantic*. Geological Society, London, Special Publications, **153**, 195-222.
- Holz, M. & Dias M.E. 1998. Thaphonomy of palynological records in a sequence stratigraphic framework: an example from the Early Permian Paraná Basin of southern Brazil. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **99**: 217-233.
- ICCD, 1996. International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File. Pennsylvania, U.S.A. CD-ROM
- Jaeger, J.C. 1957. The temperature in the neighborhood of a cooling intrusive sheet. *American Journal of Science*, **255**:306-318.
- Karakaya, N., Karakaya, M.Ç., Temel, A., Küpeli, Ş, Tunoğlu, C. 2004. Mineralogical and chemical characterization of sepiolite occurrences at Karapinar (Konya basin, Turkey). *Clays and Clay Minerals*, **52**(4):495-509.
- Kay, S., Ramos, V.A., Mpodozis, C., Sruoga, P. 1989. Late Paleozoic to Jurassic silicic magmatism at the Gondwanaland margin: analogy to the Middle Proterozoic in North America? *Geology*, **17**:324–328.
- Keeling, J.L., Raven, M.D. Gates W.P. 2000. Geology and Characterization of two hydrothermal nontronites from weathered metamorphic rocks at the Uley Graphite Mine, South Australia. *Clays and Clay Minerals*, **48**, 537–548.
- Kemp, S.J., Rochelle C.A., Merriman R.J. 2005. Back-reacted saponite in Jurassic mudstones and limestones intruded by a Tertiary sill, Isle of Skye. *Clay Minerals*, **40**:263-282.
- Keyser, N. & Zawada, P.K. 1988. Two occurrences of ash-flow tuff from the lower Beaufort Group in the Heilbron–Frankfort area, northern Orange Free State. *South African Journal of Geology*, **91**(4):509–521.
- Kitahara, S., Takeneuchi, S., Kennedy, G.C. 1966. Phase relations in the system MgO-SiO₂-H₂O at high temperatures and pressures. *American Journal of Science*, **264**(3):223-233.
- Khoury, H.N., Erbel, D.D., Jones, B.F. 1982. Origin of magnesium clays from the Amargosa desert, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, **30**(5):327-336.
- Kontak, D.J., Clark, A.H., Farrar E., Archibald, D. A., Baadsgaard, H. 1990. Late Paleozoic-early Mesozoic magmatism in the Cordillera de Carabaya, Puno, southeastern Peru: Geochronology and petrochemistry. *Journal of South American Earth Sciences* 3 (4):213-230.

- 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, Universidade Estadual de São Paulo, 117p.
- Landim, P. M. B. 1965. Deformações por compactação em sedimentos da Formação Irati. *In: SBG, Boletim*, **14**:53-59.
- Lanson, B. 1997. Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting): a convenient way to study clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, **45**:132-146.
- Lavina, E.L. 1991. Geologia sedimentar e paleogeografia do Neopermiano e Eotriássico (intervalo Kazaniano-Scythiano) da Bacia do Paraná. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 333 p.
- Leeder, M.R. 1982. *Sedimentology: Process and Product*. George Allen & Unwin, London, 344pp.
- Mac Gregor, JH. 1908. Mesosaurus Brasiliensis nov. sp. do Permiano do Brasil. *In: Relatório da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil, por I. C. White*. DNPM, Brasília, Edição Fac-Similar 1988. pp.301-336.
- Maynard, J.B., Chocyk, J.M, Gaines, R.R., Krekeler, M.P., Prokopenko, M., Summers, A.M., Huff, W.D. 1996. Bentonites in the Late Permian (Tatarian) Irati Formation of Brazil: geochemistry and potential of stratigraphic correlation. *In: Geological Society of America Annual Meeting*, 28, *Abstracts*, p. 280.
- Mariano, A.N. 1989. Economic Geology of the Rare Earth Minerals. *In: B.R. Lipin & G.A. McKay (editors) Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. Reviews in Mineralogy, **21**, 309-337.
- Marques-Toigo, M. 1988. *Palinologia, bioestratigrafia e paleoecologia do neopaleozóico da Bacia do Paraná nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, Brasil*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 259p.
- Marques-Toigo, M. 1991. Palynobiostratigraphy of the Southern Brazilian Neopaleozoic Gondwana Sequence. *In: Intern. Gondwana Symp., 7, Proceedings*, p. 503-515.
- Matos, S.L.F., Yamamoto, J.K., Hachiro, J., Coimbra, A.M. 2000. *Tonsteins* da Formação Rio Bonito no depósito de carvão Candiota, RS. *Revista Brasileira de Geociências*, **30**(4):679-684.
- Matos, S.L.F., Yamamoto, J.K., Riccomini, C., Hachiro, J., Tassinari, C.C.G., 2001. Absolute dating of Permian ash-fall in the Rio Bonito Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana Research*, **4**:421-426.
- Maynard, J.B., Chocyk, J.M, Gaines, R.R., Krekeler, M.P., Prokopenko, M., Summers, A.M., Huff, W.D. 1996. Bentonites in the Late Permian (Tatarian) Irati Formation of Brazil: geochemistry and

- potential of stratigraphic correlation. *In: Geological Society of America Annual Meeting*, 28, *Abstracts*, p. 280.
- McLachlan, I.R. & Jonker, J.P. 1990. Tuff beds in the northwestern part of the Karoo Basin. *South African Journal of Geology*, **93**(2):329–338.
- Mello, M.R., Telnaes, N., Maxwell, J.R. 1995. The Hydrocarbon Source Potencial in the Brazilian Marginal Basins: A Geochemical and Paleoenvironmental Assessment. *In: A.-Y. Huc (ed.) Paleogeography, and Paleoclimate, and Source Rocks. AAPG Studies in geology*, **40**: 233-272.
- Mendes, J.C., Fúlfaro, V.J., Amaral, S.E., Landim, P.M.B. 1966. A Formação Irati (Permiano) e fácies associadas. *In: SBG, Boletim*, **15**(3)23-43.
- Mendonça Filho, J.G. 1994. *Estudo Petrográfico e organogeoquímico de amostras de folhelhos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná, no estado do Rio Grande do Sul*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 212p.
- Mendonça Filho, J. G. 1999. *Aplicação de estudos de palinofácies e fácies orgânica em rochas do Paleozóico da Bacia do Paraná, Sul do Brasil*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 157p.
- Meunier, A. 2003. *Argiles*. Gordon & Breach ed., 433 pp.
- Meunier, A. 2005. *Clays*. Springer, Berlin, 472 pp.
- Meunier, A., Lanson, B., Velde, B. 2004. Composition variation of illite-vermiculite-smectite mixed-layer minerals in a bentonite bed from Charente (France). *Clay Minerals*, **39**, 317–332.
- Mezzalira, S. 1971. Contribuição ao conhecimento da geologia de subsuperfície e da paleontologia da Formação Irati, no Estado de São Paulo. *In: SBP, Simpósio de Paleontologia*, 43, *Anais*, p. 273-336.
- Mezzalira, S. 1980. Bioestratigrafia do Grupo Passa Dois no Estado de São Paulo. *Revista do Instituto de Geociências da USP*, **1**:15-34.
- Milani, E.J. 1997. *Evolução Tectono-Estratigráfica da Bacia do Paraná e o seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 255 p.
- Milani, E.J., França, A.B., Schneider, R.L. 1994. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, **8**(1)69-82.
- Milani, E.J., Ramos, V.A. 1998. Orogenias Paleozóicas no Domínio Sul-Occidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, **28**(4):473-484.

- Milani, E.J. & Thomaz Filho, A. 2000. Sedimentary Basins of South America. *In*: Cordani, U. G., Milani, E. J., Thomaz Filho, A., Campos, D. A. (eds) Tectonic Evolution of South America. Rio de Janeiro, In-Fólio Produção Editorial, p. 389-449.
- Millot, G. 1964. *Géologie des Argiles: Altération, Sédimentologie, Géochimie*. Ed. Masson et Cie, Paris, 499 pp
- Moore, J.N. & Kerrick, D.M. 1976. Equilibria in Siliceous Dolomites of the Alta Aureole, Utah. *American Journal of Science*, **276**(4):502-524.
- More, D.M. & Reynolds, R.C. 1989. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Ed. Oxford University Press, 332pp.
- Moraes Rego, L.F. 1930. *A geologia do petróleo no Estado de São Paulo*. Rio de Janeiro, DNPM/DGM, , Boletim 46, 105p.
- Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M., Seifert, F.A., Zussman, J., Aoki, K., Gottardi, G. 1988. Nomenclature of Pyroxenes. *American Mineralogist*, **73**(9-10):1123-1133.
- Nadeau, P.H. & Reynolds Jr. R.C. 1981. Burial and Contact Metamorphism in the Mancos Shale. *Clays and Clay Minerals*, **29**(4):249-259.
- Nahon, D., Colin, P., Tardy, Y. (1982) Formation and distribution of Mg. Fe. Mn-smectites in the first stages of the lateritic weathering of forsterite and tephroite. *Clay Minerals*, **17**:339-348.
- Noack, Y., Colin, F., Nahon, D., Delvigne, J., Michaux, L. 1993. Secondary-mineral formation during natural weathering of pyroxene: review and thermodynamic approach. *American Journal of Science*, **293**:111-134.
- Noack, Y. & Duplay, J. 1983 Talc and the weathering hydrothermal alteration boundary. *Sci. Géol. Mém.* **72**:121-130.
- Northfleet, A.A., Medeiros, R.A., Mühlmann, H. 1969. Reavaliação dos Dados Geológicos da Bacia do Paraná. *Boletim Técnico da Petrobrás*, **12**(3):291-346.
- Oppenheim, V. 1934. *Rochas Gondwânicas e Geologia do Petróleo do Brasil Meridional*. Rio de Janeiro, DNPM/DFPM, Boletim 5, 129p.
- Padula, V.T. 1968. Estudos geológicos da Formação Irati, sul do Brasil. *Boletim Técnico da Petrobrás*, **11**(3):407-430.
- Petit, S., Martin, F., Wiewiora, A., De Parseval, P., Decarreau A. 2004. Crystal-chemistry of talc: A near infrared (NIR) spectroscopy study. *American Mineralogist*, **89**, 319-326.
- 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. *In*: Congresso Latinoamericano de Geologia, 5, Buenos Aires. *Actas*, p. 353-371.

- Petri, S. & Fúlfaro, V.J. 1983. *Geologia do Brasil*. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 631p.
- Pimentel, M.M., Fuck, R.A., Jost, H., Ferreira Filho, C.F., Araújo, S.M. 2000. The Basement of the Brasília Fold Belt and the Goiás Magmatic Arc. *In: Cordani, U. G., Milani, E. J., Thomaz Filho, A., Campos, D. A. (eds) Tectonic Evolution of South America*. Rio de Janeiro, In-Fólio Produção Editorial, p. 195-229.
- Piper, D.Z. 1974. Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary. *Chemical Geology*, **14**(4): 285-304.
- Post, J.L. 1984. Saponite from near Ballarat, California. *Clays and Clay Minerals*, **32**(2):147-153.
- Quinby-Hunt, M.S. & Wilde, P. 1994. Thermodynamic zonation in the Black Shales Facies based on Iron-Manganese-Vanadium content. *Chemical Geology*, **113**:297-317.
- Raimundo-Silva, R. & Piñero, G. 2003. Primeiro registro do icnogênero chondrites para a Formação Irati (Permiano), Bacia do Paraná, Brasil. *In: SBP, Congresso Brasileiro de Paleontologia*, 18, *Resumos*, p.228.
- Ramos, V.A. 2000. The Southern Central Andes. *In: Cordani, U. G., Milani, E. J., Thomaz Filho, A., Campos, D. A. (eds) Tectonic Evolution of South America*. Rio de Janeiro, In-Fólio Produção Editorial, p. 561-604.
- Ramos, A.N. & Formoso, M.L.L. 1976. Clay mineralogy of the sedimentary rocks of the Paraná Basin, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, **06**(1):15-42.
- Redhammer, G.J., Amthauer, G., Lottermoser, W., Treutmann, W. 2000. Synthesis and structural properties of clinopyroxenes of the hedenbergite ($\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$) - aegirine ($\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$) solid-solution series. *European Journal of Mineralogy*, **12**(1):105-120.
- Rehim, H.A.A.A., Mizusaki, A.M.P., Carvalho, M.D., Monteiro, M. 1986. Talco e Estevensita na Formação Lagoa Feia da Bacia de Campos – Possíveis implicações no ambiente deposicional. *In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia*, **34**, Anais, Goiânia, 416-425.
- Reynolds, R.C., 1980. Interstratified Clay Minerals. *In: G.W. Brindley & G. Brown (eds) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London, pp.249-303.
- Reynolds, R.C., 1985. NEWMOD, A computer program for the calculation of one-dimensional diffraction of mixed-layer clays. Hanover, New Hampshire, U.S.A.
- Rodrigues, A.R. 2001. *Projeto Calcário Montividiu*. Goiânia, METAGO, Relatório Final de Pesquisa, 16p.
- Rodrigues, R. & Quadros, L.P. 1976. Mineralogia de argilas e teor de Boro das formações paleozóicas da Bacia do Paraná. *In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia*, 29, *Anais*, p.351-379.

- Sanford, R.M. & Lange, F.W. 1960. Basin-Study Approach to Oil Evaluation of Paraná Miogeosyncline, South Brazil. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **44**:1316-1370.
- Sant'Anna, L.G., Clauer, N., Cordani, U.G., Riccomini, C., Velázquez, V.F., Liewig, N. 2006. Origin and migration timing of hydrothermal fluids in sedimentary rocks of the Paraná Basin, South America. *Chemical Geology*, **230**:1–21.
- Santos, R.V., Dantas, E., Alvarenga, C.J.S., Berdran, F., Reis, W., Guimarães, E.M., Oliveira, C.G., Marques-Toigo, M., Mendonça Filho, J.G., Dos Anjos, C.W.D., Medeiros, S.R. 2003. Geochemical and Thermal Effects of Basic Intrusives Rocks on Sediments from the Irati Formation – Northwestern Paraná Basin. In: South American Symposium on Isotope Geology, 4, *Short Papers*, p.776-779.
- Santos, R.V., Sousa, P.A., Alvarenga, C.J.S., Dantas, E.L., Pimentel, M.M., Oliveira, C.G., Araújo, L.M. 2006. SHRIMP U-Pb Zircon dating and palinology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation: Stratigraphic implications for southwestern gondwana. *Gondwana research*, **9**:456-463.
- Santos Neto, E.V. 1993. *Caracterização Geoquímica e Paleoambiente Depositional da Sequência Carbonato-Pelítica Superior do Membro Assistência, Formação Irati no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 203 p.
- Sakharov, B.A., Dubińska, E., Bylina, P., Kozubowski, J.A., Kaprón, Frontczak-Baniewicz M. 2004. Serpentine-smectite interstratified minerals from Lower Silesia (SW Poland). *Clays and clay minerals*, **52** (1)55-65.
- Schneider, R.L., Mühlmann, H., Tommasi, E., Medeiros, R.A., Daemon, R.F., Nogueira, A.A. 1974. Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 28, *Anais*, p. 41-65.
- Sedor, F.A. 2003. O Complexo Atlas-Áxis e a coluna vertebral cervical de *Brazilosaurus Sanpauloensis* Shikama & Ozaki, 1966 (Proganosauria, Mesosauridae) do Permiano Superior da Bacia do Paraná, Brasil. In: SBP, Congresso Brasileiro de Paleontologia, 18, *Resumos*, p.262.
- Sedor, F.A. & Costa, R 2003 . First record of Mesosauridae (Proganosauria) footprints (Irati Formation, Upper Permian, Paraná Basin) in Goiás State, Brazil. In: SBP, Congresso Brasileiro de Paleontologia, 18, *Resumos*, p.264.
- Sempere, T., Carlier, G., Soler, P., Fornari, M., Carlotto, V., Jacay, J., Arispe, O, Didier, Néraudeau, D., Cárdenas, J., Rosas, S., Jiménez, N. 2002. Late Permian–Middle Jurassic lithospheric thinning in Peru and Bolivia, and its bearing on Andean-age tectonics. *Tectonophysics*, **345**: 153–181.

- Setti, M., Marinoni, L., López-Galindo, A. 2004. Mineralogical and geochemical characteristics (major, minor, trace elements and REE) of detrital and authigenic clay minerals in a Cenozoic sequence from Ross Sea, Antarctica. *Clay Minerals*, **39**:405-422.
- SIG–Goiás. 2000. Sistema de Informações Geográficas de Geologia e Recursos Minerais de Goiás e Distrito Federal. Diretoria de Mineração e Recursos Minerais da Agência Goiana de Desenvolvimento Industrial e Mineral - AGIM. *CD-ROM*.
- Skippen, G. 1974. An experimental model for low pressure metamorphism of siliceous dolomitic marble. *American Journal of Science*, **274**(5):487-509.
- Souza, I.V.A.F, Mendonça Filho J.G., Menezes T.R. 2005. Avaliação da influência térmica das intrusivas ígneas no principal horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás.
- Souza, P.A. & Marques-Toigo M. 2003. An overview on the Palynostratigraphy of the Upper Paleozoic strata of the Brazilian Paraná Basin. *Rev. Mus. Argentino Nat.*, **5**(2): 205-214.
- Souza, P.A. & Marques-Toigo M. 2005. Progress on the palynostratigraphy of the Permian strata in Rio Grande do Sul State, Paraná Basin, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **77**(2): 353-365.
- Souza, P.A., Santos, P.R., Lima, M.R. 1992. Contribuição à palinologia da Formação Irati no Estado de Goiás. 485-486. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 24, Brasília, *Boletim de Resumos Expandidos*, (2):485-486.
- Stollhofen, H., Stanistreet, I.G., Bangert, B., Grill, H. 2000. Tuffs, tectonism and glacially related sea-level changes, Carboniferous–Permian, southern Namibia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **161**:127–150.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The continental crust: Its composition and evolution*. Blackwell, Oxford, 312 p.
- Teixeira, A.S., Souza, B.D., Botelho, L.C.A. 1989. *Estudo da pré-viabilidade econômica da jazida de dolomito de Portelândia – Goiás*. Goiás, METAGO, Projeto Calcário, 36p.
- Triguís, J.A., Mizuta, K., Carvalho, T.E.M., Abe C.Y.S., Costa L.A., Alli R.C.P., Macedo E.S. 1982. Fácies orgânicas da Formação Irati. In: Congresso Brasileiro de Petróleo, 2, *Separata*, 32p.
- Tucker, M.E. 1984. *Sedimentary Petrology: An Introduction*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 252pp.
- Velde, B. & Meunier, A. (2008) The origin of clay minerals in soils and weathered rocks. Springer, Berlin, (in press).
- Vergo, N. & April, R.H. 1982. Interstratified Clay Minerals in Contact Aureoles, West Rock, Connecticut. *Clays and Clay Minerals*, **30**(3):237-240.

- Vieira, P.C., Mezzalira, S., Ferreira, F.J.F. 1991. Mesossaurídeo (*Stereosternum Tumidum*) e crustáceo (*Liocaris Huenei*) no Membro Assistência da Formação Irati (P) nos municípios de Jataí e Montevidiu, Estado de Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, **21**(3):224-235.
- Viljoen, J.H.A., 1995. Piroklastiese afsettings von perm-ouder-dom in die hoof-karookom. Ph.D. Thesis, Stellenbosch University, South Africa, 248 p.
- Visser, J.N.J. 1995. Post-glacial Permian stratigraphy and geography of southern and central Africa: boundary conditions for climatic modelling. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. **118**:213–243.
- Wanderley Filho J.R., Travassos W.A.S., Alves D.B. 2006. O diabásio nas bacias paleozóicas amazônicas - herói ou vilão? *Boletim de Geociências da Petrobrás*, **14**(1)177-184.
- Weaver, C.E. 1989. *Clays, Muds, and Shales*. Ed. Elsevier, New York, 819 pp.
- Washburne, C.W. 1930. *Petroleum Geology of the State of São Paulo*. São Paulo, Comissão de Geografia e Geologia do Estado de São Paulo, Boletim 22, 282p.
- White, I.C. 1908a. Relatório sobre as *coal measures* e rochas associadas, do sul do Brasil. In: *Relatório da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil, por I. C. White*. DNPM, Brasília, Edição Fac-Similar 1988. pp.1-300.
- White, D. 1908. Flora Fóssil das *Coal Measures* do Brasil. In: *Relatório da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil, por I. C. White*. DNPM, Brasília, Edição Fac-Similar 1988. pp.337-617.
- Wilkins, R.W.T. & Ito, J. (1967) Infrared spectra of some synthetic talcs. *American Mineralogist*, **52**, 1649-661.
- Winchester, J.A. & Floyd, P.A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements, *Chemical Geology*, Amsterdam, v. 20, p. 325-343.
- Whitney, G. (1983) Hydrothermal reactivity of saponite. *Clays and Clay Minerals*, **31**, 1-8.
- Yalçın, H., Bozkaya, O. 2006. Mineralogy and Geochemistry of Paleocene Ultramafic- and Sedimentary –Hosted Talc deposits in the Southern part of the Sivas Basin, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, **54**(3):333-350.
- Yoder, H.S.Jr. 1952. The MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system and related metamorphic facies. *American Journal of Science*, **250**:569-627.