

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Devolatilização de folhelhos negros da Bacia do Paraná por interação
magmática: uma abordagem experimental**

Eduardo Chiappetta Spera
TF-23/14

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Alves

Co-orientadora: Melina Cristina Borges Esteves

SÃO PAULO
2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Fábio e Denise, por tudo que já fizeram por mim, por me apoiarem sempre e por me amarem incondicionalmente, infinitamente mais do que eu poderia merecer. À minha tia, Elis, por me receber em sua casa nos anos que passei na universidade, por todo o carinho e atenção e por sempre me incentivar a mudar para melhor. À minha avó, Ceres, por todos os ensinamentos, momentos e pelos maravilhosos almoços. Às minhas tias de coração, Sílvia e Cláudia, por estarem comigo desde criança, pelos presentes e por todo o afeto. À toda minha família, assim como aos que deixam saudades, por estarem comigo.

Agradeço à minha orientadora e grande professora, Adriana, e à minha co-orientadora e perseverante doutoranda, Melina, por me ensinarem tanto em tão pouco tempo, por me mostrarem um universo novo dentro da geologia, por toda a ajuda em pensar, ler e escrever cientificamente, por tornar esse trabalho possível e por todos os dias que passamos para chegar até aqui. À Gina, por me acolher no começo do curso e compartilhar muitos materiais. À Alice, por me explicar e ajudar tanto com o modelamento metamórfico. Aos professores e funcionários do IGc, por todo o aprendizado e ajuda, tanto em sala quanto em campo, nesses 5 incríveis anos. Ao pessoal do LCT, por tanta atenção com as análises e pela recepção no laboratório. Ao pessoal da ConAm, por me receber tão bem, mesmo que por um tempo tão curto, e por tudo que me ensinaram. Um agradecimento especial a todos os professores que fizeram parte da minha jornada, por serem parte integral na construção do conhecimento que tenho hoje.

Agradeço a todos os meus amigos, tanto do passado quanto do presente, por compartilhar a alegria dos bons momentos e superar as tristezas dos ruins, por ajudar nos estudos e nos trabalhos, pelas conversas mais malucas, por serem fortes e me inspirarem tanto. Em especial, aos amigos: Darwin, Thali, Pongs, Froda, Maithê, Tico, Mancha, Salsicha, Abalone, Ciclope, Frieria, Cipó, Jubs, Anna, Luana, Felphs e Júlia. Obrigado por tudo! Que continuemos juntos ou voltemos a nos encontrar no futuro.

Por fim, agradeço a todos que compartilharam suas positivities, espero ter retribuído com a minha também!

RESUMO

É muito discutido na ciência o papel dos eventos vulcânicos no desencadeamento de crises bióticas, pois as grandes erupções introduzem na atmosfera gases capazes de alterar o equilíbrio climático do planeta, como CO_2 , CH_4 e SO_2 . Provavelmente, a devolatilização de magmas por si só não tenha sido suficiente para desencadear mudanças climáticas associadas a extinções em massa. Com isso, um aporte adicional de voláteis é necessário e aos processos de interação sedimentar são creditados esses incrementos. De fato, diversos eventos de extinção em massa coincidem com a colocação de grandes províncias ígneas (LIPs), mas nem todas as LIPs estão correlacionadas com um episódio de extinção, como é o caso da Província Magmática Paraná-Etendeka (PMPE). Com base nessa disparidade, este trabalho investiga a desgaseificação pelo metamorfismo de contato promovido pelas intrusões da PMPE. Para isso, experimentos de devolatilização de folhelhos negros da Fm. Irati foram realizados, simulando as condições térmicas da interação. Para alcançar o objetivo, análises de FRX, DRX, MEV e COT foram efetuadas no folhelho metamorfizado. O possível caminho de metamorfismo experimentado foi modelado através do *software* Theriak-Domino. A partir dessas investigações, concluiu-se que, durante o experimento, o folhelho sofreu reações tais como: desidratação de filossilicatos, pirólise de matéria orgânica e oxidação de pirita. Essas reações liberam voláteis que foram aprisionados em inclusões e identificados por espectroscopia Raman. Entre outros compostos, têm-se principalmente CH_4 , CO_2 , H_2O e H_2S , que corroboram com as alterações observadas no folhelho metamorfizado. Foi observada uma redução no conteúdo orgânico da rocha, resultando em uma potencial liberação entre 559 Gt e 2300 Gt de voláteis de carbono da Formação Irati. Entretanto, a natureza da matéria orgânica dessa formação, juntamente com o baixo grau de maturação térmica sofrido pela sua parte mais rica em COT, refletem em um baixo potencial de liberar voláteis causadores de distúrbios climáticos.

Palavras-chave: Formação Irati, metamorfismo de contato, voláteis, inclusão fluida, matéria orgânica.

ABSTRACT

The role of volcanic events in triggering biotic crises is highly debated in science because large eruptions release gases into the atmosphere capable of altering the planet's climate balance, such as CO₂, CH₄, and SO₂. Probably, the devolatilization of magmas alone was not enough to trigger climate changes associated with mass extinctions. Therefore, an additional input of volatiles is necessary, and sedimentary interaction processes are credited with these increases. In fact, several mass extinction events coincide with the emplacement of large igneous provinces (LIPs), but not all LIPs are correlated with an extinction episode, as is the case with the Paraná-Etendeka Magmatic Province (PMPE). Based on this disparity, this work investigates degassing through contact metamorphism promoted by PMPE intrusions. For this purpose, devolatilization experiments were conducted on black shales from the Irati Formation, simulating the thermal conditions of the interaction. To achieve the objective, XRF, XRD, SEM, and TOC analyses were performed on the metamorphic shale. The possible metamorphism path was modeled using the Theriak-Domino software. From these investigations, it was concluded that during the experiment, the shale underwent reactions such as dehydration of phyllosilicates, pyrolysis of organic matter, and pyrite oxidation. These reactions released volatiles that were trapped in inclusions and identified by Raman spectroscopy. Among other compounds, the identified volatiles include mainly CH₄, CO₂, H₂O, and H₂S, which support the observed changes in the metamorphic shale. A reduction in the organic content of the rock was observed, resulting in the potential release of between 559 Gt and 2300 Gt of carbon volatiles from the Irati Formation. However, the nature of the organic matter, along with the low degree of thermal maturation experienced by its TOC-rich part reflects the low potential for releasing climate-disrupting volatiles.

Keywords: Irati Formation, contact metamorphism, volatiles, fluid inclusion, organic matter.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	6
2. OBJETIVOS.....	7
3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....	7
3.1 Bacia do Paraná.....	7
3.1.1 Grupo Passa Dois – Formação Irati.....	9
3.2 Província Magmática Paraná-Etendeka.....	10
3.3 Estudo prévio para a devolatilização de folhelhos da Formação Irati.....	12
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
4.1 Procedimentos experimentais.....	13
4.2 Geoquímica de rocha total.....	15
4.3 Difração de raios X.....	15
4.4 Microscopia eletrônica.....	15
4.5 Análise de carbono orgânico total.....	16
4.6 Modelamento metamórfico.....	16
4.7 Petrografia de inclusão fluida.....	17
4.8 Microespectroscopia Raman.....	17
5. RESULTADOS.....	18
5.1 Geoquímica.....	18
5.2 Difração de raios X.....	19
5.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	19
5.4 Modelamento metamórfico.....	28
5.5 Petrografia de inclusão fluida.....	31
5.6 Espectroscopia Raman.....	32
6. DISCUSSÕES.....	34
6.1 Definição da mineralogia inicial da amostra.....	34
6.2 Assembleia mineral: comparação entre o observado e o modelado.....	35
6.3 Voláteis remobilizados durante o experimento e implicações.....	36
6.4 Cálculos para a massa de C liberado e pertinências.....	38
7. CONCLUSÕES.....	40
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41

1. INTRODUÇÃO

A conexão entre a colocação de grandes províncias ígneas (LIPs) e eventos de extinção em massa já é bem aceita na literatura (ver Clapham & Renne, 2019 para uma revisão). As emissões catastróficas de gases magmáticos (CO_2 e SO_2) (Self et al., 2008; Black et al., 2014; Schmidt et al., 2016; Sprain et al., 2019) e daqueles produzidos via interação com os sedimentos (principalmente CO_2 , SO_2 e CH_4) (Ganino & Arndt, 2009; Li & Ripley, 2009; Bond & Wignall, 2014; Iacono-Marziano et al., 2017), são comumente evocadas como responsáveis por mudanças climáticas globais que podem desencadear crises bióticas.

O conhecimento da relação entre LIPs e extinção vem principalmente do estudo de províncias que são associadas a extinções em massa e assim, as conclusões quase sempre reforçam a relação causal entre os eventos. Ainda que esse viés impeça o claro entendimento sobre os mecanismos de extinção, ele revela que LIPs assassinas compartilham importantes feições, como: grandes volumes de magma exalados em curtos períodos, predominância de rochas encaixantes portadoras de sulfatos, matéria orgânica e carbonatos, excursões negativas de $\delta^{13}\text{C}$ seguidas de fortes excursões positivas e razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ incrementadas na água do mar (Ernst, 2014; Bond & Grasby, 2017; Iacono-Marziano et al., 2017).

As províncias Cretáceas, grupo ao qual pertence a Província Magmática Paraná-Etendeka (PMPE), parecem estar associadas com períodos de temperaturas mais baixas (e.g. transição Valanginiano-Hauteriviano) e não estão associadas a extinções em massa (Price et al., 2018). As razões para a ausência de crises bióticas associadas a essas LIPs hipoteticamente incluem: 1) diferenças nos conteúdos voláteis originais dos magmas (Callegaro et al., 2014) e/ou 2) diferenças na natureza dos sedimentos encaixantes, limitando a liberação de voláteis por interação (Ganino & Arndt, 2009).

É muito provável que a devolatilização de magmas por si só não tenha sido suficiente para desencadear mudanças climáticas associadas a extinções em massa. Para alcançar tal escala, fontes alternativas de voláteis são necessárias. O aporte de voláteis providos dos sedimentos podem ocorrer via: 1) assimilação de sedimentos encaixantes ou 2) devolatilização desses pelo metamorfismo de contato (Svensen et al., 2004, 2009; Ganino & Arndt, 2009; Aarnes et al., 2010, 2011; Iacono-Marziano et al., 2012b, 2017; Pang et al., 2013; Ganino et al., 2014; Sibik et al., 2015).

Aos processos de interação sedimentar são creditados os incrementos dos conteúdos de CO_2 , SO_2 e CH_4 por interação dos magmas com sedimentos carbonáticos, evaporitos ou folhelhos negros, respectivamente (Iacono-Marziano et al., 2012a, 2017). A depender da natureza do substrato, o aporte de voláteis dos sedimentos pode superar em 4 a 9 vezes o relacionado à atividade puramente magmática (Ganino & Arndt, 2009).

2. OBJETIVOS

Uma vez que a PMPE se destaca como exemplo emblemático de LIP não associada a crises bióticas e que tal fato tem sido creditado ao reduzido potencial de sedimentos encaixantes para liberação de voláteis, a presente monografia tem como objetivo definir o potencial de devolatilização de folhelhos negros da Formação Irati a partir de experimentos simuladores das condições térmicas de interação com o magmatismo basáltico da PMPE.

Tais experimentos produziram inclusões fluidas sintéticas oriundas da devolatilização em temperatura e pressão controladas de uma amostra de folhelho negro já investigada em trabalhos recentes (Almeida et al, 2020). Além das inclusões, o restito do material inicial foi também caracterizado a fim de estabelecer relações entre os voláteis exalados e os processos metamórficos que causam sua liberação. Espera-se que os resultados do presente trabalho contribuam para o entendimento do papel desempenhado pelos sedimentos encaixantes em relação ao total da devolatilização associada à colocação da PMPE.

3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

3.1 Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná é uma grande bacia intracratônica com uma área de aproximadamente 1.500.000 km² dos quais 70% ocorrem em território brasileiro, estendendo-se pelo Paraguai, Uruguai e Argentina (Milani et al., 2007a) (Fig. 1a). A bacia desenvolveu-se no Gondwana Ocidental durante o Paleozóico e Mesozóico (Milani et al., 2007b) e compreende uma sucessão vulcano-sedimentar, variando do Ordoviciano ao Cretáceo com uma espessura cumulativa superior a 7.000 m em seu depocentro. Seus sedimentos foram afetados por um evento vulcânico intraplaca relacionado ao rompimento do Gondwana durante o Cretáceo Inferior (Zalán et al., 1990, 1991; Milani et al., 2007a). Este evento vulcânico tem sido considerado um fator chave para a história termal da bacia e para a migração de paleofluidos (Araújo et al., 2000; Thiede & Vasconcelos, 2010; Nomura et al., 2014).

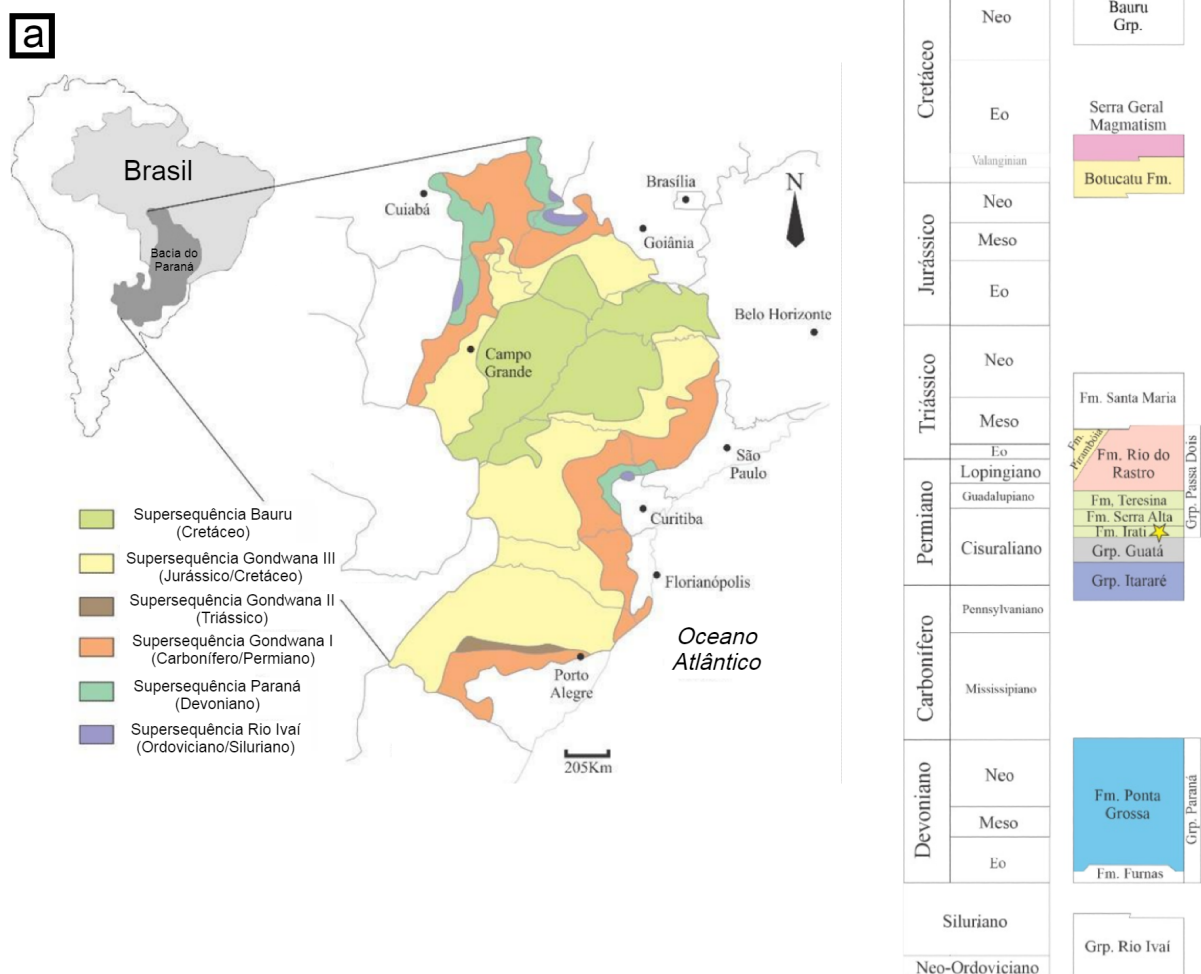


Figura 1: (a) Localização e extensão da Bacia do Paraná mostrando a distribuição das supersequências estratigráficas (modificado de Franco & Hinnov, 2013); (b) Unidades litoestratigráficas da Bacia do Paraná em seu flanco nordeste. A estrela indica a unidade de interesse do projeto (modificado de Milani et al., 2007a).

A bacia tem forma alongada na direção NNE-SSW, com largura média de 900 km (Pereira et al., 2012). Seu limite leste é moldado pela erosão devido ao soerguimento crustal relacionado à abertura do Atlântico Sul (Milani et al. 2007a), enquanto o limite oeste é marcado por uma feição estrutural positiva (Shiraiwa, 1994). O embasamento é composto por conjuntos de núcleos cratônicos Pré-Cambrianos a Eopaleozoicos e por cinturões móveis retrabalhados durante o Ciclo Brasileiro (Fúlfaro et al., 1982; Cordani et al., 1984; Zalán et al., 1990). O arcabouço estrutural é dominado por zonas de fratura NW e NE, que condicionaram o fluxo das lavas e a colocação de corpos ígneos (Zalán et al., 1991; Nomura et al., 2014).

Todo o registro da bacia pode ser dividido em seis Supersequências (Rio Ivaí/Ordoviciano-Siluriano; Paraná/Devoniano; Gondwana I/Carbonífero-Triássico; Gondwana II/Triássico; Gondwana III/Jurássico-Cretáceo; e Bauru/Cretáceo) (Fig. 1a) formando pacotes separados por discordâncias regionais representadas por intervalos de tempo de algumas dezenas de milhões de anos (Milani et al., 1997). Após a primeira

subsidiência da Bacia, onde se depositaram as sequências Ordovicianas e Devonianas, a sedimentação cessou devido a um soerguimento, provavelmente causado por reativação tectônica (Fúlfaro et al. 1982). A segunda subsidiência, durante a qual se depositaram os sedimentos do Permo-Carbonífero, está associada ao distanciamento do Pólo Sul e ao derretimento de geleiras. Outro soerguimento cessou esta sedimentação (Zalán et al. 1990). A última e mais importante subsidiência ocorreu no Cretáceo Inferior e coincide com o magmatismo basáltico. O peso das lavas foi provavelmente a principal causa da subsidiência (Zalán et al. 1990). O fim desta subsidiência corresponde à Bacia atual e coincidiu com o fim do magmatismo (Stewart et al., 1996).

As Supersequências Gondwana I e III agregam as formações importantes para este projeto. Gondwana I, de idade Permiana-Carbonífera, compreende os grupos Itararé, Guatá e Passa Dois. O Grupo Itararé é subdividido nas Formações Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba. O Grupo Guatá é composto pelas Formações Rio Bonito e Palermo, e o Grupo Passa Dois inclui as formações Irati (objeto de estudo), Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto (Fig. 1b). A Fm. Corumbataí é considerada o equivalente litoestratigráfico da Fm. Teresina/Serra Alta, sendo uma denominação aplicada ao domínio da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo (Milani et al., 1994). Gondwana III compreende as formações Botucatu e Serra Geral (magmatismo) (Fig. 1b).

3.1.1 Grupo Passa Dois – Formação Irati

A Formação Irati é uma unidade Permiana de grande extensão lateral e pequena espessura, 30 m em média, e é adotada em diversos trabalhos como horizonte guia (Hachiro, 1997). É dividida em dois membros de contato concordante: o Membro Taquaral na base e o Membro Assistência no topo.

O Membro Taquaral é predominantemente pelítico, constituído por lamitos, folhelhos e siltitos com laminação paralela, e níveis de conglomerados locais na base. O Membro Assistência é constituído por folhelhos cinzentos escuros, folhelhos pirobetuminosos pretos associados a calcário, esse comumente dolomítico (Hachiro, 1997). A estrutura sedimentar mais comum encontrada em folhelhos pirobetuminosos é a laminação paralela, enquanto que no calcário são marcas onduladas, laminação convoluta, oólitos e brechas intraformacionais (Schneider et al., 1974).

Os valores de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (HI - *hydrogen index*) variam de acordo com as diferentes rochas da formação. Os siltitos possuem baixo COT (<1%) e HI, com paleoambiente deposicional de plataforma rasa. As margas possuem COT médio de 4% e seus índices de hidrogênio alcançam valores de 600 mg HC/ g COT. Os folhelhos negros ou betuminosos, formados em condições de anoxia plena, tem COT que varia principalmente entre 8 e 13%, com picos de até 24%. O HI é muito alto e atinge 800 mg HC/ g COT (Milani et al., 2007b; EIA/ARI, 2013; SDB-ANP, 2017). O querogênio é do tipo

I ou II e termicamente imaturo na maior parte da bacia. Apenas no depocentro da bacia há potencial para geração de óleo (SDB-ANP, 2017).

Segundo Milani et al. (1997), a alternância rítmica entre calcários e folhelhos é uma característica única dentro do registro sedimentar da Bacia do Paraná. Outro aspecto importante é a presença abundante de répteis mesossaurídeos, o que permitiu a correlação com ocorrências semelhantes na África do Sul, confirmando a união do continente sul-americano com o africano e sua separação no Mesozóico (Costa, 2006).

O ambiente deposicional corresponde ao ponto alto de eventos transgressivos, com ambientes marinhos de águas calmas, abaixo do nível de ação das ondas, para a porção basal (Taquaral), e marinhos de águas rasas na porção superior (Assistência). O contato com a Formação Corumbataí é concordante (Schneider et al., 1974).

A Bacia do Paraná possui um sistema petrolífero atípico, ou seja, influenciado pelo evento vulcânico, denominado Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia (Franzinelli, 1972; Zalán et al., 1990; Milani & Zalán, 1999; Araújo et al., 2005). A influência do magmatismo na geração e migração de hidrocarbonetos é relatada para muitas bacias sedimentares ao redor do mundo (e.g. Bacia de Tunguska, Rússia - Polyansky et al., 2003; Bacia Karoo, África do Sul - Svensen & Planke, 2003), onde a geração e expulsão de petróleo é compartimentada e controlada pela colocação de soleiras dentro das rochas geradoras. Nomura et al. (2014) relatam similaridade entre as paleotemperaturas da Formação Teresina e de diques básicos sugerindo que os hidrocarbonetos aprisionados seriam fortemente influenciados pelo evento vulcânico. Para esses autores, o vulcanismo do Cretáceo Inferior teria criado condições térmicas para a geração de óleo leve e possivelmente gás úmido.

3.2 Província Magmática Paraná-Etendeka

A Província Magmática Paraná-Etendeka (PMPE), formada durante a abertura do Oceano Atlântico no Cretáceo Inferior, compreende de $1,7 \times 10^6$ a $2,3 \times 10^6$ km³ de basaltos toleíticos (Fig. 2) (Gladchenko et al., 1997; Frank et al., 2009). A PMPE é contemporânea ao evento de anoxia oceânica Weissert, que marcou mudanças globais na fauna marinha (Erba et al., 2004). Diferente de outras províncias de tamanho similar, a PMPE parece estar associada a um evento de resfriamento global, creditado à retirada de CO₂ da atmosfera via intemperismo basáltico e soterramento de folhelhos ricos em matéria orgânica (Martinez et al., 2015).

A maior parte da PMPE ocorre no continente Sul-americano, mas cerca de 5% da província ocorre no noroeste da Namíbia, Etendeka (Bacia Huab) (Renne et al., 1996; Jerram et al., 1999) e na costa angolana (bacias Kwanza e Namibe) (Marzoli et al., 1999) (Fig. 2). O magmatismo toleítico recobre uma grande área e ocorreu em uma escala de tempo relativamente curta, cerca de 4 Ma (Thiede & Vasconcelos, 2010; Janasi et al., 2011).

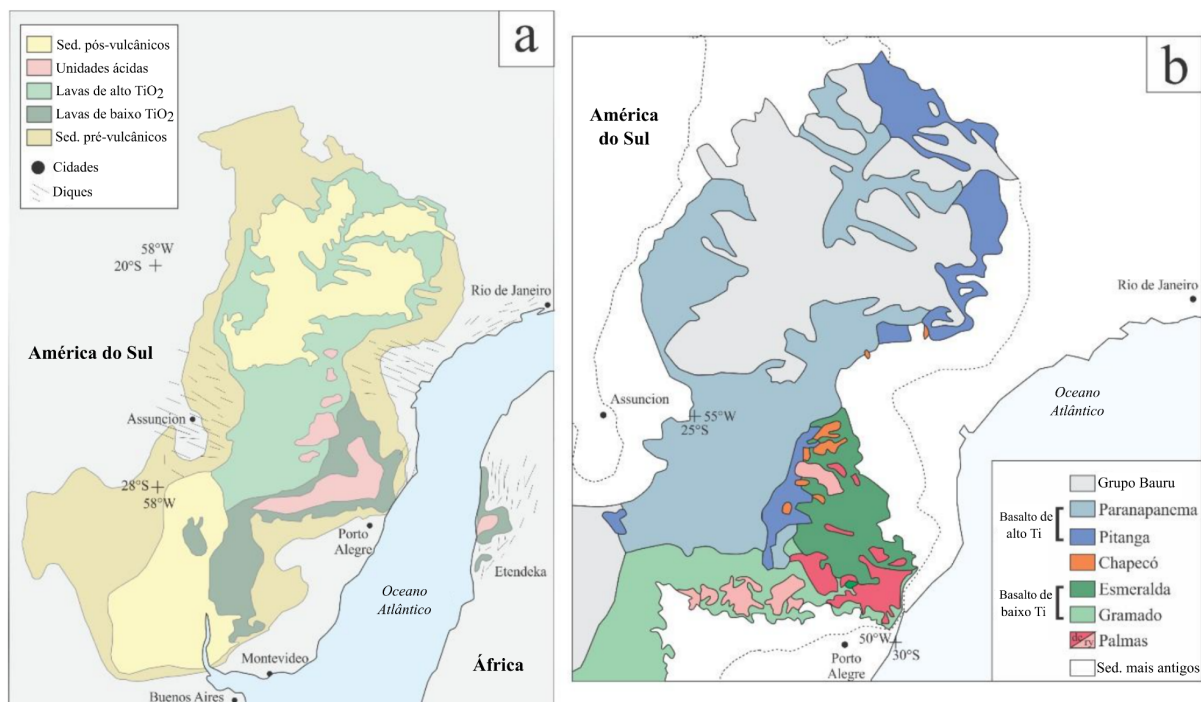


Figura 2: (a) Mapa com a distribuição das lavas, sedimentos e diques da PMPE. Modificado de Rossetti et al., (2018); (b) Mapa da PMPE mostrando a distribuição de basaltos de alto e baixo titânio e rochas associadas. Palmas dc = dacitos e ry = riolitos. Modificado de Janasi et al. (2011).

O magmatismo é predominantemente Cretáceo, com idades radiométricas que indicam que a fase principal do magmatismo ocorreu entre 133 e 132 Ma (Renne et al., 1992; Turner et al., 1994). Thiede & Vasconcelos (2010) filtraram dados com indícios de potássio herdado e consideraram o início da atividade magmática há $134 \pm 0,6$ Ma, dado semelhante ao obtido por Janasi et al. (2011) em análises de U-Pb por TIMS em badeleita ($134,3 \pm 0,8$ Ma). Rocha et al. (2020) obtiveram idades de alta precisão em cristais de zircão, que colocam o início do magmatismo silícico em cerca de 133,6 Ma, contradizendo as idades anteriores para rochas de baixo titânio, que apontam que as mesmas rochas são cerca de 1 Ma mais antigas (Gomes & Vasconcelos, 2021).

Uma divisão estratigráfica formal do magmatismo de baixo-Ti foi recentemente proposta (Rosseti et al., 2018). O magmatismo teria se iniciado com a sequência quimicamente primitiva ($MgO > 5$ wt%) da Fm. Torres, que se dispõe diretamente sobre os arenitos eólicos da Fm. Botucatu. Teriam se seguido os derrames da Fm. Vale do Sol com teores de MgO inferiores a 5 wt% e de SiO_2 superiores a 51 wt%. O final do magmatismo de baixo-Ti com transição para o magmatismo de alto-Ti é marcado pela ocorrência de rochas intermediárias a silícicas da Fm. Palmas, que são sobrepostas por uma breve reativação do magmatismo basáltico de baixo-Ti representado pela Fm. Esmeralda.

A sequência do magmatismo de alto-Ti, por sua vez, se inicia com um pequeno volume de magmas basálticos do tipo Ribeira, que é seguido pelo volume mais expressivo

do magmatismo basáltico de alto-Ti representado pelas formações Pitanga e Paranapanema, em ordem estratigráfica.

O magmatismo silíceo de alto-Ti é representado pela Fm. Chapecó, que se assenta sobre o embasamento na porção norte da Bacia do Paraná (Janasi et al., 2007) ou sobre as formações mais recentes do magmatismo de baixo-Ti na porção central da bacia (Peate et al., 1990; Nardy, 1996).

3.3 Estudo prévio para a devolatilização de folhelhos da Formação Irati

Almeida et al., (2020) realizaram experimentos de incubação com folhelhos da Formação Irati sob diferentes temperaturas (22, 50, 70 e 80°C) a fim de avaliar a geração de CO₂ e CH₄ sob condições termais associadas à biodegradação.

Os autores reportam que as taxas de produção desses voláteis são favorecidas pelo aquecimento até a temperatura máxima analisada. Ambos os gases são produzidos durante a degradação de matéria orgânica, promovida tanto por reações termogênicas quanto biogênicas por meio de micro-organismos metanogênicos.

Foi reportado que a liberação de compostos de enxofre auxilia na produção de CH₄ pois acidifica a água dos poros, portanto, folhelhos com maior teor de enxofre tem maior potencial de liberação de CH₄ biogênico.

Os autores não recomendam que os resultados do estudo sejam abordados para maiores temperaturas e para ambientes naturais, pois outros fatores geológicos e geoquímicos, como pressão e composição das fases aquosas dos poros, não foram considerados. Portanto, suas influências na degradação da matéria orgânica e produção de CO₂ e CH₄ são desconhecidas, mas sabe-se que o contínuo aumento da temperatura favorece a descarboxilação e pirólise do querogênio, reações que produzem CO₂.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de folhelho negro da Formação Irati foi originalmente coletada por Almeida et al. (2020) na cidade de São Mateus do Sul, Paraná (Fig. 3). A localidade específica trata-se de uma área de exploração de folhelho betuminoso da Petrobrás, que é convertido em óleo e gás pelo processo de pirólise. A amostra (PR5), foi selecionada para esse trabalho por conter um alto conteúdo orgânico.

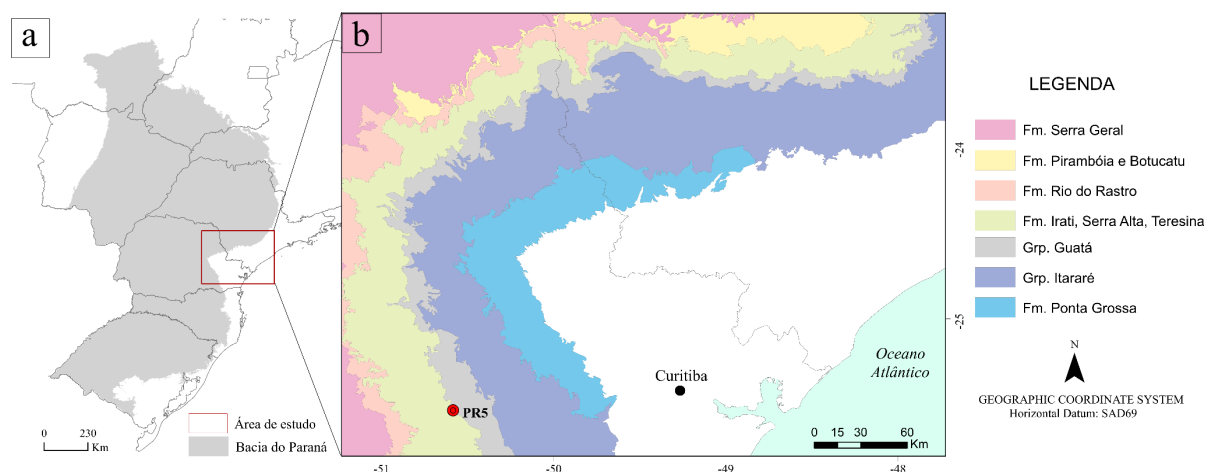


Figura 3: (a) Localização da Bacia do Paraná no Brasil; (b) Mapa geológico da área de estudo, simplificado de GeoSGB (CPRM). O ponto PR5 indica a localização de onde a amostra foi retirada por Almeida et al. (2020).

Além da amostra original, como produtos desse trabalho foram obtidos: 1) o folhelho metamorizado, aqui denominado de resíduo e 2) cristais de quartzo com as possíveis inclusões fluidas aprisionadas. O material inicial e o resíduo foram caracterizados via geoquímica de rocha total, difração de raios-x, carbono orgânico total e microscopia eletrônica de varredura (apenas para o resíduo). Além disso, modelamentos de reações metamórficas por meio do *software* Theriak/Domino foram realizados visando traçar os possíveis caminhos tomados entre a amostra inicial e resíduo.

Vale ressaltar que o folhelho utilizado nesse projeto se encontrava totalmente cominuído e portanto, não foi possível realizar sua petrografia. A mineralogia foi levantada da literatura e comparada com as análises de difração de raios-x realizadas neste trabalho.

4.1 Procedimentos experimentais

Os experimentos foram conduzidos pela aluna de doutorado Melina Esteves (Proc. Fapesp 2022/02725-1) em colaboração com os Drs. Olivier Bachmann e Peter Ulmer do Instituto Federal Suíço de Tecnologia (ETH Zürich). Para a Fm. Irati, dois experimentos foram conduzidos em vasos de pressão externamente aquecidos (*Externally Heated Pressure Vessels*, em inglês) com um design tipo *cold-seal*, mantido sob pressão de 1 kbar (mistura de Ar+CH₄) e temperatura de 650°C durante 144 horas. A fugacidade de oxigênio do experimento foi fixada próximo ao buffer QFM (quartzo fayalita magnetita). O pó da amostra de folhelho negro foi inserido em uma cápsula de ouro com 3 mm de diâmetro e 3 cm de comprimento. Juntamente com o pó de sedimento, foi adicionado um cristal de quartzo livre de inclusões com o objetivo de aprisionar as inclusões fluidas sintéticas (Fig. 4). A escolha da pressão e temperatura é baseada em condições de metamorfismo de contato próximas à superfície, que acredita-se semelhantes àsquelas vigentes durante o magmatismo da PMPE.

Por orientação do Dr. Peter Ulmer, optou-se pela não adição de água à cápsula, a fim

de se evitar tanto a perturbação do equilíbrio das fases residuais quanto a adição de mais uma incerteza, pois a composição dos fluidos hidrotermais que podem ter agido durante a colocação do magma não é conhecida. Além disso, folhelhos negros são naturalmente ricos em filossilicatos hidratados, de modo que os fluidos necessários para ocorrência das reações e para a produção de inclusões advém da quebra desses minerais.

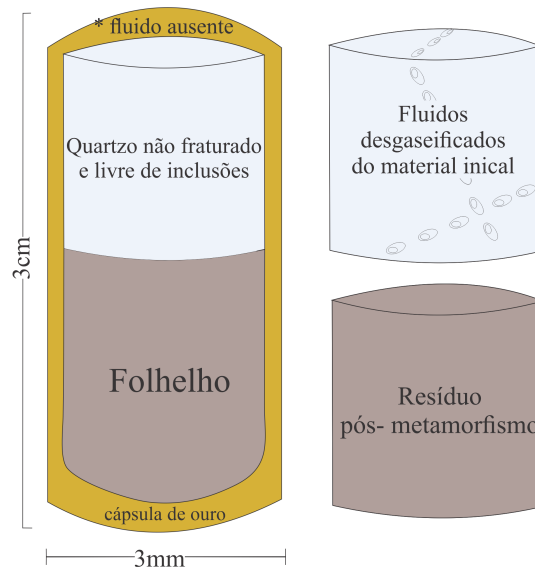


Figura 4: Design da cápsula com os materiais (esquerda) e produtos obtidos após o experimento (direita). ETH design. Fora de escala.

Para acessar os produtos do experimento, a cápsula de ouro foi aberta, separando a porção contendo o quartzo do restante da cápsula. O cristal de quartzo foi retirado de dentro da cápsula (Fig. 5a) e serrado com um fio de 0,3 mm de diâmetro. Após essa etapa de separação dos dois produtos, o quartzo e a cápsula contendo o resíduo do folhelho negro foram imersas em epóxi para a produção de mounts (Fig. 5b) que, posteriormente foram polidos até que o conteúdo de interesse estivesse exposto. Para o quartzo, o duplo polimento é necessário de forma a auxiliar a passagem de luz. No caso do resíduo, o desbaste ocorreu até que toda a parede do ouro fosse removida e a amostra exposta. Com ambos os mounts em espessura e exposição ideal, um último polimento foi realizado para que as amostras tenham a condição ideal para as análises químicas e de inclusão fluida.

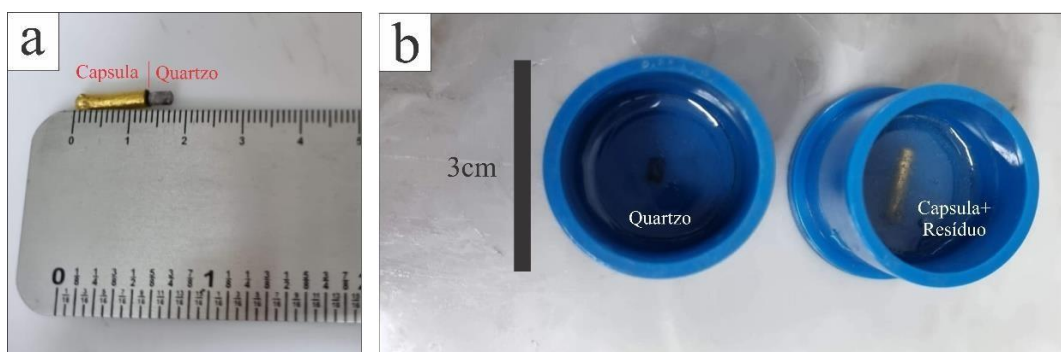


Figura 5: (a) Foto da cápsula e do cristal de quartzo após a separação; (b) Foto da montagem dos mounts de epóxi.

4.2 Geoquímica de rocha total

As análises de rocha total (elementos maiores e menores) foram obtidas por fluorescência de raios X (FRX) em espectrômetro PANalytical Axios no Instituto de Geoquímica e Petrologia, Instituto Federal Suíço de Tecnologia (ETH Zürich). Para o cálculo da perda ao fogo (LOI) utilizou-se 1,5 g das amostras em pó aquecidas a 950°C durante duas horas, que após esse tempo, foram pesados novamente. Os mesmos pós foram misturados com tetraborato de lítio em proporção 1:5 e fundidos em lentes de vidro segundo procedimentos padronizados (Troch et al., 2018). Os erros relativos são <1% para a maioria dos elementos principais e <2% para Na₂O.

A determinação da composição química das amostras tem como objetivos: reconhecer a proporção entre os elementos, avaliar as diferenças entre a amostra pré e pós-experimento e obter os dados que servirão de base para o modelamento dos diagramas de equilíbrio de fases.

4.3 Difração de raios X

A análise de DRX foi realizada em difratômetro Empyrean 3 Malvern Panalytical do Instituto de Geoquímica e Petrologia do Instituto Federal Suíço de Tecnologia (ETH Zürich). O aparelho é equipado com uma radiação CuK α , operada a 45 kV e 40 mA. Os padrões de difração foram obtidos dentro da faixa 2 θ =05–90° em passos de 0,01° 2 θ . A identificação dos minerais foi realizada usando o *software* HighScore com banco de dados COD e PDF-2.

Os procedimentos foram aplicados para o material inicial e para a rocha metamorfizada no experimento, a fim de identificar seus minerais e comparar as diferenças entre ambos. A partir desse estudo, pode-se identificar as possíveis reações metamórficas ocorridas no ensaio e deduzir quais fluidos foram produzidos.

4.4 Microscopia eletrônica

A microscopia eletrônica por varredura (MEV) foi realizada somente para o resíduo do experimento. O equipamento utilizado foi o Quanta 650FEG (FEI), equipado com um sistema de microanálise por EDS (Quantax - Bruker), do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). O reconhecimento da amostra baseou-se na aquisição de imagens por elétrons secundários - *secondary electrons* (SE) e elétrons retroespalhados - *backscattered electrons* (BSE), em análises multiponto por espectroscopia de raios X de energia dispersiva - *energy-dispersive X-ray spectroscopy* (EDS) e na geração de mapas digitais de raios X para os elementos Si, Al, Na, K, Fe, S e C.

Uma segunda etapa de microscopia eletrônica foi realizada utilizando o equipamento Quanta 250 (FEI) do Centro de Pesquisas em Geocronologia e Geoquímica Isotópica - Laboratório de Termocronologia (CPGeo_LTC), Instituto de Geociências - USP. As técnicas foram similares às aplicadas na primeira etapa. Essa sessão foi feita para um segundo resíduo, de mesma composição, mesmo preparo e sob as mesmas condições de metamorfismo experimental a fim de verificar a acurácia dos testes realizados.

O resíduo do primeiro experimento será chamado de PR5-A e do segundo, de PR5-B, para simplificar a apresentação dos resultados e as comparações na discussão. A realização dessas rotinas objetivou o reconhecimento dos minerais e texturas presentes na rocha pós-experimento. Foi também uma etapa essencial para a identificação das reações ocorridas e dos voláteis associados a elas.

4.5 Análise de carbono orgânico total

A análise de carbono orgânico total (COT) foi realizada no Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. O equipamento utilizado foi o analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu. A análise utilizou 20 mg de pó de rocha e os resultados também incluem valores de carbono inorgânico (IC).

Com o objetivo de atestar os valores de carbono orgânicos obtidos, as amostras foram submetidas à análise de %C via espectrômetro de massas de razão isotópica da marca Thermo Finnigan, modelo Delta V Advantage, do Centro de Pesquisas em Geocronologia e Geoquímica Isotópica - Laboratório de Isótopos Estáveis (CPGeo - LES) do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Essa comprovação foi necessária devido à discrepância entre os valores obtidos e aqueles reportados por Almeida et al (2020) para a mesma amostra.

4.6 Modelamento metamórfico

O pacote Theriak-Domino, versão 11.02.15 (de Capitani & Brown, 1987; de Capitani & Petrakakis, 2010) é um conjunto de ferramentas de cálculos termodinâmicos e plotagem de diagramas PXT de assembleias minerais. O programa utiliza os valores dos elementos maiores da geoquímica de rocha total para os cálculos, e estabelece os minerais formados a partir de um banco de dados termodinâmicos internamente consistente. A estratégia do Theriak-Domino para a estipulação das fases presentes nas reações é a minimização da energia livre de Gibbs, portanto, a premissa do *software* é reproduzir as assembleias naturais a partir do tratamento termodinamicamente consistente de sistemas extremamente complexos e não ideais (de Capitani & Petrakakis, 2010).

O software foi utilizado para simular as condições de metamorfismo ocorridas no experimento e delimitar a possível trajetória percorrida pela amostra e as reações pelas quais ela passou. A partir disso, foi possível determinar se os experimentos atingiram o equilíbrio metamórfico e os minerais consumidos durante as reações. Foi utilizada a versão traduzida para o Theriak-Domino do banco de dados THERMOCALC ds62, desenvolvido por Holland & Powell (2011). As seguintes soluções sólidas foram consideradas: mica branca, biotita e cordierita (White et al., 2014), feldspatos (Holland et al., 2021) e ilmenita (White et al., 2000). A seleção desse banco de dados baseou-se nas informações de literatura e em sucessivas tentativas utilizando-se de várias outras bases.

O sistema químico aplicado para esses cálculos foi NCKFMASHTO + carbono e enxofre. A partir disso, os valores inseridos no programa correspondem aos seguintes elementos: Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, S, C e H. O Fe foi totalmente considerado como Fe^{2+} dado o caráter altamente redutor do ambiente de sedimentação do folhelho negro. Para esse estudo, o valor para o oxigênio é controlado pelo próprio programa.

4.7 Petrografia de inclusão fluida

Os discos cortados de quartzo foram investigados em microscópio óptico convencional Leica – modelo DMRXP acoplado a uma câmera fotográfica modelo Leica MC-190 HD no LCT da Escola Politécnica da USP. Para registrar e melhorar as imagens foi utilizado o programa Leica LAS e fotos em detalhe (lente de aumento de 20x e 50x) das possíveis inclusões e demais feições fotográficas foram tomadas nos discos de quartzo resultantes dos experimentos. A etapa teve ainda o intuito de produzir mapas para localização das feições na etapa de espectroscopia.

4.8 Microespectroscopia Raman

Espectros Raman de inclusões fluidas e fraturas observadas nos discos de quartzo foram realizadas junto ao IPEN-CNEN utilizando-se o equipamento Horiba™ LabRAM HR Evolution. A configuração analítica utilizada foi o laser de 785 nm, objetiva de 50x, tempo de aquisição de 1-3 minutos, energia entre 1 mW e 100 mW, e diâmetro do feixe de 1 a 2 micrômetros. A temperatura do laboratório é fixa em 24°C. A grade utilizada foi de 300 nm, o que implicou na obtenção de sinais ruidosos. Deste modo, o pós-processamento dos espectros foi realizado utilizando-se o *software* Spectragryph e seguiu as etapas:

- Subtração de linha de base;
- Redução de ruído a partir da função smooth simples;
- Descarte de sinais negativos;
- Normalização das intensidades entre 0 e 1; e

A deconvolução dos picos de regiões de componentes mistos foi realizada a partir do *software* Fityk, versão 1.3.1, e seguiu a identificação de diferentes picos para deconvolução lorentziana. Para os espectros mais complexos, recorreu-se à utilização do *software* KnowItAll, que permitiu a identificação de fases não identificáveis por inspeção de picos deconvoluídos.

5. RESULTADOS

5.1 Geoquímica

As análises de elementos maiores e menores por fluorescência de raios X para a amostra original (PR5) e para a amostra pós-experimento (PR5_EXP) estão apresentadas na tabela 1. A amostra PR5 possui um alto valor para a perda ao fogo, cerca de 28,81% em peso, o que indica uma grande quantidade de voláteis adsorvidos presentes na rocha. A amostra pós-experimento possui um valor consideravelmente menor, mas ainda alto, de aproximadamente 17,66% em peso.

Amostra (% em peso)	PR5	PR5_EXP
SiO ₂	48,30	56,15
TiO ₂	0,52	0,68
Al ₂ O ₃	10,56	11,69
Fe ₂ O ₃	5,09	5,88
MnO	0,01	0,01
MgO	1,18	1,11
CaO	0,30	0,19
Na ₂ O	1,32	1,68
K ₂ O	2,23	5,46
P ₂ O ₅	0,11	0,12
Cr ₂ O ₃	0,005	0,01
NiO	0,005	0,004
LOI	28,81	17,66
Soma	98,46	100,64

Tabela 1: Dados de geoquímica de rocha total para a amostra antes (PR5) e depois (PR5_EXP) do experimento.

Em relação às análises de carbono, a análise do LAREX constatou o valor de 7,13% da massa total da amostra inicial como carbono orgânico, contra 0,03% de carbono inorgânico. Não foram reportados os erros associados.

Em contrapartida, a análise realizada junto ao CPGeo resultou em 8,80% da massa da amostra inicial sendo carbono total. Para a amostra pós-experimento, o valor correspondente é de 7,69%, o que representa uma diminuição de 1,11% da massa da rocha

por perda de carbono em forma de voláteis. Os valores possuem desvio padrão (1s) menor que 0,1%.

Considerando a presença de dados pré e pós-experimento de apenas uma das análises e a ínfima quantidade de carbono inorgânico reportado, os valores do CPGeo foram assumidos como COT da amostra.

5.2 Difração de raios X

Os espectros para o material inicial (PR5) e para o resíduo do experimento (PR5_exp) são apresentados na Fig. 6. A amostra inicial apresenta picos claros de quartzo, muscovita, pirita e potencialmente caolinita e albita. A amostra pós-experimento apresenta picos de quartzo e muscovita apenas.

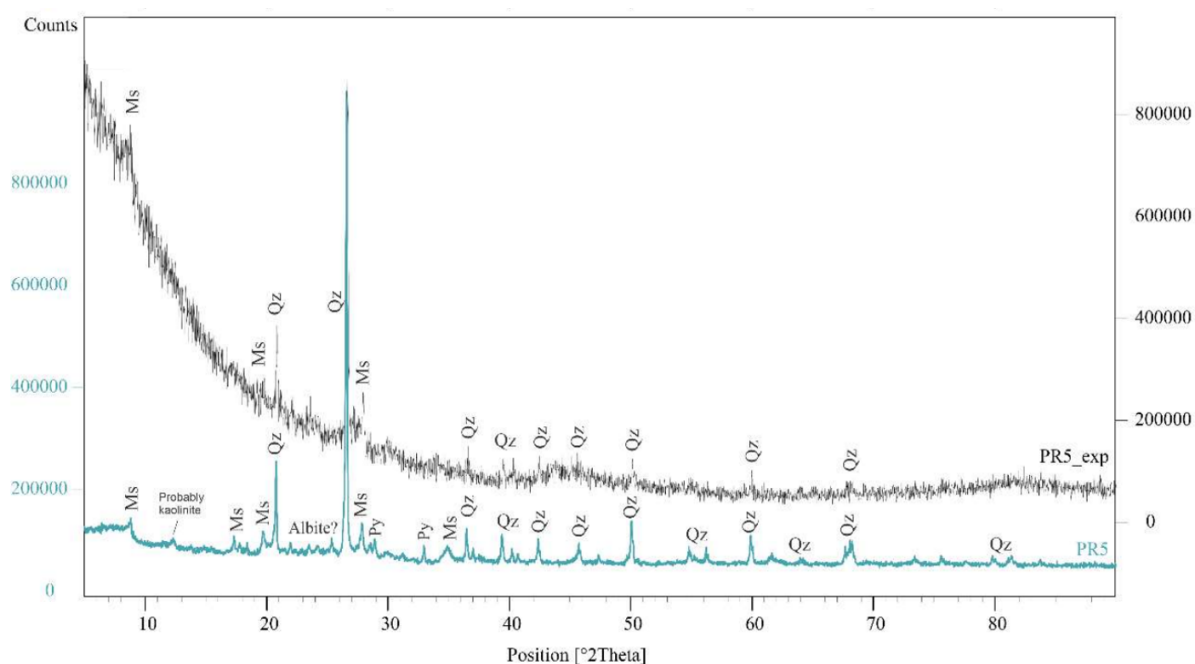


Figura 6: Espectros obtidos pela difração de raios X para a amostra original (PR5 - em azul) e para a amostra pós-experimento (PR5_exp - em preto).

O espectro pós experimento obtido é extremamente ruidoso, o que dificulta a individualização de picos menores e dos minerais que os representam. Tal deficiência analítica foi solucionada a partir das informações da microscopia eletrônica.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura

Antes da identificação dos minerais, é importante ressaltar que, tanto para a PR5-A quanto para a PR5-B, o experimento foi realizado com uma amostra de rocha em pó com tamanho de grão menor que 0,25 mm, portanto, não é esperado encontrar texturas diagenéticas preservadas. Além disso, os cristais de quartzo e dos feldspatos não terão sua

forma e tamanho originais encontrados na rocha, pois os mesmos foram cominuídos no processo de moagem.

Não foram observadas diferenças texturais ao longo da cápsula submetida ao experimento, sugerindo que a amostra não sofreu reação com o cristal de quartzo. Por se tratar de um pó de rocha, a amostra não possuía coesão e, mesmo após a realização da simulação de metamorfismo, sua estrutura apresentava fraturas e outros espaços vazios. Durante a sua montagem em resina epóxi, material rico em carbono, esse líquido percolou pela amostra e preencheu seus interstícios. Entretanto, esse ocorrido não foi prejudicial ao estudo, pois a identificação da fase orgânica foi feita quantitativamente pela análise de carbono total.

A partir da análise por MEV da amostra PR5-A, foi constatada a existência dos seguintes minerais: quartzo, albita, feldspato potássico, muscovita, sulfeto de ferro (provavelmente pirita, tal como identificado via DRX) e óxido de ferro (Fig. 7). A muscovita ocorre em menor quantidade, de forma esparsa e como cristais longos de hábito micáceo.

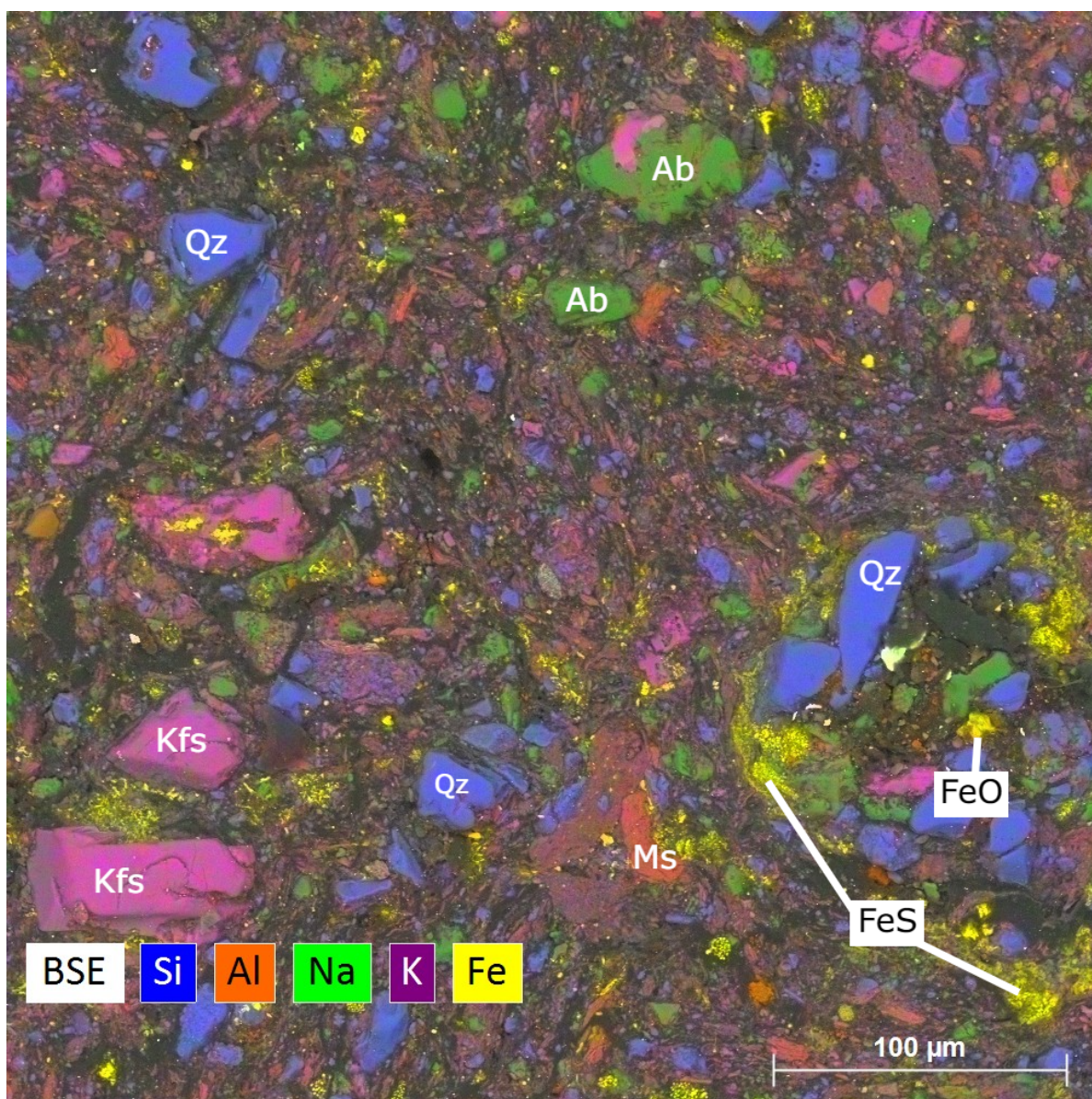


Figura 7: Mapa composicional obtido no MEV para a amostra PR5-A com indicação dos principais minerais encontrados. Qz = quartzo, Kfs = feldspato potássico, Ab = albita, Ms = muscovita, FeO = óxido de ferro, FeS = aglomerados de sulfeto de ferro, identificado como pirita.

A diferenciação entre os sulfetos de ferro e os óxidos de ferro foi feita por meio das análises de EDS (Fig. 8a). Ambas as fases puderam ser identificadas com clareza, mesmo com sinal misto com outras fases amostradas em decorrência da textura fina da amostra.

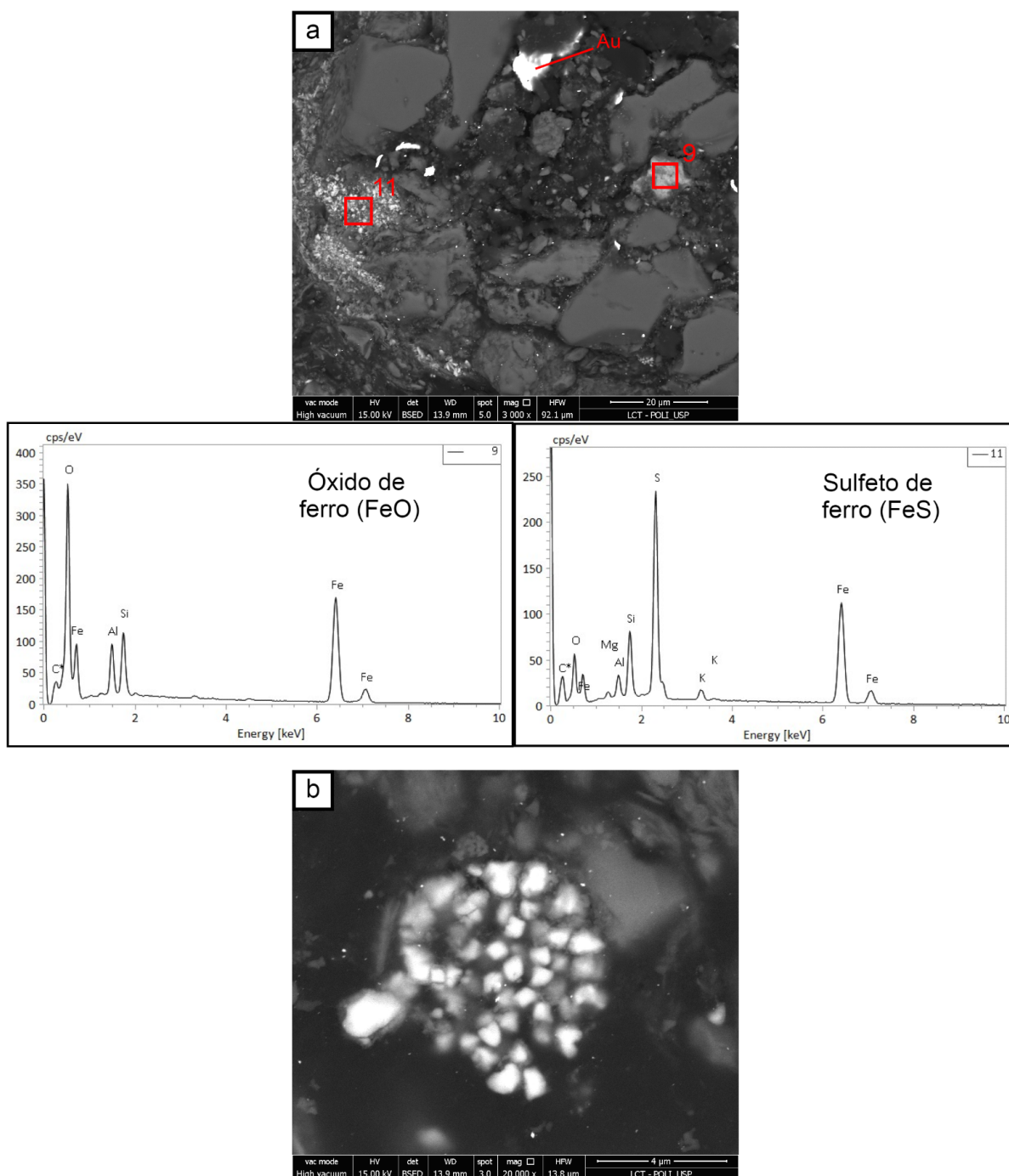


Figura 8: (a) Imagem BSE da amostra PR5-A com enfoque na ocorrência de sulfeto de ferro e óxido de ferro, com seus respectivos espectros. As marcações das análises EDS em quadrados vermelhos levam em conta um *spot* de 5 µm. Nota-se a presença de ouro proveniente da cápsula do experimento. (b) imagem BSE de pirita framboidal, textura cuja ocorrência foi verificada distribuída por toda a amostra PR5-A.

Os cristais de pirita ocorrem, em alguns casos, como aglomerados de dezenas a centenas de pequenos minerais. Essa morfologia é denominada pirita framboidal (Fig. 8b) e sua origem está associada à degradação da matéria orgânica por atividade bacteriana sob condições redutoras no ambiente deposicional dos sedimentos. São de ocorrência comum em folhelhos negros por seu alto teor de matéria orgânica, que está relacionado com a grande disponibilidade de ferro e enxofre no sistema (Sawlowicz, 1993).

Os feldspatos ocorrem principalmente como os membros das extremidades da série alcalina (Fig. 9). Em um lado, tem-se a albita pura ou quase pura, evidenciado pela ausência de Ca e K em sua composição na análise EDS. No outro, ocorre o feldspato dominado pelo potássio. Pelo baixo sinal do sódio, pode-se assumir que esse mineral é um microclínio ou um ortoclásio. No caso apresentado, ocorre o elemento bário como acessório.

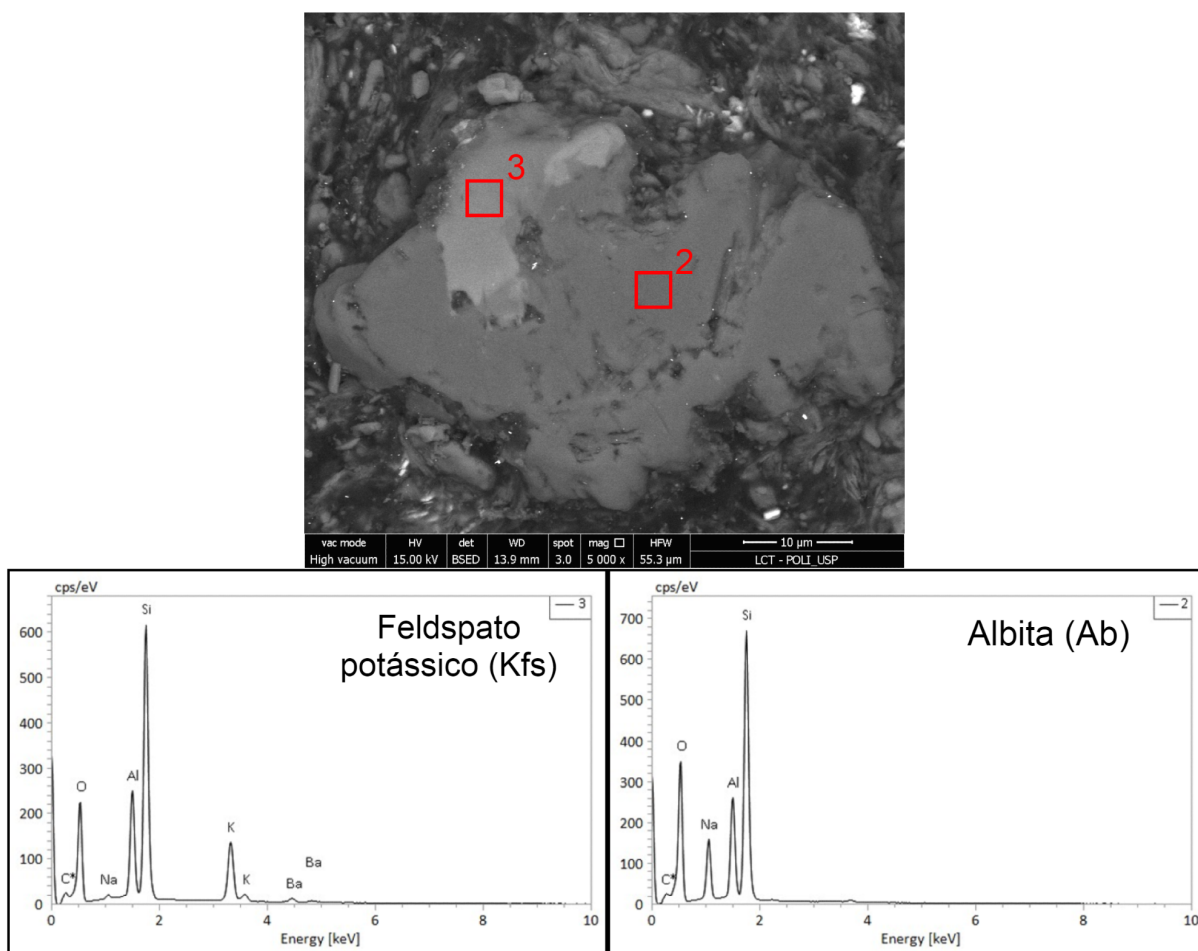


Figura 9: Imagem BSE da amostra PR5-A evidenciando feldspato potássico associado a albita, com seus respectivos espectros. As marcações das análises EDS em quadrados vermelhos levam em conta um *spot* de 3 µm.

A amostra apresenta também uma estrutura globular (400 µm x 250µm) com predominância dos elementos Fe (Fig. 10a) e S (Fig. 10b). Por conta de seu tamanho maior que a granulação do pó de amostra utilizado, provavelmente trata-se de um arranjo de minerais formado via blastese durante o experimento.

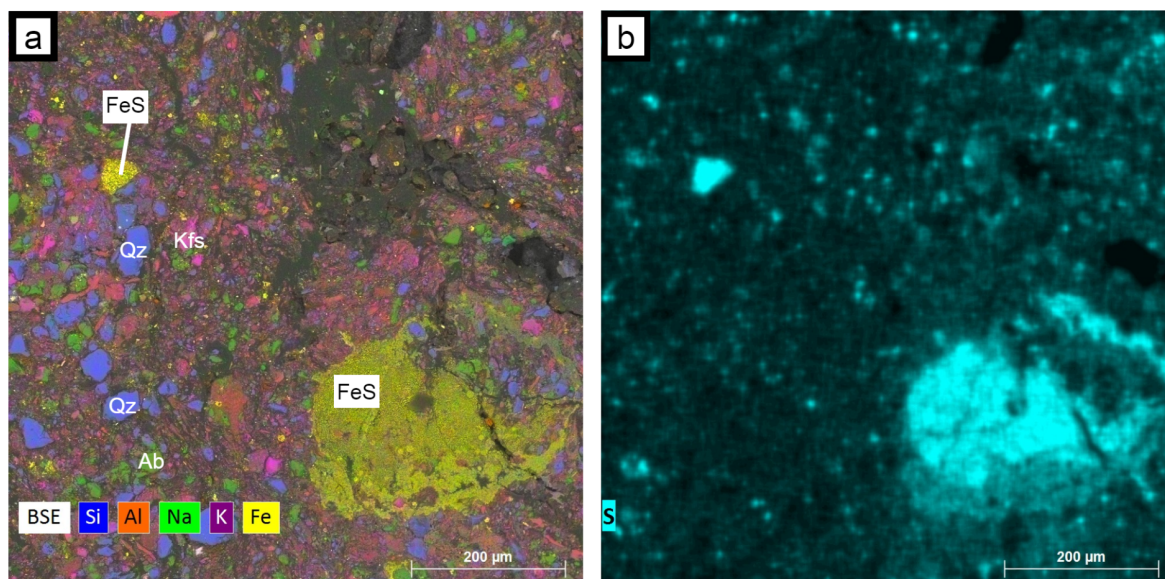


Figura 10: Mapa composicional obtido no MEV para a amostra PR5-A com a estrutura de interesse no canto inferior direito (a) e imagem monocromática correspondente à mesma área para o sinal do elemento enxofre (b). A maior intensidade da cor representa maior concentração de S. Qz = quartzo, Kfs = feldspato potássico, Ab = albita, FeS = aglomerados de sulfeto de ferro, identificado como pirita.

Na parte inferior desse glóbulo, ocorre um aglomerado de minerais com cristais de tamanho $< 5 \mu\text{m}$. Não foi possível a identificação dos mesmos com base na imagem de BSE, portanto, algumas inferências foram tomadas a partir do espectro para a área em vermelho (Fig. 11). O alto sinal para o oxigênio pode indicar a presença de óxidos de ferro e magnésio. Esses metais podem também estar associados ao enxofre na forma de sulfetos ou sulfatos. A ocorrência de Al e Si provavelmente representa a ocorrência de um ou mais aluminossilicatos com ferro e magnésio, como clorita, cloritoide ou cordierita.

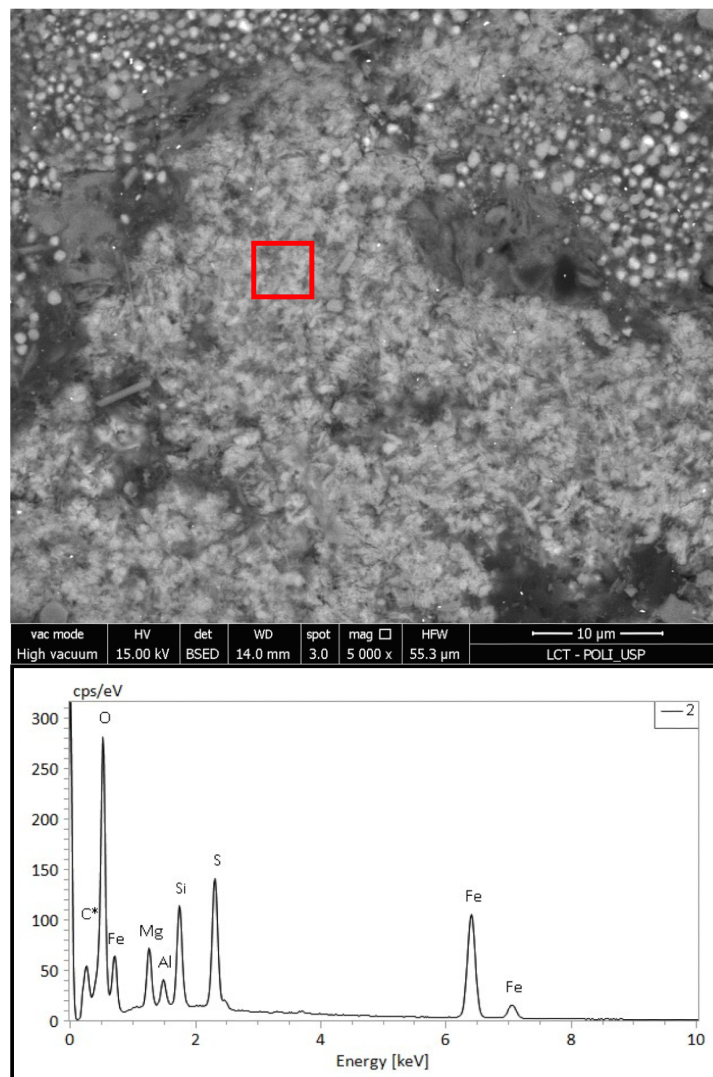


Figura 11: Imagem BSE para aglomerado de minerais diferentes e seu respectivo espectro para a amostra PR5-A. Possivelmente, trata-se de uma associação de sulfeto de ferro com um aluminossilicato de ferro e magnésio. A marcação da análise EDS em quadrado vermelho leva em conta um *spot* de 3 μm.

Em respeito à análise de MEV realizada para a amostra PR5-B, notaram-se diferenças na assembleia mineralógica em relação à outra. Tem-se, nesse resíduo, ausência de muscovita e presença de cordierita e um aluminossilicato. Não foram identificadas diferenças texturais ou mineralógicas entre as duas amostras, já que a presença de quartzo, albita, feldspato potássico e pirita foi verificada em ambas. O mapa composicional combinado para diferentes elementos (Fig. 12) possui sinais dos mesmos elementos e cores similares à Fig. 7.

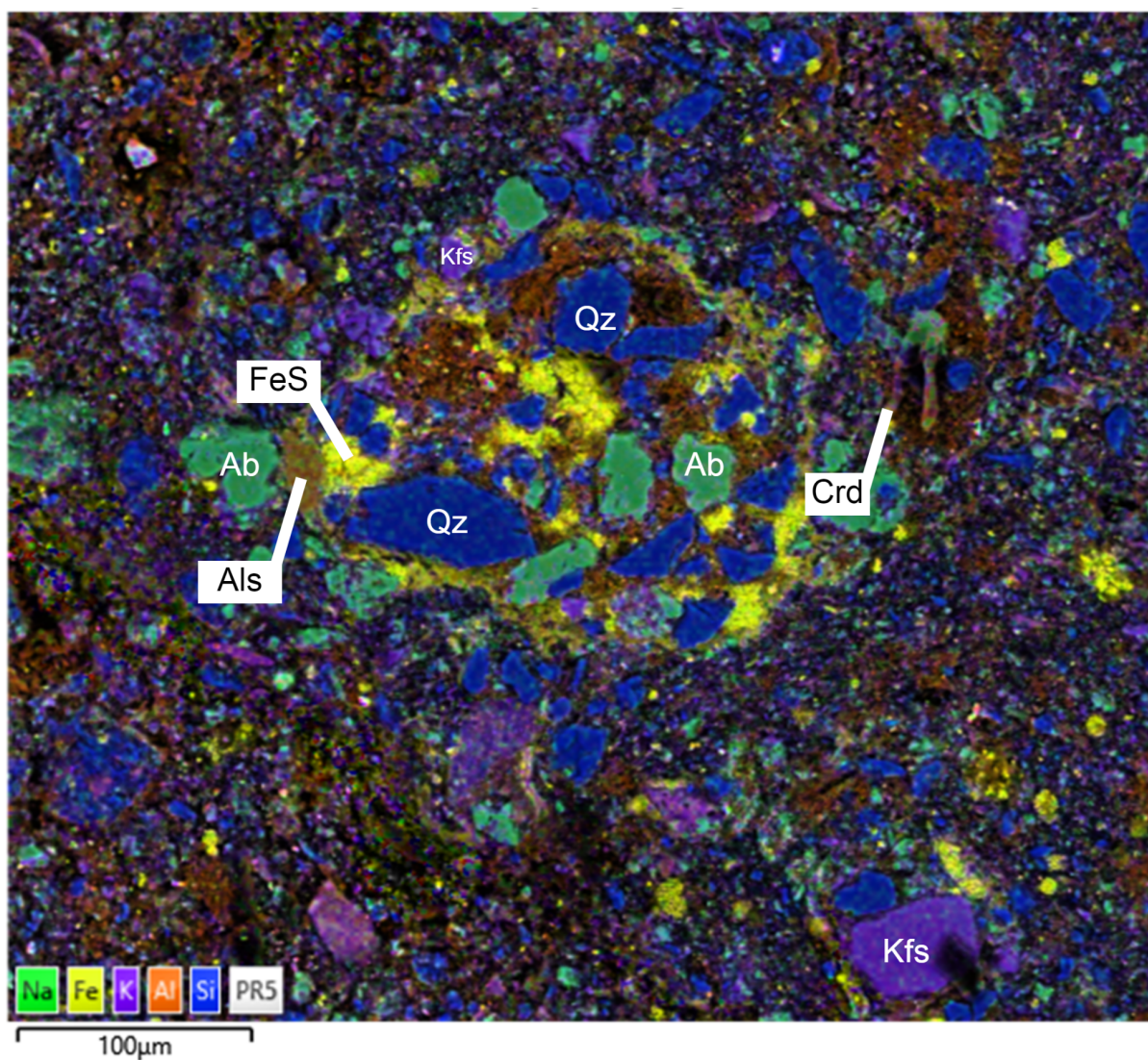


Figura 12: Mapa composicional obtido no MEV para a amostra PR5-B com indicação dos principais minerais encontrados na amostra. Qz = quartzo, Kfs = feldspato potássico, Ab = albita, Als = aluminossilicato, Crd = cordierita, FeS = aglomerados de sulfeto de ferro, identificados como pirita.

Para melhor visualização, o detalhe da área imageada na Fig. 12 com indicação dos pontos analisados está ilustrado na Fig. 13a. As análises qualitativas permitiram a identificação de aluminossilicato (Fig. 13b) e cordierita (Fig. 13c).

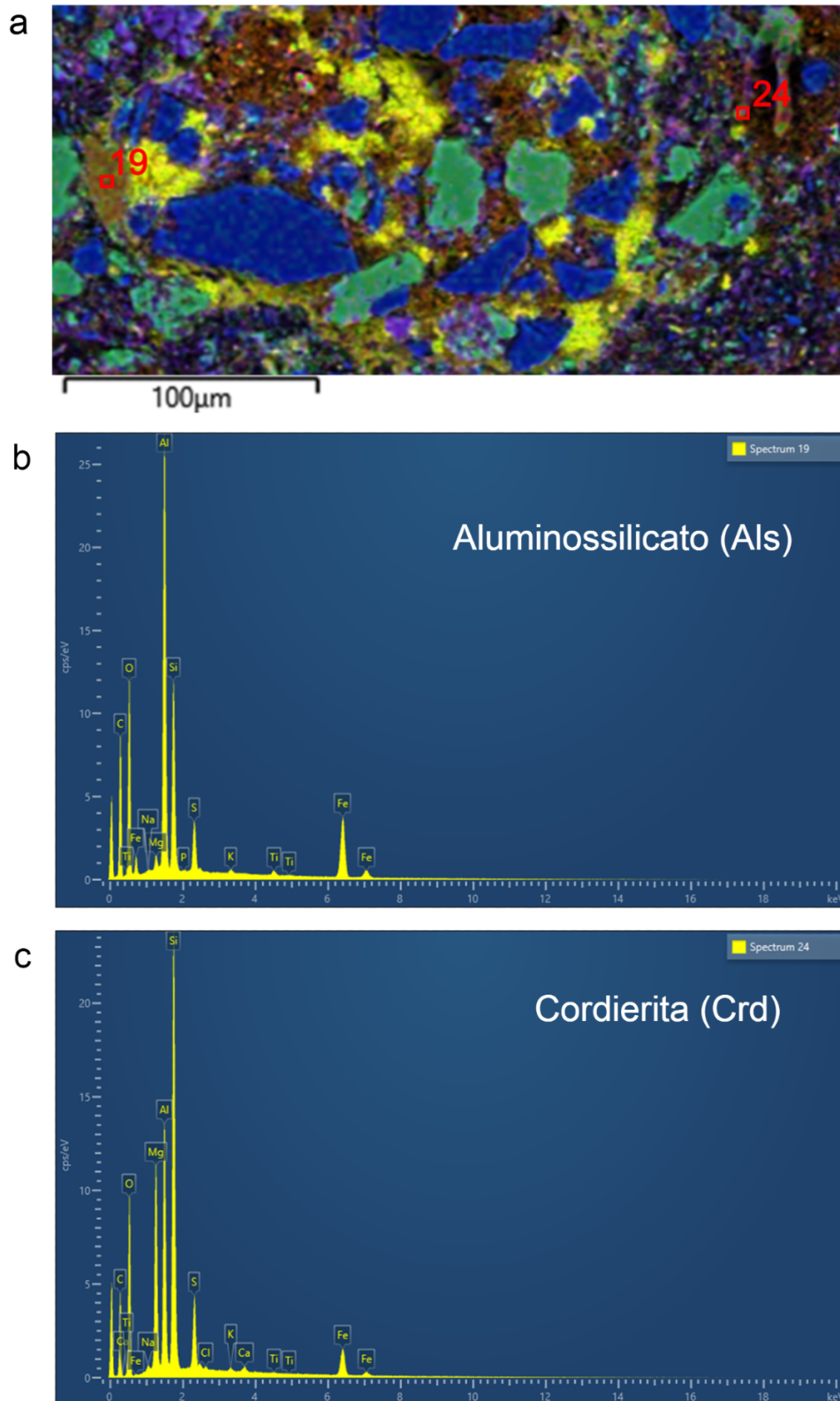


Figura 13: (a) detalhe do mapa composicional da Fig. 12, com foco na região central da imagem. Os pontos 19 e 24 correspondem à análise de EDS para aluminossilicato e cordierita, respectivamente. (b) espectro de análise EDS obtido para um aluminossilicato na amostra PR5-B. (c) espectro de análise EDS obtido para um mineral de cordierita na amostra PR5-B. A presença de sinais para os elementos S e Fe indica possivelmente a presença de pirita no entorno dos minerais de interesse.

5.4 Modelamento metamórfico

Os dados de geoquímica de rocha total obtidos previamente aos experimentos (Tabela 1) foram convertidos de porcentagem em peso de óxido para proporção molar de cada elemento e inseridos no programa Theriak-Domino (Tabela 2). O valor para o elemento enxofre foi retirado de Almeida et al. (2020). O valor de carbono foi calculado considerando todo o carbono orgânico como C livre, uma simplificação, já que nenhuma base de dados do programa apresentava matéria orgânica na composição.

Elemento	Valor (Proporção Molar)
Si	1,00
Ti	0,01
Al	0,26
Fe	0,09
Mg	0,04
Ca	0,01
Na	0,05
K	0,06
S	0,06
C	0,73

Tabela 2: correspondência dos elementos utilizados no modelo metamórfico com os respectivos valores inseridos no programa, expressos em proporção molar. A proporção molar é definida por: divide-se a % em peso pela massa molar do óxido e depois multiplica-se pelo número de cátions presentes em sua fórmula mínima.

O sistema foi considerado saturado em água, isto é, $a_{H_2O} = 1$, e o valor equivalente em proporção molar de H utilizado nas simulações foi estabelecido com base em diagramas binários de pressão constante, com a temperatura na abscissa e a quantidade de água na ordenada (Fig. 14). A estratégia tomada foi assumir o valor de H que melhor corresponde às assembleias minerais para a possível trajetória de metamorfismo até o pico atingido no experimento. No caso desse estudo, a pressão foi fixada em 1 kbar e a temperatura em 650°C, a qual a amostra foi submetida no experimento. A temperatura mínima do diagrama foi colocada em 300°C por conta da metaestabilidade das fases hidratadas de baixas temperaturas.

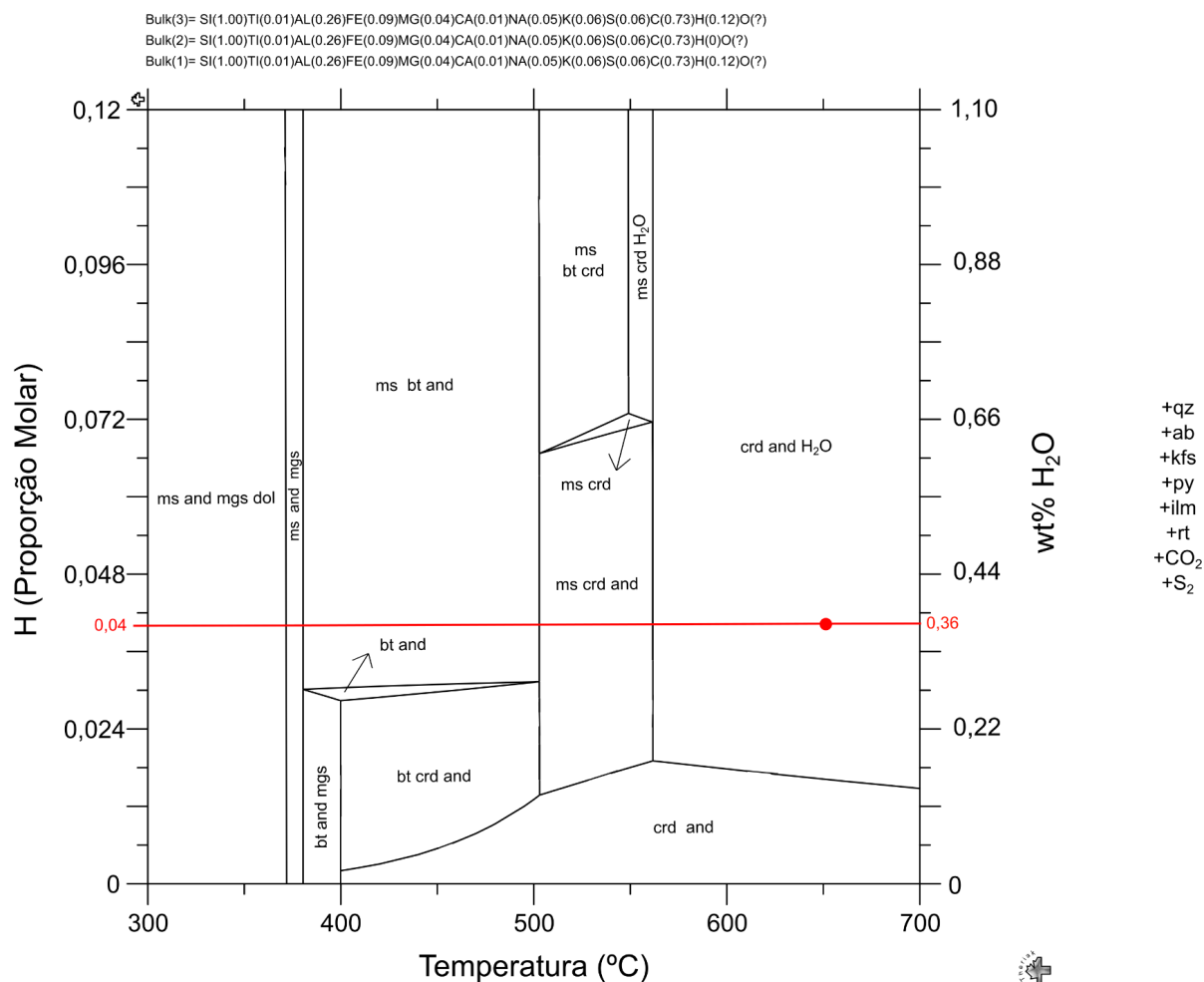


Fig. 14: diagrama da quantidade de água no sistema pela temperatura do mesmo, com a pressão fixada em 1 kbar. Apenas as fases que variam estão indicadas dentro dos respectivos campos; as fases em excesso são qz, ab, kfs, py, ilm, rt, CO₂ e S₂ (Abreviações segundo Warr, 2021). A reta vermelha indica a correspondência dos valores de H = 0,04 e de água = 0,36%. O ponto vermelho indica a temperatura máxima atingida no experimento, de 650°C. Os valores de *bulk* correspondem aos apresentados na Tabela 2.

A partir do método descrito, o valor obtido para H foi de 0,04, que representa o mínimo de água estrutural (aquela alojada na estrutura cristalina dos minerais hidratados) necessária para formar os minerais selecionados. O valor correspondente em % em peso foi calculado a partir da fórmula da proporção molar assumindo H₂O como o óxido. Valores diferentes para H resultam em diferentes assembleias finais e/ou trajetórias que divergem das assembleias observadas para a composição da amostra do estudo.

Com os valores para os elementos devidamente estabelecidos, pôde ser gerado um diagrama de equilíbrio de fases (Fig. 15). O diagrama emitido pelo programa foi simplificado devido à natureza das reações, que variam pouco conforme a pressão, sendo controladas principalmente pela mudança de temperatura.

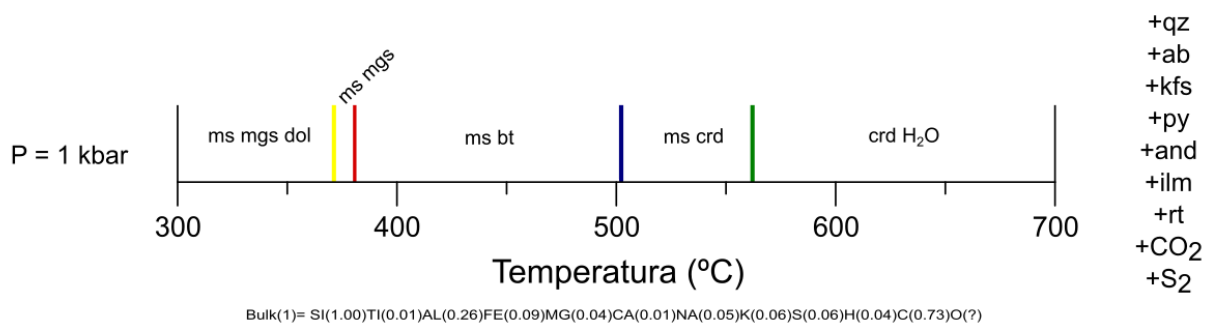


Figura 15: Diagrama simplificado de equilíbrio de fases obtido pelo Theriak-Domino. A pressão foi fixada em 1 kbar para melhor ilustrar a temperatura em que as reações ocorrem em tal condição. Apenas as fases que variam foram indicadas nos intervalos; as fases em excesso são qz, ab, kfs, py, and, ilm, rt, CO₂ e S₂ (Abreviações segundo Warr, 2021). As retas correspondentes às reações estão nas cores amarela, vermelha, azul e verde. Os valores de *bulk* correspondem aos apresentados na Tabela 2.

Para a pressão e temperatura do experimento, a assembleia mineral dada pelo modelo é: quartzo, albita, feldspato potássico, cordierita, ilmenita, andaluzita, pirita, rutilo, CO₂, H₂O e S₂. A presença de água livre no sistema condiz com a natureza mineralógica do folhelho, que contém argilominerais capazes de liberar H₂O durante a progressão do metamorfismo.

A diferenciação dos feldspatos das séries contínua e descontínua é obtida por meio da ferramenta Theriak, em que a assembleia para um ponto P×T definido é descrita com mais detalhes. Com isso, o modelo interpreta que os dois minerais desse grupo presentes na amostra são albita e feldspato potássico. Esse dado está em conformidade com as observações por MEV, em que foram identificados ambos os minerais.

Essa ferramenta também indica o volume desses minerais em porcentagem no total da rocha. Em maior quantidade (>10%) tem-se quartzo, albita, feldspato potássico e cordierita. Já em menores teores (<10%), ocorrem ilmenita, andaluzita, pirita e rutilo.

As reações apresentadas no diagrama (Fig. 15) foram identificadas com diferentes cores para serem descritas uma a uma, de forma simplificada, a fim de destacar as principais mudanças mineralógicas ocorridas na amostra durante o experimento. A amarela, de temperatura mais baixa, representa o consumo da dolomita associado à liberação de voláteis de carbono. Na reação vermelha, ocorre a descarbonatação da magnesita, que exala CO₂ e produz Mg para a formação de biotita. Em sequência, a azul indica que a biotita é logo consumida para a formação de cordierita. Por fim, em verde tem-se a reação da muscovita com quartzo em excesso para a formação de andaluzita, feldspato potássico e água (Spear, 1995).

5.5 Petrografia de inclusão fluida

Durante a etapa de petrografia dos discos de quartzo do experimento, foi constatado a ausência de feições típicas na identificação de inclusões fluidas, porém diversas feições similares, inclusive com fases diferentes e até sólidos inclusos, foram identificadas e aqui serão consideradas e descritas (Fig. 16).

As inclusões são de dois tipos: (1) inclusões monofásicas que se separam em translúcidas/transparentes e escurecidas/pretas; (2) inclusões com 2 ou mais fases. Possuem tamanhos que variam de 5 a >100 μm , onde as inclusões transparentes são majoritariamente maiores que as escurecidas. Suas formas variam de arredondadas a irregulares. As inclusões escuras aparentam estar associadas a feições de fraturamento, enquanto as transparentes ocorrem de forma isolada. Apenas as inclusões transparentes apresentam o que parece um sólido precipitado com uma textura paralela particular.

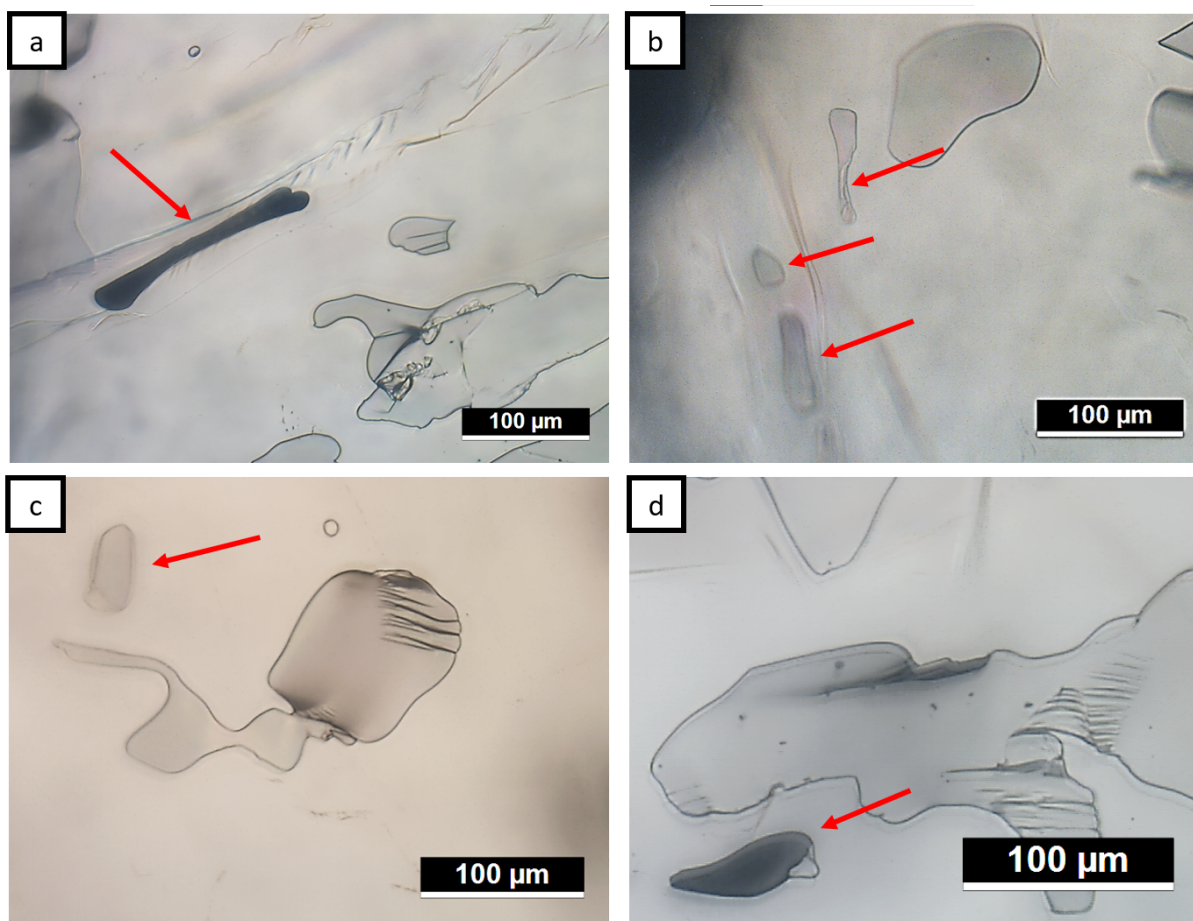


Figura 16: fotomicrografias de inclusões fluidas sintéticas presentes em quartzo. (a) Destaque para inclusão alongada, escura e associada a uma fratura recrystalizada. (b) Inclusões de forma arredondada a alongada, transparentes, com ocorrência de mais de uma fase em uma delas. (c) Presença de inclusão arredondada e transparente com mais de uma fase. (d) Enfoque para uma inclusão arredondada, com uma fase escura e uma fase transparente.

5.6 Espectroscopia Raman

Todos os espectros coletados em feições similares a inclusões de fluido apresentam perfis de Raman semelhantes. Desse modo, as feições comuns serão discutidas em conjunto e as exceções serão destacadas caso a caso. A Fig. 17 traz um espectro característico da inclusão Qtz1_4_6, considerada representativa da maioria das inclusões. As feições diagnósticas são:

- O pico do quartzo hospedeiro é proeminente em 465 cm^{-1} , com picos menores também identificados em $126,6$, $204,4$ e $354,2\text{ cm}^{-1}$;
- A presença de matéria orgânica é confirmada pela existência de picos diversos na primeira região (entre 1000 e 1800 cm^{-1}) e na região entre 2800 e 3100 cm^{-1} ;

Os picos deconvoluídos na região dos compostos de carbono do tipo C-C estão destacados na Figura 17b e listados na Tabela 3, que traz também os picos retirados da literatura para as bandas de C mais proeminentes. Destaca-se o pico identificado no *shift* de 1380 cm^{-1} , que corresponde à banda D5, cuja presença tem significado controverso, mas pode ser considerado resíduo orgânico preservado em camadas de filossilicatos (Romero-Sarmiento et al., 2014).

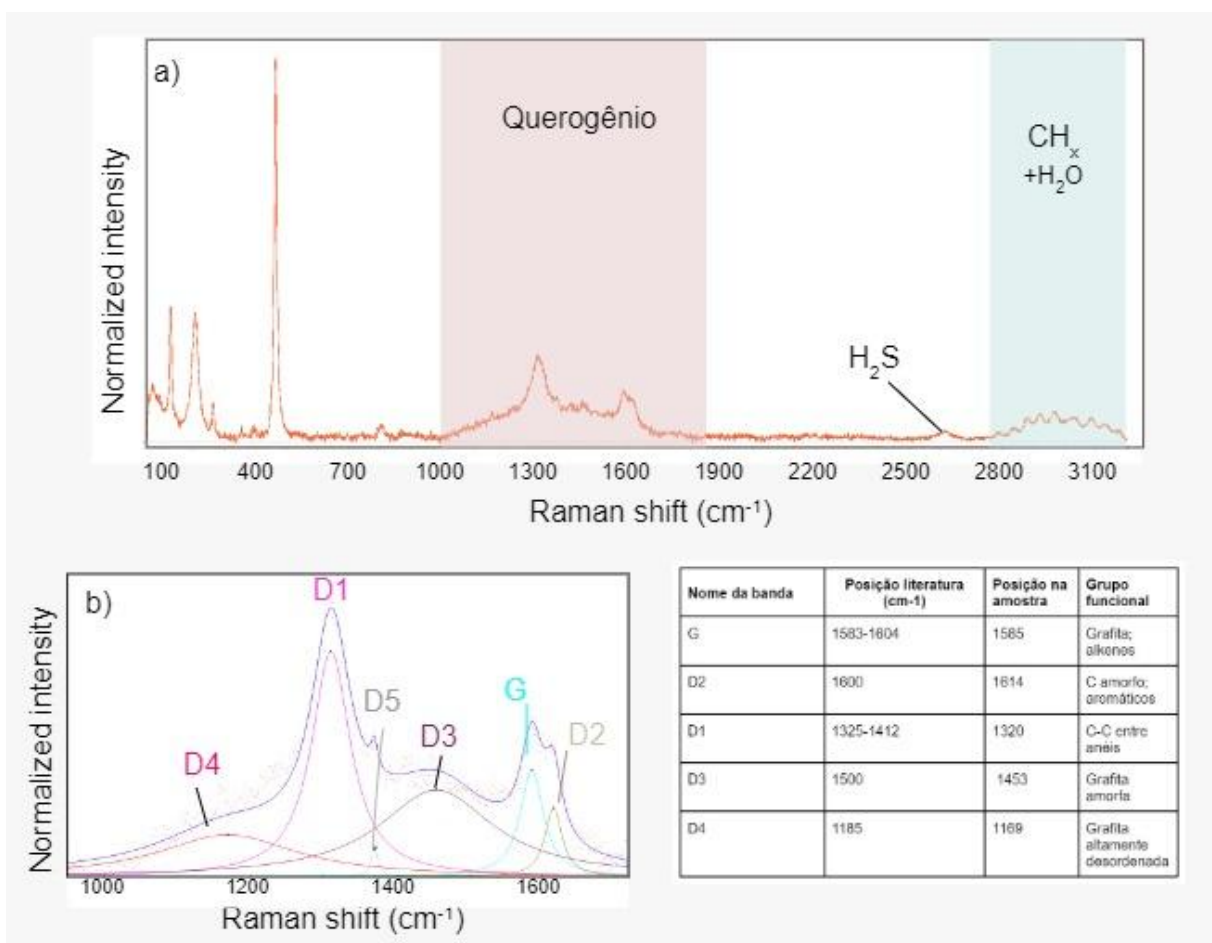


Fig. 17: Resultados de espectrometria Raman para inclusão representativa da maioria dos espectros obtidos. a) Espectro da inclusão Qtz1_4_6 mostrando picos do quartzo hospedeiro à esquerda. Região de matéria orgânica destacada em rosa e verde. Discreto pico na região de 2600 cm^{-1} interpretado como indicativo da presença de H_2S ; b) zoom para a porção em rosa do diagrama mostrado em a) destacando as diferentes bandas de C orgânico. A posição central das bandas é destacada na Tabela 3, ao lado, que traz também os dados de literatura.

A maior intensidade da banda D1 em comparação com a banda G pode ser explicada em parte pela utilização de laser com maior comprimento de onda (785 nm) e por um nível de ordenamento estrutural muito baixo, decorrente das altas temperaturas dos experimentos, que podem ter levado à vitrificação do carbono;

Os múltiplos picos na região entre 2800 e 3200 cm^{-1} correspondem à água com diferentes compostos alifáticos do tipo CH_x , tais como metano. A presença do último se dá provavelmente na forma vapor dada a observação do pico em 2920 cm^{-1} (pico da literatura em 2916 cm^{-1} ; Chen et al., 2017). A presença de compostos com radical metil (CH^3), é sugerida pelo aspecto ondulado da região de alto *shift*, que é marcadamente similar aos espectros apresentados por Adam et al. (2019) para substâncias desse tipo.

Picos de intensidade discreta em 2610 cm^{-1} são próximos do observado para H_2S em inclusões fluidas ($\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$; Jiang et al., 2017), observado também na inclusão Qtz1_4_6 (Fig 17a). Alternativamente, o sinal poderia se referir a nanocristais de grafita (banda 2D) ou a monóxido de C, mas em face ao caráter ruidoso nessa região, é difícil afirmar assertivamente.

Uma das inclusões fluidas analisadas (Qtz1_1_4) resultou em espectro bastante distinto dos demais, com picos menos pronunciados na região de compostos de carbono que, apesar de presentes, perdem importância para compostos mistos, contendo C, S, N e H. O *software* “KnowItAll” foi empregado para este espectro e os resultados mostram que a maior parte do mesmo (região entre 1000 e 1600 cm^{-1}) corresponde a compostos aromáticos e grafita (Fig 18a). O espectro tem ainda, picos bem definidos em 890, 1066, 1029, 1300, 1440, e 1465 cm^{-1} que se sobrepõem perfeitamente aos picos de sal de ácido carboxílico com magnésio (*magnesium stearate*) (Wang et al, 2021).

Picos discretos em 1272 e 1388 cm^{-1} sugerem a presença de CO_2 , mas a interpretação é incerta dada o caráter ruidoso do sinal na região (Fig 18b). Entretanto, é comum a coexistência de ácidos carboxílicos e CO_2 , já que a oxidação do primeiro leva à liberação do segundo (Seewald, 2001).

Alguns espectros possuem picos na região entre 800 e 850 cm^{-1} que podem ser indicativos da presença de cristais de S precipitados, o que reforça a interpretação do pico em 2600 cm^{-1} como indicativo da presença de H_2S (Hurai et al, 2019).

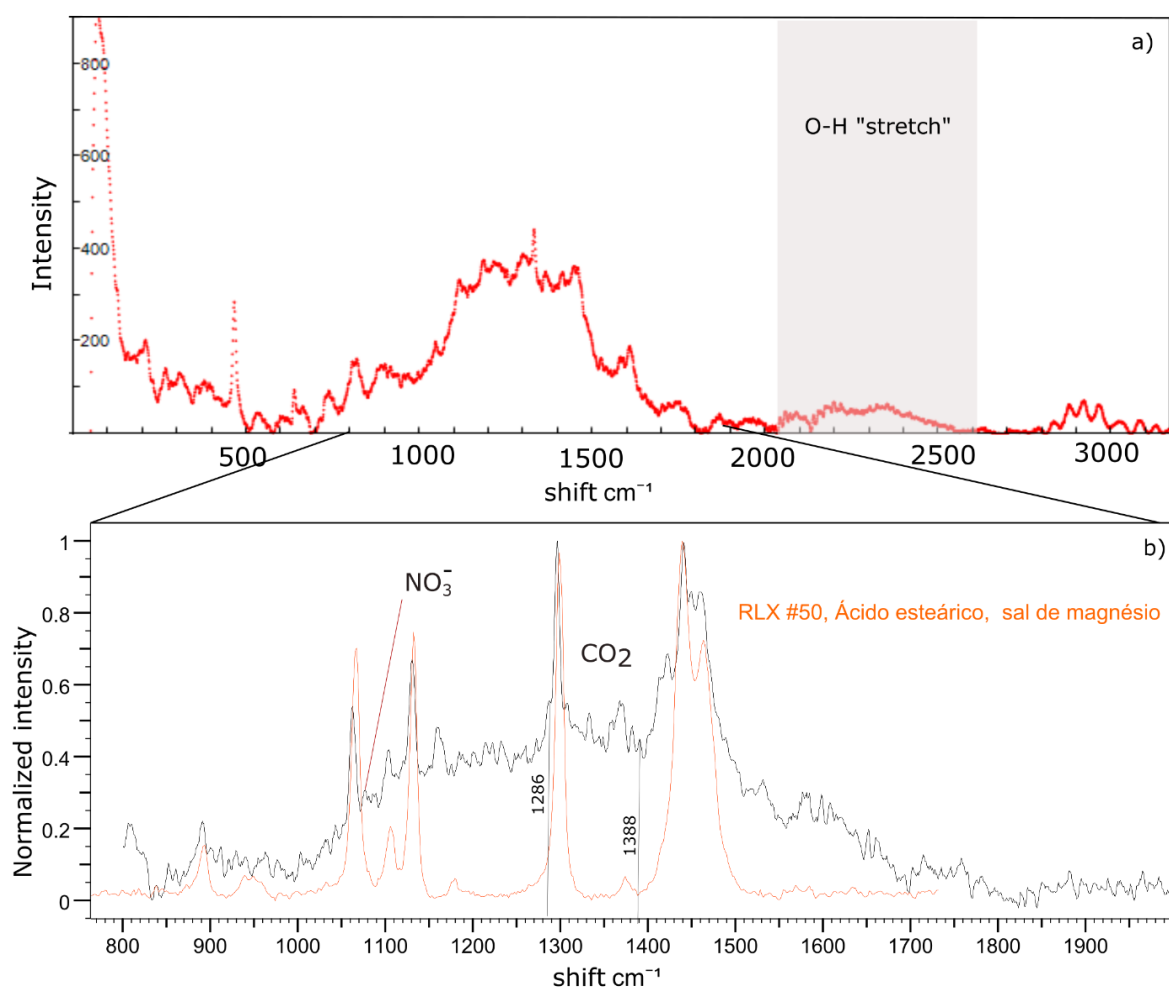


Fig. 18: Resultados de espectrometria Raman para a inclusão Qtz1_1_4, em (a) espectro total com destaque para a região de O-H “stretch” e (b) zoom de detalhe para a região entre 800 e 1900 cm^{-1} , mostrando a coexistência do ácido carboxílico com CO_2 .

6. DISCUSSÕES

6.1 Definição da mineralogia inicial da amostra

A maior adversidade presente no estudo em questão é a ausência da composição mineralógica definida para a amostra de folhelho não-metamorfizado, uma vez que foi aproveitado material já pulverizado do acervo do IGc-USP. Os métodos ópticos aplicados para o reconhecimento desta associação trouxeram resultados incertos. Pelo DRX, foi possível identificar os minerais: quartzo, muscovita, pirita, albita e caulinita. Os resultados do modelamento termodinâmico não possibilitaram a obtenção da assembleia mineral para temperaturas abaixo de 300°C , muito provavelmente por conta da metaestabilidade das fases metamórficas de baixíssimo grau.

Informações adicionais acerca da mineralogia original dos folhelhos da formação Irati foram obtidas em literatura. Costa (2015) reporta, além dos minerais encontrados para a

amostra PR5, a ocorrência de matéria orgânica e feldspato potássico como constituintes detríticos, e esmectita, illita e clorita como constituintes diagenéticos. Tais informações foram utilizadas em conjunto com os resultados de DRX, de modo que a composição inicial da amostra PR5 contenha, além dos minerais já mencionados, feldspato potássico e outros filossilicatos além da caulinita, com traços de barita, dolomita e siderita (Costa, 2015). Os resultados do modelo confirmam a existência de fases carbonáticas, mas não de sulfatos.

6.2 Assembleia mineral: comparação entre o observado e o modelado

A assembleia mineral obtida pelo modelo para as condições de metamorfismo do experimento condiz quase totalmente com os minerais observados pela análise de microscopia eletrônica da amostra PR5-B. Em ambos os casos, atesta-se a ausência de filossilicatos, como muscovita e caulinita, que haviam sido observados na amostra não metamorfizada. O consumo desses minerais está provavelmente relacionado com reações de desidratação e com a formação de cordierita e de aluminossilicato. É importante ressaltar que a química de rocha total apresenta excesso de titânio, não comportado pela ilmenita. Portanto, o programa expressa a ocorrência de rutilo, interpretado como de origem detrítica, pois não é esperado nas condições experimentais.

A amostra PR5-A, entretanto, ainda apresentou muscovita após o experimento. Possivelmente, essa discrepância entre os dois resíduos analisados provém de alguma limitação dos equipamentos ou falha ocorrida durante o primeiro teste. Um cenário provável é o vazamento de voláteis da cápsula durante a realização do experimento, que reflete em um desequilíbrio do sistema nela presente. Com isso, as reações não ocorrem da maneira esperada para a pressão e temperatura aplicadas. Além disso, para os dois experimentos, a duração pode ser muito curta para a cinética de algumas reações, portanto, diferenças entre o modelo e as amostras são naturalmente esperadas.

Ao comparar a mineralogia adotada para a amostra inicial com a assembleia de mais baixa temperatura obtida, nota-se a ausência de caulinita, esmectita, illita e clorita no modelo. Ao invés disso, o programa interpreta a ocorrência de magnesita, um mineral não discutido anteriormente. Nesse caso, essa diferença ocorre pois as reações de baixa temperatura tem produtos metaestáveis e não são pervasivas, o que faz com que a incerteza associada a uma assembleia seja maior para temperaturas menores.

Sabe-se que há transformações que ocorrem logo na diagênese, e estas possuem relevância para o metamorfismo de um pelito. Uma delas é a transformação de esmectita em illita, que libera água. Entretanto, essa reação depende de água já existente na rocha, sendo que, quanto menos, mais lenta a taxa de ilitização. No caso de folhelhos negros, a ocorrência de hidrocarbonetos fluidos pode inibir a presença de água nos poros. Por conta

disso, não se pode afirmar com certeza que essa reação ocorreu de forma substancial (Whitney, 1990).

Ainda segundo o modelo, quase todo o carbono presente na rocha foi convertido em CO₂. Isso ocorreu devido a uma limitação da base de dados, que é incapaz de interpretar a matéria orgânica como fase sólida distinta. O programa apenas evidenciou que uma pequena quantidade do carbono estaria associado aos minerais magnesita e dolomita, que são totalmente consumidos por reações em temperaturas abaixo de 400°C.

Visto que o magma de composição basáltica atinge temperaturas de até 1250°C (Green et al., 2001), acredita-se que parte dos sedimentos pode ter sido aquecida até esse ponto durante o evento magmático da PMPE. Referente às reações para essas maiores temperaturas, foi possível identificar que a rocha começa a fundir-se entre 700 e 750°C. Não foram identificados diferentes voláteis liberados em reações até a temperatura de 1250°C. Destaca-se, porém, a progressiva oxidação da pirita até seu consumo completo entre 950 e 1000°C. Possivelmente, essa reação é a responsável pela presença de gás de enxofre (S₂) no sistema modelado (Hu et al., 2006).

6.3 Voláteis remobilizados durante o experimento e implicações

Os espectros Raman obtidos permitem a identificação da banda de maior ordenamento estrutural (banda G) com *shift* característico de resíduo orgânico (~1600 cm⁻¹; Lünsdorf, 2016). A proeminência da banda D1 em comparação com a anterior sugere alta desordem do carbono, com indicação da formação de carbono vítreo e grafita nas condições experimentadas. O deslocamento da banda D1 para regiões algo mais baixas, em comparação com dados da literatura, se deve ao comprimento de onda do laser, já que os picos observados coincidem para estudos realizados em condições analíticas similares às aqui empregadas (e.g. 1310-1320; Jubb et al, 2018).

As bandas D1 e G são aqui interpretadas como provenientes de resíduo orgânico, cuja integridade é confirmada pela razão H/C calculada em torno de 0,7 para todas as amostras com banda D5 visível (Ferralis et al., 2016).

Dados de literatura indicam valores de HI entre 319 e 924 mg HC/g TOC para os folhelhos da Formação Irati. A presença de sulfetos, a liberação de metano e potencialmente H₂S detectado durante os experimentos, sugerem ambiente anóxico e, conseqüentemente, de baixo OI (*oxygen index* - índice de oxigênio), o que é confirmado por valores de literatura variáveis entre 0 e 50 mg CO₂/g TOC (Martins et al., 2023).

Os valores de H/C, quando observados no diagrama de van Krevelen, revelam o potencial para liberação de gás e CO₂ da amostra original submetida a altas temperaturas (Fig 19).

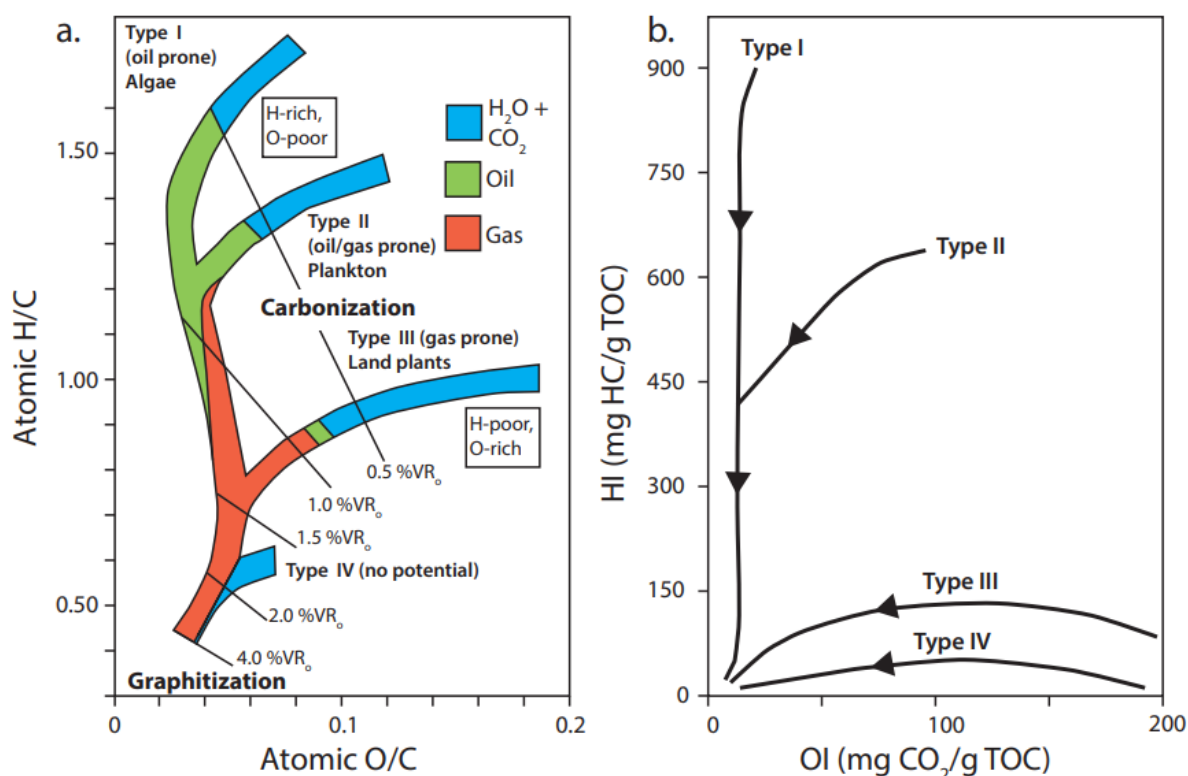


Fig 19: diagramas de van Krevelen e van Krevelen modificado, mostrando a trajetória de evolução térmica da matéria orgânica Tipo I, II, III e IV. (a) Diagrama de van Krevelen de H/C atômico por O/C atômico, sobreposto com zonas de reflectância de vitrinite e o principal produto produzido a partir dos tipos de querogênio, sendo H₂O e CO₂ para as regiões azuis, óleo para as verdes e gás para as vermelhas. (b) Diagrama de van Krevelen modificado usando o índice de hidrogênio (HI) e o índice de oxigênio (OI) da pirólise Rock-Eval de acordo com o tipo de querogênio. Retirado de Henry (2019).

As inclusões fluidas límpidas mostraram maior potencial para liberação de CO₂ e sais ácidos carboxílicos dissolvidos, estes formados por oxidação de alcanos (Seewald, 2001).

Em contrapartida ao experimento, diagramas pseudo-Krevelen de dados da literatura implicam em classificação do querogênio como de tipo I de baixa maturidade (Martins et al, 2023), o que confirma as conclusões de maior propensão à liberação de CO₂ e formação de depósitos de óleo, não de gás, para a Fm. Irati.

Essa asserção pode ser ilustrada a partir de um diagrama de HI pela temperatura máxima de pirólise (Fig. 20), que indica as altas temperaturas necessárias para a formação de gás. Esse gráfico contém dados de folhelhos da Formação Irati obtidos por Rocha (2021), que também confirmam a ocorrência de matéria orgânica de tipo I ou II de baixa maturidade.

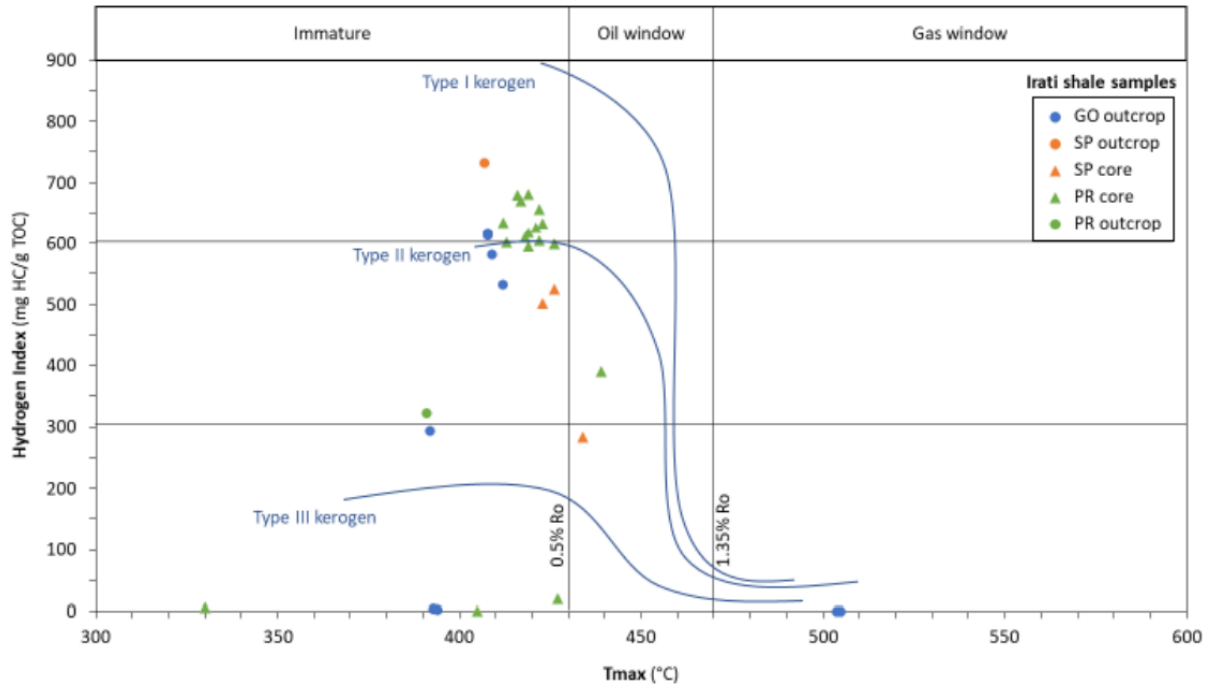


Figura 20: diagrama do índice de hidrogênio (HI) pela temperatura máxima de pirólise (Tmax) e sua equivalência na refletância de vitrinita (Ro), com base na tipagem do querogênio para indicar a maturidade da rocha fonte das amostras de folhelhos negros da Formação Irati. Observa-se que a maior concentração de amostras está entre querogênios de tipo I ou II e são termicamente imaturas. Retirado de Rocha (2021).

6.4 Cálculos para a massa de C liberado e pertinências

Após o experimento de simulação do metamorfismo, foi observada uma redução no carbono orgânico total de 8,80 para 7,69%. Essa redução sugere que a temperatura e pressão aplicadas sobre a amostra foram suficientes para a perda de ~1,11% (de sua massa total) em carbono via pirólise. A pirólise, ou craqueamento, é um processo de decomposição térmica da matéria orgânica em que hidrocarbonetos de cadeias longas são quebrados, resultando em outros de cadeias menores e produtos voláteis como H₂O, CO₂ e H₂ (Demirbas & Arin, 2002).

Com as informações acima, é possível elaborar um cálculo da estimativa da massa de voláteis portadores de C termicamente liberados, sendo uma primeira e simplificada aproximação. A partir do volume dessa formação, da densidade de suas rochas, da sua proporção termicamente afetada pelo magmatismo e da efetividade de desgaseificação, pode-se obter um valor dessa massa de voláteis. A equação desenvolvida é apresentada a seguir:

$$M_C = A_s * f * w_s * \rho_s * \Delta_C$$

$$\Delta_C = (C\%_{pre-exp} - C\%_{post-exp})/100$$

Onde:

M_C: Massa máxima de C liberado na forma de voláteis (kg)

A_s : Área da Formação Irati (m^2)
 f : Proporção da área afetada por magmatismo
 w_s : Espessura média da Fm. Irati (m)
 ρ_s : Densidade da Fm. Irati (kg/m^3)
 Δ_c : Efetividade de C liberado baseada no experimento

A área aproximada da Formação Irati é de 1 milhão de km^2 e sua espessura média é de 30 m (Hachiro, 1997). A densidade média de um folhelho é de aproximadamente $2,4 g/cm^3$ (Anikoh & Olaleye, 2013) e a proporção da Fm. Irati termicamente afetada pelo magmatismo é de 70% (Petri & Fúlfaro, 1983). A efetividade da liberação de voláteis foi calculada com os dados de carbono orgânico total desse projeto, a partir da diferença entre os C% das amostras pré e pós-experimento, resultando em 1,11%.

Com isso, o valor calculado para a massa de carbono liberado da Fm. Irati durante sua interação com o magmatismo da PMPE é de 559 Gt. Esse número representa uma estimativa bruta, pois há incertezas em relação às dimensões da formação e, consequentemente, da sua parte afetada por magmatismo. Além disso, a efetividade calculada pode não ser representativa da maioria das rochas, pois não se tem informações detalhadas sobre o parcelamento do volume de rocha de acordo com a temperatura máxima atingida no metamorfismo de contato.

Após obter uma estimativa a partir dos dados experimentais, foi considerado realizar um outro cálculo, desta vez com dados de literatura e de forma que representasse uma quantidade para um gás específico, nesse caso, o metano. Segundo Aarnes et al. (2011), a produção de CH_4 durante o metamorfismo de contato ($kg CH_4/m^3$ rocha) é dada pela equação $Q_{CH_4} = Q_t \times \tau \times M_f \times \rho_{hr}$, em que Q_t é o teor de hidrocarbonetos na rocha ($g HC/kg COT/1000$), τ é o valor em kg de carbono orgânico por kg de rocha ($wt.\% COT/100$), M_f é o fator de conversão de C para CH_4 ($u_{CH_4}/u_C = 16,032/12,01 = 1,34$) e ρ_{hr} é a densidade da rocha hospedeira expressa em kg/m^3 .

Aplica-se, então, os seguintes valores: $Q_t = 0,519 g HC/kg COT/1000$ (para uma rocha com COT similar ao da amostra PR5; Martins et al., 2023), $\tau = 0,088 wt.\% COT/100$, $M_f = 1,34$ e $\rho_{hr} = 2400 kg/m^3$. O valor obtido é de $146,88 kg CH_4 / m^3$ rocha, ou seja, para todo o volume considerado termicamente afetado da Formação Irati, tem-se uma liberação potencial de 3080 Gt de CH_4 , ou 2300 Gt de C equivalente. Esse valor é maior que o do primeiro cálculo pois considera que todo o conteúdo de hidrocarbonetos da rocha é volatilizado, sendo então, um limite superior. Entretanto, é baixo quando comparado com o potencial calculado para a Bacia do Karoo, África do Sul, que varia de 2700 a 16.200 Gt CH_4 para um COT entre 1 e 6% (Aarnes et al., 2010).

Em contrapartida com essa potencial exalação de voláteis, Araújo et al. (2000) demonstra que as regiões da Formação Irati com folhelhos de maior teor de carbono

orgânico (região leste da bacia) não coincidem com as áreas de maior efeito térmico promovido pelas intrusões magmáticas (região central da bacia). Essa postulação é corroborada por dados de reflectância de vitrinita reportados pelos autores e também por Martins et al. (2023), que verificaram, além de baixos valores de reflectância de vitrinita (%Ro), altos teores de hidrocarbonetos livres (S_1) para as mesmas áreas. Isso tudo indica, portanto, que as rochas com grande ocorrência de matéria orgânica são imaturas para a geração de CH_4 termogênico. Com isso, o valor obtido para o metano liberado é, muito provavelmente, não representativo da realidade da interação térmica sofrida pela Fm. Irati.

7. CONCLUSÕES

As análises por DRX, MEV, COT e o modelamento metamórfico mostram que a composição inicial da amostra passou por transformações que diminuíram seu conteúdo de carbono orgânico e alteraram sua mineralogia. Esses minerais, ao serem submetidos a condições de metamorfismo de baixa pressão e moderada temperatura, sofreram reações liberadoras de voláteis. A água originada da desidratação dos filossilicatos, o enxofre exalado na oxidação da pirita e os compostos de carbono produzidos pela maturação da matéria orgânica foram remobilizados e capturados por inclusões fluidas.

A presença de grafita, matéria orgânica vitrificada, hidrocarbonetos, ácido carboxílico, H_2O , CH_4 , H_2S e CO_2 nas inclusões fluidas reflete que a temperatura do experimento ($650^\circ C$) foi capaz de maturar a matéria orgânica. Porém, a sua natureza indica que, mesmo termicamente maturada, uma hipotética exalação promovida em toda a extensão da Fm. Irati provavelmente não seria expressiva o suficiente para promover alterações climáticas e crises bióticas de larga escala.

Essa suposição é suportada pela literatura, que mostra que o tipo de matéria orgânica presente no folhelho da Formação Irati, mesmo quando maturada, tem óleo como principal produto, e não gás. Além disso, grande parte dessas rochas não foram termicamente afetadas de maneira significativa, especialmente as regiões com maior teor de carbono orgânico.

Os cálculos apresentados sugerem uma potencial exalação entre 559 e 2300 Gt, inseridos como estimativas baseadas em diferentes maneiras que tal determinação é exposta na literatura. Vale ressaltar que as aproximações são simplificadas e há falta em considerar diferentes variáveis. Isso se deve à complexa natureza do assunto e não invalida o valor científico dessas suposições.

Há ainda um longo caminho para a significativa compreensão da PMPE e seus efeitos na devolatilização de folhelhos negros e outras rochas da Formação Irati e até mesmo da Bacia do Paraná como um todo. Consequentemente, a conexão exata desses voláteis com os eventos climáticos e suas consequências na biosfera ainda está para ser

elucidada. Deve-se considerar, em detalhe, as informações sobre as dimensões das unidades, suas composições e os efeitos do metamorfismo de contato. Entretanto, esses tópicos envolvem dados pouco triviais, como: o volume e configuração original das formações durante o evento magmático, as temperaturas atingidas pelas rochas encaixantes e as dimensões das auréolas de contato, as diferentes efetividades na maturação dos tipos de matéria orgânica e na liberação de voláteis, a interação dos gases com a atmosfera e vários outros pontos. A elaboração de um modelo tridimensional da Bacia do Paraná com a maior quantidade dessas informações pode ser uma forma apropriada de qualificar e quantificar com mais exatidão os voláteis liberados no evento da PMPE e seus efeitos no planeta.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aarnes, I., Svensen, H., Connolly, J.A.D., Podladchikov, Y.Y., 2010, How contact metamorphism can trigger global climate changes: Modeling gas generation around igneous sills in sedimentary basins: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 7179–7195, doi:10.1016/j.gca.2010.09.011.
- Aarnes, I., Svensen, H., Polteau, S., Planke, S., 2011, Contact metamorphic devolatilization of shales in the Karoo Basin, South Africa, and the effects of multiple sill intrusions: *Chemical Geology*, v. 281, p. 181–194, doi:10.1016/j.chemgeo.2010.12.007.
- Adam, A. Y., & Jensen, P., Yachmenev, A., Yurchenko, S., 2019, Nonresonant Raman spectra of the methyl radical 12CH_3 simulated in variational calculations: *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 362, p. 77–83, doi:10.1016/j.jms.2019.06.005.
- Almeida, N. da S., Sawakuchi, H. O., Teixeira, C. A. S., Bertassoli Junior, D. J., Furukawa, L. Y., Pelissari, M., & Sawakuchi, A. O., 2020, Incubation experiments to constrain the production of methane and carbon dioxide in organic-rich shales of the Permian Irati Formation, Paraná Basin: *Marine and Petroleum Geology*, v. 112, doi:10.1016/j.marpetgeo.2019.104039.
- Anikoh, G.A., Olaleye B.M., 2013, Estimation of strength properties of shale from some of its physical properties using developed mathematical models: *The International Journal Of Engineering And Science (IJES)*, v. 2, p. 1–5.
- Araújo, C.C., Yamamoto, J.K., Rostirolla, S.P., Madrucci, V., Tankard, A., 2005, Tar sandstones in the Paraná Basin of Brazil: structural and magmatic controls of hydrocarbon charge: *Marine and Petroleum Geology*, v. 22, p. 671–685, doi:10.1016/j.marpetgeo.2005.01.006.
- Araújo, L.M., Trigüis, J.A., Cerqueira, J.R., Freitas, L. C. D. S., 2000, The Atypical Permian Petroleum System of the Paraná Basin, Brazil: *AAPG Memoir*, v. 73, p. 377–402.
- Black, B.A., Hauri, E.H., Elkins-Tanton, L.T., Brown, S.M., 2014, Sulfur isotopic evidence for sources of volatiles in Siberian Traps magmas: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 394, p.58–69, doi:10.1016/j.epsl.2014.02.057.
- Bond, D.P.G., Grasby, S.E., 2017, On the causes of mass extinctions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 478, p. 3–29, doi:10.1016/j.palaeo.2016.11.005.
- Bond, D.P.G., Wignall, P.B., 2014, Large igneous provinces and mass extinctions: An update.

Volcanism, Impacts, and Mass Extinctions: Causes and Effects: Geological Society of America Special Papers, v. 505, p. 29-55, doi:10.1130/2014.2505(02)

- Callegaro, S., Baker, D.R., de Min, A., Marzoli, A., Geraki, K., Bertrand, H., Viti, C., Nestola, F., 2014, Microanalyses link sulfur from large igneous provinces and Mesozoic mass extinctions: *Geology*, v. 42, p. 895–898, doi:10.1130/G35983.1.
- Chen, W., Pinho, B., Hartman, R., 2017, Flash crystallization kinetics of methane (sl) hydrate in a thermoelectrically-cooled microreactor: *Lab Chip*, v. 17, doi:10.1039/C7LC00645D.
- Clapham, M.E., Renne, P.R., 2019, Flood Basalts and Mass Extinctions: *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, v. 47, p. 275–303, doi:10.1146/annurev-earth-053018.
- Cordani, U.G., Brito-Neves, B.B., Fuck, R.A., Porto, R., Thomaz Filho, A., da Cunha, F.M.B., 1984, Estudo preliminar de integração do Pré-Cambriano com os eventos tectônicos das bacias sedimentares brasileiras: *Série Ciência-Técnica-Petróleo*, v. 15, p. 1-70.
- Costa, M.N.S., 2006, *Diagênese e alteração hidrotermal em rochas sedimentares da Formação Corumbataí, Permiano superior, mina Granusso, Cordeirópolis/SP [Tese de Doutorado]*. Rio Claro/SP, UNESP.
- Costa, G.E., 2015, *Fácies sedimentares e composição de folhelhos da Formação Irati (Eopermiano) da bacia do paraná na região de Bom Retiro, leste de Santa Catarina [Tese de Conclusão de Curso]*, Universidade Federal de Santa Catarina Centro de Filosofia e Ciências Humanas Departamento de Geociências. Florianópolis/SC, UFSC.
- De Capitani, C. & Brown T.H., 1987, The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, p. 2639-2652.
- De Capitani, C. & Petrakakis, K., 2010, The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak/Domino software: *American Mineralogist*, v. 95, p. 1006-1016, doi: 10.2138/am.2010.3354.
- Demirbas, A. & Arin, G., 2002, An Overview of Biomass Pyrolysis: *Energy Sources*, v. 24, p. 471-482, doi:10.1080/00908310252889979.
- EIA/ARI, 2013, *EIA/ARI World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment*, Advanced Resources International Inc. https://www.adv-res.com/pdf/A_EIA_ARI_2013%20World%20Shale%20Gas%20and%20Shale%20Oil%20Resource%20Assessment.pdf (acessado em Julho de 2023).
- Erba, E., Bartolini, A., Larson, R.L., 2004, Valanginian Weissert oceanic anoxic event: *Geology*, v. 32, no. 2, p. 149-152, doi:10.1130/G20008.1.
- Ernst, R.E., 2014. *Large Igneous Provinces*: Cambridge, Cambridge University Press, 653 p. doi:10.1017/CBO9781139025300.
- Ferralis, N., Matys, E., Knoll, A., Hallmann, C., Summons, R., 2016, Rapid, direct and non-destructive assessment of fossil organic matter via microRaman spectroscopy: *Carbon*, v. 108, p. 440-449, doi:10.1016/j.carbon.2016.07.039.
- Franco, D.R. & Hinnov, L.A., 2013, Anisotropy of magnetic susceptibility and sedimentary cycle data from Permo-Carboniferous rhythmites (Paraná Basin, Brazil): a multiple proxy record of astronomical and millennial scale paleoclimate change in a glacial setting: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 373, p. 355–374, doi:10.1144/SP373.11
- Frank, H.T., Gomes, M.E.B., Formoso, M.L.L., 2009, Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America: *Pesquisas em*

- Franzinelli, E., 1972, Arenitos asfálticos do Estado de São Paulo [Tese de Doutorado]: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, doi:10.11606/T.44.2016.tde-21072016-163100.
- Fúlfaro, V.J., Saad, A.R., Santos, M.V., Vianna, R.B., 1982, Compartimentação e evolução tectônica da Bacia do Paraná: *Revista Brasileira de Geociências*, v. 12, p. 233–256.
- Ganino, C. & Arndt, N.T., 2009, Climate changes caused by degassing of sediments during the emplacement of large igneous provinces: *Geology*, v. 37, p. 323–326, doi:10.1130/G25325A.1.
- Ganino, C., Arndt, N.T., Chauvel, C., Tornos, F., 2014, Metamorphic degassing of carbonates in the contact aureole of the Aguablanca Cu–Ni–PGE deposit, Spain: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 168, p. 1–21, doi:10.1007/s00410-014-1053-z.
- Gladczenko, T.P., Hinz, K., Eldholm, O., Meyer, H., Neben, S., Skogseid, J., 1997, South Atlantic volcanic margins: *Journal of the Geological Society*, v. 154, p. 465–470, doi:10.1144/gsjgs.154.3.0465.
- Gomes, A.S. & Vasconcelos, P.M., 2021, Geochronology of the Paraná-Etendeka large igneous province: *Earth-Science Reviews*, v. 220, doi:10.1016/j.earscirev.2021.103716
- Green, D., Falloon, T., Eggins, S., Yaxley, G., 2001, Primary magmas and mantle temperatures: *European Journal of Mineralogy*, v. 13, p. 437–451, doi:10.1127/0935-1221/2001/0013-0437.
- Hachiro, J., 1997, O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná [Tese de Doutorado], Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP.
- Henry, D. G., 2019, Assessing Raman spectroscopy to determine the thermal maturity of organic matter: application to hydrocarbon exploration [Tese de Doutorado], Kingston University London, London, United Kingdom.
- Holland, T.J.B. & Powell, R., 2011, An Improved and Extended Internally Consistent Thermodynamic Dataset for Phases of Petrological Interest, Involving a New Equation of State for Solids: *Journal of Metamorphic Geology*, v. 29, p. 333–383, doi:10.1111/j.1525-1314.2010.00923.x.
- Holland, T.J.B., Green, E.C.R. & Powell, R., 2022, A thermodynamic model for feldspars in KAISi_3O_8 – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ for mineral equilibrium calculations: *Journal of Metamorphic Geology*, v. 40, p. 587–600, doi:10.1111/jmg.12639.
- Hu, G., Dam-Johansen, K., Wedel, S., Hansen, J. P., 2006, Decomposition and oxidation of pyrite: *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 32, p. 295–314, doi:10.1016/j.pecs.2005.11.004.
- Hurai, V., Cernusak, I., Randive, K., 2018, Raman spectroscopic study of polysulfanes (H_2S) in natural fluid inclusions: *Chemical Geology*, v. 508, p. 15–29, doi:10.1016/j.chemgeo.2018.04.007.
- Iacono-Marziano, G., Ferraina, C., Gaillard, F., di Carlo, I., Arndt, N.T., 2017, Assimilation of sulfate and carbonaceous rocks: Experimental study, thermodynamic modeling and application to the Noril'sk-Talnakh region (Russia): *Ore Geology Reviews*, v. 90, p. 399–413, doi:10.1016/j.oregeorev.2017.04.027.
- Iacono-Marziano, G., Gaillard, F., Scaillet, B., Polozov, A.G., Marecal, V., Pirre, M., Arndt, N.T., 2012a, Extremely reducing conditions reached during basaltic intrusion in organic matter-bearing sediments: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 357–358, p.

- Iacono-Marziano, G., Marecal, V., Pirre, M., Gaillard, F., Arteta, J., Scaillet, B., Arndt, N.T., 2012b, Gas emissions due to magma-sediment interactions during flood magmatism at the Siberian Traps: Gas dispersion and environmental consequences: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 357–358, p. 308–318, doi:10.1016/j.epsl.2012.09.051.
- Janasi, V. de A., de Freitas, V.A., Heaman, L.H., 2011, The onset of flood basalt volcanism, Northern Paraná Basin, Brazil: A precise U–Pb baddeleyite/zircon age for a Chapecó-type dacite: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 302, p. 147–153, doi:10.1016/j.epsl.2010.12.005.
- Janasi, V. de A., Montanheiro, T.J., Freitas, V.A. de, Reis, P.M., Negri, F. de A., Dantas, F.A., 2007, Geology, petrography and geochemistry of the acid volcanism of the Paraná Magmatic Province in the Piraju-Ourinhos region, SE Brazil: *Revista Brasileira de Geociências*, v. 37, p. 745–759.
- Jerram, D., Mountney, N., Holzförster, F., Stollhofen, H., 1999, Internal stratigraphic relationships in the Etendeka Group in the Huab Basin, NW Namibia: Understanding the onset of flood volcanism: *Journal of Geodynamics*, v. 28, p. 393–418, doi:10.1016/S0264-3707(99)00018-6.
- Jiang, L., Xin, Y., Chou, I., Chen, Y., 2017, Raman spectroscopic measurements of ν_1 band of hydrogen sulfide over a wide range of temperature and density in fused-silica optical cells: *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 49, p. 343–350, doi:10.1002/jrs.5293.
- Jubb, A., Botterell, P., Birdwell, J., Burruss, R., Hackley, P., Valentine, B., Hatcherian, J., Wilson, S., 2018, High microscale variability in Raman thermal maturity estimates from shale organic matter: *International Journal of Coal Geology*, v. 199, p. 1–8, doi:10.1016/j.coal.2018.09.017.
- Li, C., Ripley, E.M., 2009, Sulfur Contents at Sulfide-Liquid or Anhydrite Saturation in Silicate Melts: Empirical Equations and Example Applications: *Economic Geology*, v. 104, p. 405–412, doi:10.2113/gsecongeo.104.3.405.
- Lünsdorf, N. K., 2015, Raman spectroscopy of dispersed vitrinite - Methodical aspects and correlation with reflectance: *International Journal of Coal Geology*, v. 153, p. 75–86, doi:10.1016/j.coal.2015.11.010.
- Martinez, M., Deconinck, J.F., Pellenard, P., Riquier, L., Company, M., Reboulet, S., Moiroud, M., 2015, Astrochronology of the Valanginian-Hauterivian stages (Early Cretaceous): Chronological relationships between the Paraná-Etendeka large igneous province and the Weissert and the Faraoni events: *Global and Planetary Change*, v. 131, p. 158–173, doi:10.1016/j.gloplacha.2015.06.001.
- Martins, C. M. S., Celino, J. J., Cerqueira, J. R., Garcia, K. S., & Queiroz, A. F. de S., 2023, Thermal effect of igneous intrusions on organic-rich Irati Formation and the implications for petroleum systems: a case study in the Paraná Basin, Brazil: *Brazilian Journal of Geology*, v. 53, doi:10.1590/2317-4889202320220008.
- Marzoli, A., Renne, P.R., Piccirillo, E.M., Ernesto, M., Bellieni, G., Min, A., 1999, Extensive 200-Million-Year-Old Continental Flood Basalts of the Central Atlantic Magmatic Province: *Science*, v. 284, p. 616–618, doi:10.1126/science.284.5414.616.
- Milani, E.J., Azambuja Filho, N. C., Ramos, V., 1997, Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental: *Revista Brasileira de Geociências*, v. 28, no. 4, p. 473–484.
- Milani, E.J., França, A.B., Medeiros, R.Á., 2007b, Roteiros geológicos, rochas geradoras e

rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná: Boletim de Geociências Da Petrobras, v. 15, p. 135–162.

Milani, E.J., França, A.B., Schneider, R.L., 1994, Bacia do Paraná: Boletim de Geociências da Petrobras, v. 8, p. 69–82.

Milani, E.J., Gonçalves De Melo, J.H., de Souza, P.A., Fernandes, L.A., França, A.B., 2007a, Bacia do Paraná: Boletim de Geociências da Petrobras, v. 15, p. 265–287.

Milani, E.J., Zalán, P.V., 1999, An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America: Episodes, v. 22, p. 199–205.

Nardy, A., 1996, Geologia e Petrologia das Rochas Vulcânicas Mesozóicas da Região Central da Bacia do Paraná [Tese de Doutorado], Universidade Estadual Paulista, Rio Claro/SP.

Nomura, S.F., Sawakuchi, A.O., Bello, R.M.S., Méndez-duque, J., Fuzikawa, K., 2014, Paleotemperatures and paleo fluids recorded in fluid inclusions from calcite veins from the northern flank of the Ponta Grossa dyke swarm: Implications for hydrocarbon generation and migration in the Paraná Basin: Marine and Petroleum Geology, v. 52, p. 107 - 124, doi:10.1016/j.marpetgeo.2014.01.010.

Pang, K.-N., Arndt, N., Svensen, H., Planke, S., Polozov, A., Polteau, S., Iizuka, Y., Chung, S.-L., 2013, A petrologic, geochemical and Sr–Nd isotopic study on contact metamorphism and degassing of Devonian evaporites in the Norilsk aureoles, Siberia: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 165, p. 683–704, doi:10.1007/s00410-012-0830-9.

Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., Mantovani, M.S.M., Shukowsky, W., 1990, Mantle plumes and flood-basalt stratigraphy in the Parana, South America: Geology, v. 18, p. 1223–1226, doi:10.1130/0091-7613(1990)018<1223:MPAFBS>2.3.CO;2

Pereira, E., Carneiro, C.D.R., Bergamaschi, S., Almeida, F.D., 2012, Evolução das Sinéclises Paleozoicas: Províncias Solimões, Amazonas, Parnaíba e Paraná: Geologia Do Brasil, v. 1, p. 374–394.

Petri, S. & Fúlfaro, V. J., 1983, Geologia do Brasil (Fanerozoico), São Paulo, T. A. Queiroz, EDUSP.

Polyansky, O.P., Reverdatto, V.V., Khomenko, A.V., Kuznetsova, E.N., 2003, Modeling of fluid flow and heat transfer induced by basaltic near-surface magmatism in the Lena-Tunguska petroleum basin (Eastern Siberia, Russia): Journal of Geochemical Exploration, v. 78, p. 687–692, doi:10.1016/S0375-6742(03)00079-7.

Price, G. D., Janssen, N. M. M., Martinez, M., Company, M., Vandeveld, J. H., Grimes, S. T., 2018, A high-resolution belemnite geochemical analysis of Early Cretaceous (Valanginian-Hauterivian) environmental and climatic perturbations: Geochemistry, Geophysics, Geosystems, v. 19, p. 3832–3843, doi:10.1029/2018GC007676.

Renne, P.R., Ernesto, M., Pacca, I.G., Coe, R.S., Glen, J.M., Prévot, M., Perrin, M., 1992, The age of Paraná flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous boundary: Science, v. 258, p. 975–979, doi:10.1126/science.258.5084.975.

Renne, P.R., Glen, J.M., Milner, S.C., Duncan, A.R., 1996, Age of Etendeka flood volcanism and associated intrusions in southwestern Africa: Geology, v. 24, p. 659–662, doi:10.1130/0091-7613(1996)024<0659:AOEFVA>2.3.CO;2.

Rocha, B.C., Janasi, V.A., Polo, L.A., Rocha, B.C., Davies, J.H.F.L., Schaltegger, U., Greber, N.D., Davies, J.H.F.L., Nardy, A.J.R., Lucchetti, A.C.F., Greber, N.D., 2020, Rapid eruption of silicic magmas from the Paraná magmatic province (Brazil) did not trigger

- the Valanginian event: *Geology*, v. 48, p. 1174–1178, doi:10.1130/G47766.1.
- Rocha, H. V., 2021, CO₂ geological storage in organic-rich shales of the Irati Formation, Paraná Basin, Brazil [Tese de Doutorado], Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, doi:10.11606/T.106.2021.tde-21062021-144027.
- Romero-Sarmiento, M. F., Rouzaud, J. N., Bernard, S., Deldicque, D., Thomas, M., & Littke, R., 2014, Evolution of Barnett Shale organic carbon structure and nanostructure with increasing maturation: *Organic Geochemistry*, v. 71, p. 7–16, doi:10.1016/j.orggeochem.2014.03.008.
- Rossetti, L., Lima, E.F., Waichel, B.L., Hole, M.J., Simões, M.S., Scherer, C.M.S., 2018, Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in Southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 355, p. 98–114, doi:10.1016/j.jvolgeores.2017.05.008.
- Sawlowicz, Z., 1993, Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism: *Geologische Rundschau*, v. 82, p. 148–156, doi:10.1007/BF00563277.
- Schmidt, A., Skeffington, R.A., Thordarson, T., Self, S., Forster, P.M., Rap, A., Ridgwell, A., Fowler, D., Wilson, M., Mann, G.W., Wignall, P.B., Carslaw, K.S., 2016, Selective environmental stress from sulphur emitted by continental flood basalt eruptions: *Nature Geoscience*, v. 9, p. 77–82. doi:10.1038/ngeo2588.
- Schneider, R., Mühlmann, H., Tommasi, E., Medeiros, R.D., Daemon, R.F., Nogueira, A.A., 1974, Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná: Anais XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia, Sociedade Brasileira de Geologia, Porto Alegre, v. 1, p. 41–65.
- Self, S., Blake, S., Sharma, K., Widdowson, M., Sephton, S., 2008, Sulfur and Chlorine in Late Cretaceous Deccan Magmas and Eruptive Gas Release: *Science*, v. 319, p. 1651–1654, doi:10.1126/science.1152830.
- Seewald, J.S., 2001, Model for the origin of carboxylic acids in basinal brines: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 3779–3789, doi:10.1016/S0016-7037(01)00702-5.
- Shiraiwa, S., 1994, Flexura da litosfera continental sob os andes centrais e a origem da bacia do pantanal [Tese de Doutorado], Universidade de São Paulo, São Paulo/SP.
- Sibik, S., Edmonds, M., Maclennan, J., Svensen, H., 2015, Magmas Erupted during the Main Pulse of Siberian Traps Volcanism were Volatile-poor: *Journal of Petrology*, v. 56, p. 2089 - 2116, doi:10.1093/petrology/egv064.
- Spear, F.S., 1995, Metamorphic phase equilibria and pressure–temperature–time paths: The Metamorphism of Pelites, Washington, DC, Mineralogical Society of America, p. 337–392.
- Sprain, C.J., Renne, P.R., Vanderkluysen, L., Pande, K., Self, S., Mittal, T., 2019, The eruptive tempo of Deccan volcanism in relation to the Cretaceous-Paleogene boundary, *Science*, v. 363, p. 866–870, doi:10.1126/science.aav1446.
- Stewart, K., Turner, S., Kelley, S., Hawkesworth, C., Kirstein, L., Mantovani, M., 1996, 3-D, ⁴⁰Ar-³⁹Ar geochronology in the Paraná continental flood basalt province: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 143, p. 95–109. doi:10.1016/0012-821X(96)00132-X.
- Superintendência de Definição de Blocos (SDB) - Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), 2017, BACIA DO PARANÁ - Sumário Geológico e Setores em Oferta - 14ª Rodada de Licitações: <https://www.gov.br/anp/pt-br/rodadas-anp/rodadas-concluidas/concessao-de-blocos-exploratorios/14a-rodada-licitacoes-blocos/arquivos/areas-oferta/sumario-parana.pdf> (acessado em Outubro de 2023).

- Svensen, H., Planke, S., 2003, Petroleum Implications of Sill Intrusion; Intrusive Volcanic Complexes in the Karoo Basin, Appendix B: Volcanic Basin Petroleum Research and TGS-NOPEC, Oslo, p. 178.
- Svensen, H., Planke, S., Malthesørensen, A., 2004, Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming: *Nature*, v. 429, p. 3–6, doi:10.1038/nature02575.1.
- Svensen, H., Planke, S., Polozov, A.G., Schmidbauer, N., Corfu, F., Podladchikov, Y.Y., Jamtveit, B., 2009, Siberian gas venting and the end-Permian environmental crisis: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 277, p. 490–500, doi:10.1016/j.epsl.2008.11.015.
- Thiede, D.S., Vasconcelos, P.M., 2010, Paraná flood basalts: Rapid extrusion hypothesis confirmed by new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ results: *Geology*, v. 38, p. 747–750, doi:10.1130/G30919.1.
- Troch, J., Ellis, B. S., Harris, C., Ulmer, P., Bachmann, O., 2018, The effect of prior hydrothermal alteration on the melting behaviour during rhyolite formation in Yellowstone, and its importance in the generation of low- $\delta^{18}\text{O}$ magmas: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 481, p. 338–349, doi:10.1016/j.epsl.2017.10.039.
- Turner, S., Regelous, M., Kelley, S., Hawkesworth, C., Mantovani, M., 1994, Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: high precision ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 121, p. 333–348. doi:10.1016/0012-821X(94)90076-0.
- Wang, Q., Liu, W., Pei, L., Cai, Z., Luo, H., Wang, X., Zhang, D., Liu, J., 2021, Hydrocarbon generation from calcium stearate: Insights from closed-system pyrolysis: *Marine and Petroleum Geology*, v. 126, doi:10.1016/j.marpetgeo.2021.104923.
- Warr, L., 2021, IMA–CNMNC approved mineral symbols: *Mineralogical Magazine*, v. 85 (3), p. 291–320, doi:10.1180/mgm.2021.43.
- White, R.W., Powell, R., Holland, T.J.B., Johnson, T.E., Green, E.C.R., 2014, New mineral activity–composition relations for thermodynamic calculations in metapelitic systems: *Journal of Metamorphic Geology*, v. 32, p. 261–286, doi:10.1111/jmg.12071.
- White, R.W., Powell, R., Holland, T.J.B., Worley, B.A., 2000, The effect of TiO_2 and Fe_2O_3 on metapelitic assemblages at greenschist and amphibolite facies conditions: mineral equilibria calculations in the system K_2O – FeO – MgO – Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O – TiO_2 – Fe_2O_3 : *J. Metamorph. Geol.*, v. 18, p. 497–511.
- Whitney, G., 1990, Role of Water in the Smectite-to-Illite Reaction: *Clays and Clay Minerals*, v. 38, p. 343–350, doi:10.1346/CCMN.1990.0380402.
- Zalán, P.V., Astolfi, M.A.M., Wolff, S., Vieira, I.S., Conceição, J.C.T., Appi, V.T., Marques, A., Zanutto, O.A., 1990, Bacia do Paraná, *in* Origem E Evolução De Bacias Sedimentares, Petrobras, Rio de Janeiro, p. 135 - 169.
- Zalán, P.V., Wolff, S., Conceição, J.C.J., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Appi, V.T., Zanutto, A., Marques, A., 1991, Tectonics and sedimentation of the Paraná Basin: *Gondwana Seven Proceedings*, p. 83 - 117.