

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DO Sr EM SISTEMAS
DE BAIXA TEMPERATURA: APLICAÇÃO EM UNIDADES
SEDIMENTARES PERMIANAS DA BACIA DO PARANÁ,
DA REGIÃO DO ARCO DE PONTA GROSSA**

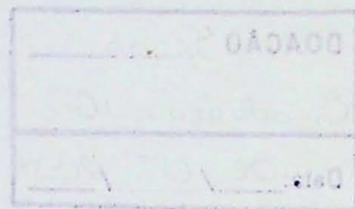
Carolina de Oliveira Ferraz Hegedus

Orientador: Prof. Dr. Umberto Giuseppe Cordani

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2003/16)

SÃO PAULO
2003

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS



**COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DO Sr EM SISTEMAS DE BAIXA
TEMPERATURA: APLICAÇÃO EM UNIDADES SEDIMENTARES
PERMIANAS DA BACIA DO PARANÁ, DA REGIÃO DO ARCO DE
PONTA GROSSA**

(TF – 2003/16)

Carolina de Oliveira Ferraz Hegedus



Orientador: Prof. Dr. Umberto Giuseppe Cordani

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA

SÃO PAULO

2003

DOAÇÃO Sccão

Graduação - 1GIC

Data: 06 / 05 / 2004



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DO SR EM
SISTEMAS DE BAIXA TEMPERATURA:
APLICAÇÃO EM UNIDADES SEDIMENTARES
PERMIANAS DA BACIA DO PARANÁ, DA REGIÃO
DO ARCO DA PONTA GROSSA**

CAROLINA DE OLIVEIRA FERRAZ HEGEDUS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900014522



Monografia de Trabalho de Formatura

Banca Examinadora

Prof. Dr. Umberto Giuseppe Cordani

U. Cordani

Prof. Dr. Jorge Hachiro

Jorge Hachiro

Prof. Dr. Oswaldo Siga Junior

Oswaldo Siga Junior

São Paulo

2003

TF
H462
COF. C



Para meu Pai

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Umberto Giuseppe Cordani pela orientação, compreensão e incentivo e a FUSP pelo apoio.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho, principalmente a Lucy Gomes Sant'Anna, pela enorme ajuda, empenho e paciência.

Agradeço a todos os profissionais que direta ou indiretamente participaram deste trabalho, Isaac Jamil Sayeg, Flávio Machado de Souza Carvalho, Paulo Ernesto Mori, Mitzi Sonoki, Kei Sato, "Vasco" Antônio Pereira dos Loios e, em especial à Solange Lucena de Souza, Helen N. Sonoki, Ivone Keiko Sonoki e Vera Lúcia Miranda da Silva Pereira.

Agradeço a meus pais pelo constante apoio e compreensão e a meus irmãos, por não terem atrapalhado.

Agradeço aos grandes amigos que fiz e com quem compartilhei ótimos, bons e maus momentos durante estes cinco anos.

ÍNDICE

RESUMO	3
ABSTRACT	4
1 INTRODUÇÃO	5
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO MÉTODO RB/SR	6
3 BACIA DO PARANÁ	8
4 MATERIAIS E MÉTODOS	13
4.1 Amostragem das unidades litoestratigráficas	13
4.2 Análises laboratoriais	13
4.2.1 Estudos petrográficos macro e microscópicos	13
4.2.2 Separação da fração argila	13
4.2.3 Difração de Raios X (DRX)	14
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	14
4.2.5 Fluorescência de Raios X (FRX)	15
4.2.6 Datação pelo método Rb/Sr	15
5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	17
5.1 Amostras selecionadas	18
6 RESULTADOS	20
6.1 Critérios de seleção	20
6.2 Análises Isotópicas	20
6.3 Discussão e interpretação dos resultados	21
6.3.1 Amostra CH 06	21
6.3.2 Amostra FP 04-05	22
6.3.3 Amostra CH 01	23
6.3.4 Concentrados de Illitas	24
7 CONCLUSÕES	25
8 BIBLIOGRAFIA	27
9 ANEXOS	29

RESUMO

Este trabalho apresenta estudos mineralógicos, geoquímicos e genéticos de argilominerais presentes em unidades litoestratigráficas permianas da Bacia do Paraná, tendo em vista o desenvolvimento de procedimentos analíticos para a datação de rochas sedimentares (rocha total e argilominerais) pelo método Rb/Sr.

O método Rb/Sr é baseado na reação nuclear espontânea do isótopo Rb⁸⁷, que se transforma no isótopo Sr⁸⁷ por emissão de uma partícula β, permitindo que sejam conseguidas razões isotópicas Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ e Rb⁸⁷/Sr⁸⁶, que através da análise de diagramas isocrônicos, possibilitam a obtenção de idades de rochas ou minerais e com isso, interpretações referentes à deposição e diagênese das bacias sedimentares.

As amostras de diferentes unidades coletadas no furo FP 04, perfurado na região do Arco de Ponta Grossa, Paraná, foram analisadas por difração de raios-X (DRX) de rocha total e por fluorescência de raios-X (FRX). A seleção das amostras baseou-se em critérios estabelecidos por fluorescência de raios X. Para as amostras selecionadas foram feitas análises petrográficas e por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X de frações finas, objetivando a caracterização textural e mineralógica e, finalmente, utilizadas para datação de rocha total e concentrados de illita pelo método Rb/Sr.

As análises de rocha total pelo método Rb/Sr realizadas nas amostras selecionadas indicaram idades de 229 Ma, 255 Ma e 266 Ma, que são compatíveis às idades estratigráficas das formações Serra Alta, Irati e Rio Bonito, respectivamente, obtidas com base em estudos palinológicos. Estas idades são similares, dentro do erro experimental, às obtidas para concentrados de illitas em duas destas amostras (Formação Serra Alta – 228 Ma, e Formação Irati - 233 Ma).

ABSTRACT

This work presents mineralogical, geochemical and genetic studies of clay minerals from Permian lithostratigraphic units of the Parana Basin and the development of analytical procedures to date sedimentary rocks (whole-rock and clay minerals) by Rb/Sr method.

The Rb/Sr method is based on the spontaneous nuclear reaction from Rb⁸⁷ isotope, which changes to Sr⁸⁶ isotope by a β particle emission, leading to isotopic ratios Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ and Rb⁸⁷/Sr⁸⁶, which by isochron-diagrams analysis allow the interpretation of depositional and diagenetic histories of sedimentary basins.

Whole-rock samples from different units collected in borehole FP 04, drilled in the Ponta Grossa Arch, Parana, southern Brazil, were analyzed by X-ray diffraction and X-ray fluorescence. The samples were selected on the basis of the X-ray fluorescence data according to previously established criteria. The selected samples were first analyzed by optical petrography, SEM and X-ray diffractions of clay-fractions in order to determinate their mineralogical and textural characteristics and then used to date whole-rock samples and illitic clays by the Rb/Sr method.

The whole-rock analysis by the Rb/Sr method yielded ages of 229 Ma, 255 Ma and 266 Ma, which are coherent with the stratigraphic ages of Serra Alta, Irati and Rio Bonito formations, respectively. If the experimental errors are taken into account, these ages are similar to the ages obtained for the illitic clays in two of these samples (Serra Alta Formation – 228 Ma, and Irati Formation – 233 Ma).

1 INTRODUÇÃO

A partir da década de sessenta foi significativo o desenvolvimento de métodos geocronológicos para datação de rochas (Harper 1973). Houve grande avanço obtido com a aplicação do método Rb/Sr para minerais de rochas sedimentares, como glauconita e illita, ambos minerais portadores de potássio, na datação de eventos diagenéticos (Cordani et al. 1978). Neste caso, os processos químicos e isotópicos são razoavelmente conhecidos e a interpretação é muito similar à aplicada em rochas ígneas e metamórficas (Cordani et al. 1985).

Mais tarde foram iniciadas pesquisas em relação a eventos termodinâmicos que ocorrem durante a evolução diagenética dos sedimentos, usando métodos de datação Rb/Sr em minerais de argila, verificando-se que a homogeneização isotópica de Sr pode ocorrer de acordo com a possibilidade de trocas químicas entre alguns minerais (Cordani et al. 1985).

Este projeto tem como objetivos o estudo mineralógico, geoquímico e genético de argilominerais presentes em unidades litoestratigráficas permianas da Bacia do Paraná, formações Rio Bonito, Palermo, Iratí, Serra Alta, visando o desenvolvimento de procedimentos analíticos para a datação de rochas sedimentares (rocha total e argilominerais) pelo método Rb/Sr. Além disso, serão analisadas illitas de algumas dessas formações, visando o melhor entendimento da história diagenética e termal dessa bacia. Ao mesmo tempo, objetiva ainda melhorar e/ou desenvolver rotinas laboratoriais para este tipo de estudo, principalmente a de preparação e caracterização dos argilominerais.

O projeto foi elaborado tendo em vista o interesse do Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) em aprimorar a linha de pesquisa do método de datação Rb/Sr em rocha total e illitas para determinação da aplicabilidade e versatilidade desse método em diversos tipos de rochas pelíticas e, além disso, melhorar os conhecimentos sobre a história diagenética e termal da Bacia do Paraná.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO MÉTODO Rb/Sr

Rubídio é um mineral alcalino do Grupo I A da tabela periódica, com número atômico 37 e massa atômica 85,47. Os cátions Rb^+ formam ligações iônicas fortes com elementos não metálicos. Seu raio iônico é similar ao do K, podendo assim substituí-lo em minerais como micas e feldspatos potássicos. Possui dois isótopos naturais de massa 85 (estável) e 87 (radioativo) (Santos 1994).

Estrôncio é um metal alcalino-terroso do Grupo II A da tabela periódica, com número atômico 31 e massa atômica 87,62. Possui quatro isótopos naturais de massas 84, 86, 87 e 88.(Santos 1994).

O método Rb/Sr fundamenta-se na reação nuclear espontânea do isótopo Rb^{87} , que por emissão de partícula β transforma-se no isótopo Sr^{87} , segundo uma constante de desintegração assumida (λ), do isótopo radioativo (Kawashita 1972).

A equação matemática utilizada para obtenção das idades, uma vez conhecidas as razões envolvidas, pode ser assim descrita:

$$t = 1/\lambda \ln \left[\frac{1 + (\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_p - (\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_i}{\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}} \right]$$

Onde:

$(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_p$ = razão isotópica atual do Sr contido no material;

$(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_i$ = razão isotópica do Sr contido originalmente no material (razão inicial)

$(\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86})$ = dedutível a partir das concentrações de Rb total (no material) e das composições isotópicas (atuais) destes elementos.

Esta equação permite a determinação da idade convencional da rocha ou mineral. Para rochas sedimentares, onde as razões $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})$ do sistema são desconhecidas, utilizam-se diagramas isocrônicos, gráfico que apresenta a razão $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ na ordenada e $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ na abscissa. A idade do material estudado é dada pela inclinação da isócrona em relação ao eixo da abscissa.

Aplica-se normalmente este método de datação em rochas ígneas e metamórficas, com grande valia para a interpretação da evolução geológica regional, permitindo situar, nos casos mais favoráveis, eventos formadores de minerais e rochas.

No caso de rochas sedimentares, em especial quando aplicado em folhelhos, em sistemas de rocha total, este método é recebido com certo ceticismo entre geocronologistas, pois o requerimento básico do método em condições de

homogeneidade isotópica de Sr do material não pode ser medido em ambientes de baixa temperatura, onde ocorre sedimentação e diagênese.

Sedimentos contêm alguns minerais com valores suficientemente altos na razão Rb/Sr para causar mensurável enriquecimento em Sr^{87} . Os minerais portadores de Rb podem ser autigênicos (glauconita, certos minerais de argila, adularia, silvita, carnalita, etc) ou alogênicos e detriticos (mica, feldspato potássico, minerais de argila, etc.) (Faure 1986).

O método de datação Rb/Sr teve significativo desenvolvimento nas décadas de sessenta a oitenta para datação de rochas sedimentares argilosas. Houve grandes avanços obtidos com a aplicação do método, na datação de eventos deposicionais e diagenéticos (Cordani et al. 1978, Cordani et al. 1985). Com efeito, em muitos casos descritos na literatura, relacionados a rochas sedimentares finas, as idades obtidas pelo método Rb/Sr para rocha total aparentemente apresentam certa relevância geológica.

3 BACIA DO PARANÁ

A Bacia do Paraná (Figura 1) corresponde a uma extensa depressão intracratônica com cerca de 1.400.000 km², em grande parte localizada no Brasil meridional (1.100.000 km²) e subordinadamente no Paraguai oriental (100.000 km²), Uruguai ocidental (100.000 km²) e Argentina mesopotâmica (100.000 km²) (Zalán et al. 1990). A história evolutiva da bacia é de natureza policíclica, contemplando episódios de subsidência e soerguimento, em grande parte controlados por eventos tectônicos. Seu pacote sedimentar-magmático, de idade paleozóica a mesozóica, formou-se inteiramente sobre crosta continental, na porção sudoeste do paleocontinente Gondwana, e apresenta cerca de 8.000 m de espessura máxima (Zalán et al. 1990). Atualmente é aceita a existência de seis superseqüências no território brasileiro, as quais encontram-se limitadas por expressivas discordâncias regionais (Milani et al. 1994, Milani & Thomaz Filho 2000). Neste trabalho serão descritas desde as unidades permianas até as cretáceas da bacia (Figura 2):

A deposição da seqüência carbonífera-eotriássica iniciou-se no Neocarbonífero, com o Grupo Itararé (Rocha Campos & Santos 1981, Santos et al. 1996) na porção sul da bacia e Formação Aquidauana (Gesicki et al. 1998, Gesicki et al. no prelo) na porção norte, ambos sob forte influência glacial. Nessas unidades ocorrem pacotes sedimentares cronocorrelatos, mas formados em diferentes ambientes deposicionais, que variam de sistemas fluviais, flúvio-deltáicos, flúvio-lacustres a marinho profundo. Em geral, predominam diamictitos e arenitos depositados por processos de fluxo de massa, gerados por escorregamentos e correntes de turbidez. Os principais fósseis encontrados são palinomorfos, braquiópodes, moluscos (pelecípodes), restos de peixes e plantas (Schneider et al. 1974). Dados palinológicos de Daemon e Quadros (1970) permitiram situar a deposição desse grupo do Neocarbonífero ao Permiano Médio (Stephaniano a Kunguriano).

No Permiano Médio inicia-se a deposição do Grupo Guatá, com a instalação das cunhas deltáticas da Formação Rio Bonito, dividida em três membros: a) Membro Triunfo, basal, contendo essencialmente arenitos flúvio-deltáicos (Castro 1999), associados localmente a leitos de carvão, siltitos e folhelhos carbonosos, com restos vegetais e palinomorfos como principal conteúdo fossilífero (Schneider et al. 1974). Daemon e Quadros (1970) situam sua deposição no Permiano Médio (Kunguriano) com base em dados palinológicos; b) Membro Paraguaçu, intermediário, com siltitos e folhelhos cinzas, intercalados com camadas de arenitos finos e leitos de rochas carbonáticas, depositados em ambiente marinho transgressivo, com conteúdo fossilífero constituído por pelecípodes, gastrópodes, braquiópodes, ofiúridos, abundantes restos vegetais e palinomorfos (Schneider et al. 1974). Dados palinológicos de Daemon e Quadros situam sua deposição

no Permiano Médio (Kunguriano); c) Membro Siderópolis, superior, contendo camadas de arenito intercaladas a leitos de argilito, folhelhos carbonosos e carvão, originados em ambiente marinho litorâneo, com restos fósseis representados por fragmentos vegetais e palinomorfos (Schneider et al. 1974). Dados palinológicos de Daemon e Quadros (1970) situam a deposição dos sedimentos na transição Permiano Médio a Superior (Kunguriano/Kazaniano). A Formação Rio Bonito é recoberta pelos siltitos arenosos da Formação Palermo, depositados em plataforma marinha rasa, com troncos silicificados de **Dadoxylon** sp. e palinomorfos como elementos fósseis (Schneider et al. 1974). Daemon e Quadros (1970) apresentam dados palinológicos que indicam a deposição dessa formação no Permiano Médio a Superior (Kunguriano/Kazaniano).

Acima da Formação Palermo ocorre o Grupo Passa Dois, que se inicia com Subgrupo Iratí (no sentido de Hachiro et al. 1993), representativo da sedimentação em condições de mar restrito, progressivamente mais salino da base para o topo. Esse subgrupo é composto pela Formação Taquaral (folhelhos e siltitos), basal, que apresenta restos de peixes, crustáceos do gênero **Clarkecaris** e da flora **Dadoxylon** como fósseis principais, e pela Formação Assistência (folhelhos cinza escuro a preto, pirobetuminosos e calcários associados), com fósseis dos répteis **Mesosaurus brasilienses** e **Stereosternum tumidum** caracterizando essa formação (Schneider et al. 1974). Dados palinológicos de Daemon e Quadros (1970) indicam deposição no Permiano Superior (Kazaniano/Tatariano). A Formação Serra Alta, constituída por folhelhos, argilitos e siltitos marinhos, corresponde ao afogamento da bacia Iratí. Seu conteúdo fossilífero é formado por restos de peixes, pelecípodes, conchostráceos e palinomorfos (Schneider et al. 1974). Estudos palinológicos de Daemon e Quadros (1970) indicam idade de deposição no Permiano Superior (Kazaniano). A esse episódio seguiu-se um ciclo regressivo de ampla magnitude, quando se depositaram os folhelhos, siltitos e arenitos da Formação Teresina, que apresenta lamelibrânquios, restos de plantas e palinomorfos como fósseis principais (Schneider et al. 1974). Daemon e Quadros (1970) indicam idade permiana superior (Kazaniano) para esta formação. A Formação Rio do Rasto encerra a seqüência carbonífera-eotriássica, com a sedimentação de arenitos, siltitos e folhelhos de colorações arroxeadas, esverdeadas e avermelhadas em sistemas deltáticos, com conteúdo fossilífero constituído por pelecípodes, conchostráceos, restos de plantas e palinomorfos, com deposição no final do Permiano Superior (Kazaniano).

A seqüência neotriássica, representada pelo Grupo São Bento, começa com a Formação Pirambóia, com sedimentos psamíticos depositados em sistemas continentais flúvio-eólicos associados a lagos rasos e restritos. Conchostráceos, ostracodes e restos vegetais são os fósseis encontrados nessa formação de idade triássica.

No território brasileiro, a Formação Botucatu, de idade juro-cretácea, formada por um extenso campo de dunas eólicas que recobriu toda a bacia, e os basaltos da Formação

Serra Geral, correspondente ao mais volumoso extravasamento de lavas do planeta em ambiente intracontinental, cuja idade do principal situa-se no Cretáceo Inferior, são as unidades dessa seqüência jurássica-eocretácea, encerrando o pacote sedimentar-magmático da Bacia do Paraná. A partir do derrame de lavas basálticas, ocorrido entre 137 e 127 Ma (Turner et al. 1994), segue-se à ruptura do paleocontinente Gondwana e a abertura do Atlântico Sul.

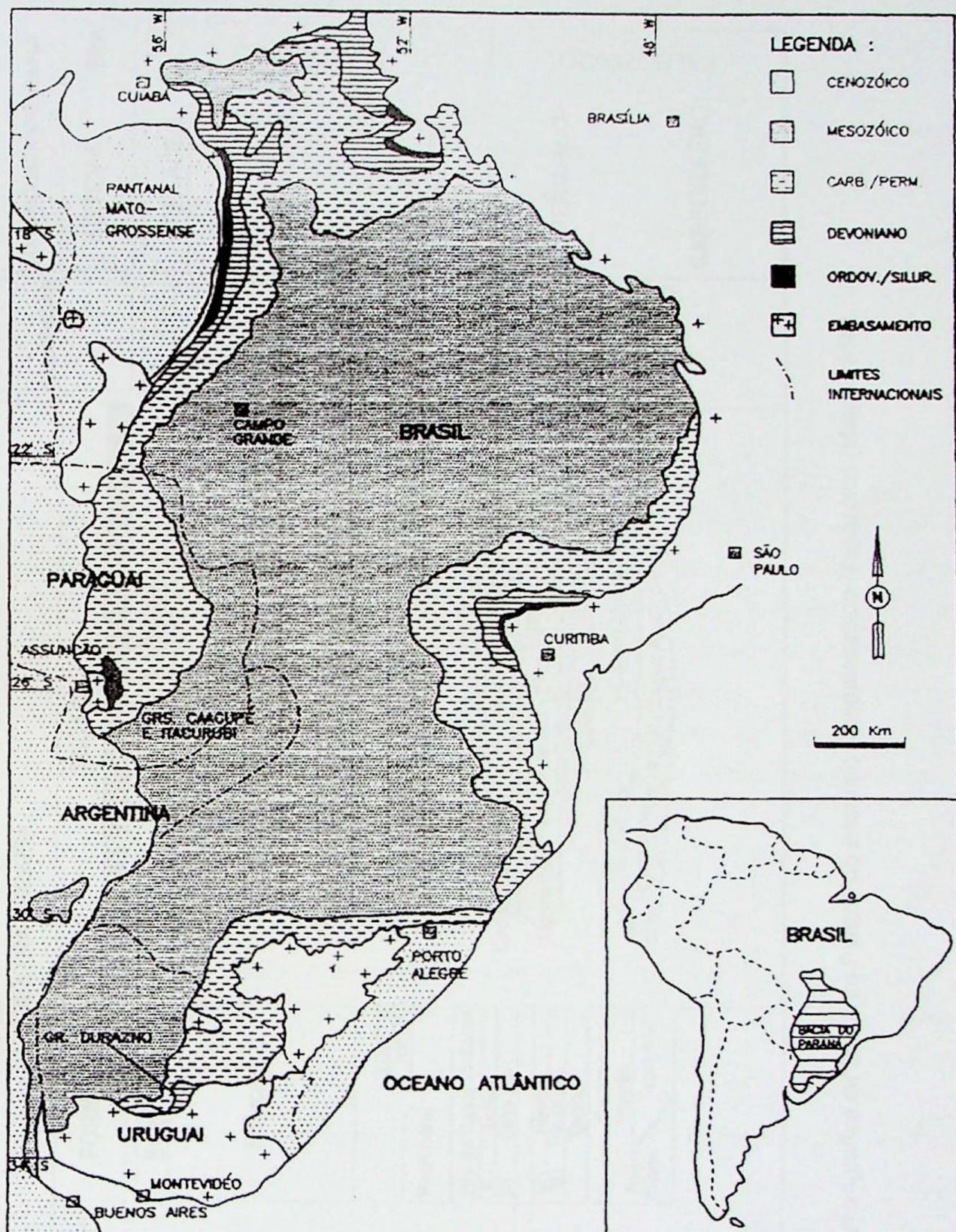


Figura 1: Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná (Assine 1996)

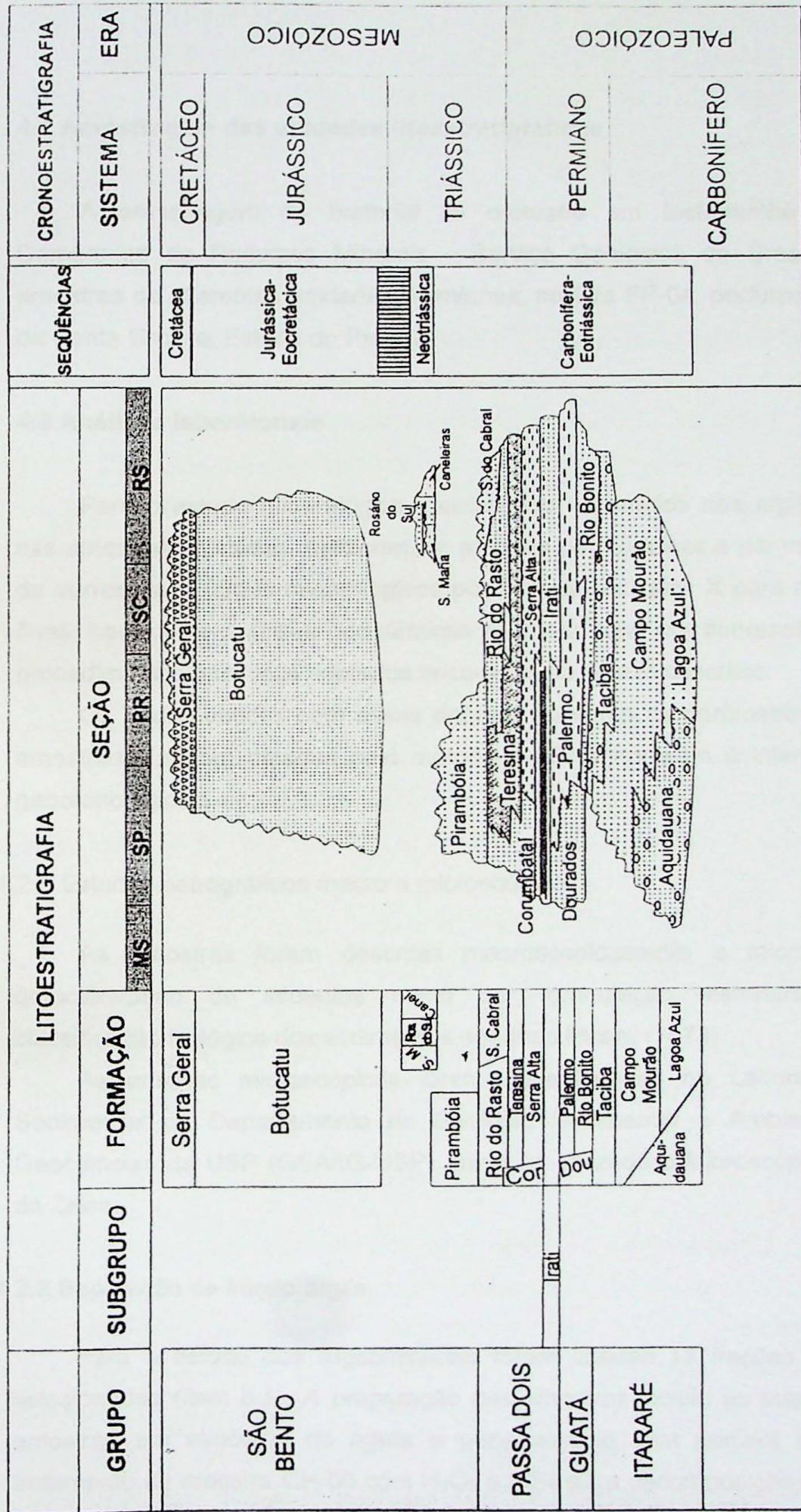


Figura 2: Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná no intervalo Neopaleozóico-Mesozóico (Matos 1999)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem das unidades litoestratigráficas

A amostragem do material foi efetuada em testemunho de sondagem da Companhia de Recursos Minerais - Serviço Geológico do Brasil. Foram coletadas amostras de diferentes unidades permianas, no furo FP-04, perfurado na região do Arco de Ponta Grossa, Estado do Paraná.

4.2 Análises laboratoriais

Para o estudo mineralógico, geoquímico e genético dos argilominerais presentes nas amostras coletadas realizaram-se análises petrográficas e por microscopia eletrônica de varredura, estudos mineralógicos por difração de raios X para rocha total e frações finas, bem como análises geoquímicas de rocha total por fluorescência de raios X. Os procedimentos analíticos adotados encontram-se abaixo descritos.

Os dados obtidos com essas análises serviram de parâmetro para a seleção das amostras a serem datadas pelo método Rb/Sr e norteiam a interpretação dos dados geocronológicos.

4.2.1 Estudos petrográficos macro e microscópicos

As amostras foram descritas macroscopicamente e microscopicamente para caracterização de aspectos como cor, granulação, estruturas sedimentares e classificação litológica dos sedimentos segundo Picard (1973).

As análises microscópicas foram desenvolvidas no Laboratório de Petrologia Sedimentar do Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental do Instituto de Geociências da USP (GSA/IG-USP), onde foi utilizado o Microscópio Óptico Axioplan 2 da Zeiss.

4.2.2 Separação da fração argila

Para o estudo dos argilominerais foram obtidas 13 frações finas das amostras selecionadas (item 6.1). A preparação das amostras incluiu as etapas de moagem das amostras em almofariz de ágata e peneiramento com peneira de abertura 0,5mm, tratamento da amostra CH 06 com H₂O₂ a 30% para decomposição da matéria orgânica,

exposição ao ultrassom por no máximo 10 minutos, pipetagem e centrifugação das frações < 0,2 μ m, < 0,5 μ m e < 2 μ m.

O controle da eficiência da separação granulométrica foi efetuado a partir de análises no Analisador de Partículas Malvern, tendo a amostra FP 04-05 como parâmetro. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Sedimentologia do GSA/IG-USP.

4.2.3 Difração de Raios X (DRX)

Os estudos por difração de raios X (DRX) buscaram a caracterização das amostras coletadas, com o objetivo de reconhecer a mineralogia global dos sedimentos. Para isso, utilizou-se o Difratômetro Siemens D5000, instalado no laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Mineralogia e Geotectônica (GMG/IG-USP), e operado com radiação CuKa, 40kV, 40mA, e goniômetro em condições rotineiras com passo de 0,02° 2 θ e tempo de contagem de 1 segundo.

Para interpretação e tratamento gráfico dos difratogramas de raios X foi utilizado o software EVA, versão 8, elaborado pela Siemens, contando com fichas de identificação do *Joint Committee on Power Difractions Standards*.

Para o estudo das amostras de rocha total, a preparação do material incluiu desagregação e homogeneização de todas as amostras coletadas, por moagem manual em almofariz de ágata e preparação do material sobre os porta-amostra pela técnica da prensagem do pó, com difratogramas obtidos na faixa de 2° - 70°2 θ .

O estudo dos argilominerais das amostras, CH 06, FP 04-05 e CH 01, compreendeu a obtenção de difratogramas de raios X das frações < 0,2 μ m, < 0,5 μ m e < 2 μ m em seu estado natural e após tratamentos específicos como solvatação com etilenoglicol por pelo menos 12 horas e aquecimento a 490°C por 4 horas. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2° - 30° 2 θ para as amostras naturais e solvatadas com etilenoglicol e na faixa de 2° - 15° 2 θ para as amostras aquecidas.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os estudos por microscopia eletrônica de varredura com microanálise pontual por energia dispersiva acoplada foram efetuados para a observação e imageamento da morfologia dos grãos individuais e textura dos sedimentos, bem como obtenção de dados químicos qualitativos para diferentes fases minerais. Estas análises permitiram interpretações genéticas dos argilominerais, possibilitando sua classificação em detriticos ou autigênicos, através da comparação de morfologias e texturas imageadas com as já disponíveis na literatura (e.g. Welton 1984, O'Brien & Slatt 1990).

Para as análises, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura LEO0440i do GSA/IG-USP. A preparação das amostras para obtenção de microfotografias e análises químicas qualitativas incluiu a secagem em estufa com temperatura controlada (~30°C), adesão de um fragmento de amostra indeformada com até 1 cm sobre um suporte e metalização por ouro.

4.2.5 Fluorescência de Raios X (FRX)

A partir das amostras coletadas foram obtidos 31 fragmentos, para os quais foram efetuadas análises por fluorescência de raios X (FRX) para dosagem dos teores de Rb e Sr (ppm).

Os fundamentos do método foram descritos por Gomes (1984) e Wilson (1987), entre outros. As amostras previamente pulverizadas foram acondicionadas em cadinhos com capacidade para aproximadamente 40g e analisadas no Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, da marca Philips, modelo PW2400, localizado no Laboratório de Fluorescência de Raios X do GMG/ IG-USP.

4.2.6 Datação pelo método Rb/Sr

A datação de rocha total e concentrados de illita seguiu os procedimentos laboratoriais rotineiramente empregados no CPGeo/IG-USP (e.g. Kawashita 1972, Thomaz Filho 1976, Cordani *et al.* 1985, Misuzaki 1992), que compreendem:

- Ataque químico, que seguiu as rotinas do laboratório:
 - coloca-se aproximadamente 0.1g da amostra em béquer "savillex";
 - adiciona-se 1ml de ácido nítrico (HNO_3) concentrado e destilado e 3ml de ácido fluorídrico (HF) destilado;
 - coloca-se em ultrassom por cerca de 60 minutos;
 - deixa-se em aquecimento em chapa aquecedora por uma semana ($\pm 60^\circ \text{C}$);
 - coloca-se para evaporar até a secura, em chapa aquecedora;
 - dilui-se com HCl 6N destilado e deixa-se em chapa aquecedora por 1 noite ($\pm 60^\circ \text{C}$);
 - evapora-se até a secura e dilui-se em 2ml HCl 2.62N;
 - no caso de análise de Sr natural transfere-se a amostra para um tubo de centrífuga (Tc), numerado. Em caso de diluição isotópica (DI), deixa-se o béquer "savillex" em repouso por 10 dias;
 - no caso de haver a necessidade de análises por diluição isotópica, cada amostra passa por três análises espectrométricas: Sr Natural, para análise da composição isotópica do Sr; Sr Spike (Sr natural + Sr do traçador), para determinação do teor de Sr da amostra e

Rb Spike (Rb natural + Rb do traçador), para determinação do teor de Rb da amostra. No caso da illitas selecionadas não foi realizada a análise de Sr Natural, uma vez que o spike foi adicionado antes das análises.

- Separação dos elementos Rb e Sr em resinas de troca iônica
- Espectrometria de massa

Após o ataque químico e separação dos elementos, as amostras foram colocadas nos filamentos do Espectrômetro de Massa da marca *Micromass*, modelo VG354, com padrões NBS987, com $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86} = 0,71024$.

5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Número da amostra	Formação	Litologia	Profundidade de coleta	Principais minerais constituintes
FP 04-03	Serra Alta	Siltito	118.05	Q, F, C, M, Mineral 14Å
CH-06	Serra Alta	Folhelho	171.97	Q, F, M, Mineral 14Å
CH-05	Serra Alta	Folhelho	173.37	Q, F, M, Mineral 14Å
FP 04-04	Serra Alta	Folhelho	175.95	Q, F, M, Mineral 14Å
CH-02	Iratí	Siltito	215.86	Q, F, M, Mineral 14Å
FP 04-05	Iratí	Folhelho	217.60	Q, F, M, Mineral 14Å
CH-03	Iratí	Folhelho	220.76	Q, F, M, Mineral 14Å
CH-04	Palermo	Folhelho	290.58	Q, F, C, M
FP 04-07	Palermo	Siltito	290.80	Q, F, M
FP 04-11	Rio Bonito	Siltito	382.10	Q, F, M, Mineral 14Å, Mineral 11Å
CH-01	Rio Bonito	Folhelho	490.80	Q, F, M, Mineral 14Å
FP 04-19B	Rio Bonito	Siltito	499.20	Q, F, M, Mineral 14Å

Tabela 1: relação das amostras por unidades litoestratigráficas (Q-quartzo, F-feldspato, C-calcita, M-mica). Notar que a profundidade de coleta indica o meio da amostra obtida.

As amostras coletadas (Tabela 1) foram analisadas como rocha total por difração de raios X para controle da mineralogia global. Os dados obtidos mostraram quartzo, feldspato, mica e mineral 14Å como os principais constituintes dessas rochas (vide Anexo 1).

5.1 Amostras selecionadas

Os estudos petrográficos por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura e de frações finas por difração de raios X visaram a caracterização textural e mineralógica das amostras selecionadas para datação pelos critérios descritos no item 6.1 (amostras CH 06, FP 04-05 e CH 01).

A amostra CH06, correspondente a um folhelho da Formação Serra Alta, contém grãos subarredondados de quartzo (~15%) disseminados em matriz argilosa, onde é possível observar a laminação da rocha (Anexo 2, Fotos CH06-01, CH06-03). Essa laminação também é visível ao MEV (Anexo 3, imagem B). Placas de mica detritica com bordas irregulares e granulação silte estão orientadas concordante e discordantemente à estrutura da rocha (Anexo 3, imagem B). Cristais autigênicos de feldspato (albita?) crescidos na porosidade da matriz (Anexo 3, imagem C, EDS C') e pirita em agregados framboidais (Anexo 3, imagem D) também foram observados. Argilominerais, possivelmente illita/esmectita diagenéticos, também foram identificados nessa amostra na superfície da matriz argilosa (Anexo 3, imagens E, F). Os resultados obtidos por difração de raios X para as frações finas ($< 0,2\mu\text{m}$, $< 0,5\mu\text{m}$ e $< 2\mu\text{m}$) da amostra CH06 indicaram clorita e argilomineral interestratificado illita/esmectita dos tipos ordenado e desordenado como os argilominerais principais (Anexo 4). Na fração $< 0,2\mu\text{m}$ ocorre ainda argilomineral interestratificado illita/esmectita do tipo ordenado.

A amostra FP 04-05, correspondente a um folhelho da Formação Iratí, contém grãos de quartzo (10-15%) e mica disseminados em matriz argilosa laminada (Anexo 2, Fotos FP04-05-02, FP04-05-03). Estes grãos são angulosos e predominam na fração silte (Anexo 3, imagem G). Localmente ocorrem também cristais autigênicos de feldspato (albita?) crescidos na porosidade da matriz (Anexo 3, imagem H, EDS H'). Os resultados obtidos por difração de raios X para as frações finas ($< 0,2\mu\text{m}$, $< 0,5\mu\text{m}$ e $< 2\mu\text{m}$) da amostra FP 04-05 mostraram clorita e argilomineral interestratificado illita/esmectita dos tipos ordenado e desordenado como os argilominerais principais (Anexo 4).

A amostra CH 01, correspondente a um folhelho da Formação Rio Bonito, contém cerca de 30-35% de grãos subangulosos de quartzo e feldspato, na fração silte, disseminados em matriz argilosa (Anexo 2, Fotos CH01-04, CH01-03). Ao MEV foi possível observar placas de mica detritica com bordas irregulares (Anexo 3, imagem I, EDS I'), que se apresentam deformadas por compactação mecânica (Anexo 3, imagem

J). Ocorrem também grãos de feldspato detritico com feições de dissolução (Anexo 3, imagem K, EDS K') e feldspato (albita?) diagenético crescido em poros da matriz (Anexo 3, imagem L, EDS L'). Agregados de cristais de sulfato de cálcio de origem autigênica apresentam-se sobre a matriz argilosa (Anexo 3, imagens M, N, EDS N'). Argilominerais diagenéticos, possivelmente do tipo illita/esmectita, foram identificados na superfície da matriz argilosa (Anexo 3, imagem O). Os estudos por difração de raios X das frações finas < 0,2 μ m, < 0,5 μ m e < 2 μ m da amostra CH 01 mostraram uma mineralogia comum às três frações analisadas, que contêm clorita (mineral 14 \AA) e argilomineral interestratificado illita/esmectita do tipo ordenado. Na fração mais fina ocorre ainda argilomineral illita/esmectita desordenado (anexo 4).

Os estudos desenvolvidos para os folhelhos das formações Rio Bonito, Iratí e Serra Alta permitiram identificar quartzo, feldspato e mica como os principais minerais detriticos disseminados na matriz argilosa detritica. A diagênese atuante sobre essas rochas promoveu a compactação mecânica com a deformação de micas detriticas e a geração de clorita (mineral 14 \AA) e argilominerais illita-esmectita, além de albita. Estes minerais autigênicos cresceram sobre ou na porosidade da matriz argilosa.

6 RESULTADOS

6.1 Critérios de seleção

As amostras obtidas (Tabela 1) foram preparadas para análises de FRX, seguindo as seguintes etapas: 1) a obtenção de vários fragmentos de rocha total; 2) a pulverização de cada fragmento; 3) a pesagem de cerca de 5 a 10 gramas do pó para confecção de pastilhas. A dosagem das concentrações de Rb e Sr nas amostras foi efetuada a partir de comparação com um gráfico padrão de Intensidade X Concentração. Os resultados encontram-se no anexo 5.

A partir dos resultados químicos obtidos foram selecionadas amostras para datação de rocha total pelo método Rb/Sr. Essa seleção baseou-se nos seguintes critérios: 1) foram priorizadas amostras que forneceram 4 ou mais fragmentos; 2) escolha dos fragmentos com concentrações próximas de Rb e Sr e cujo Fator F (razão Rb/Sr) apresenta diferença da ordem de 20 a 30% entre o maior e menor valor.

A partir dos resultados obtidos (Anexo 5), foram selecionados 4 fragmentos da amostra CH 06, 5 fragmentos da amostra FP 04-05 e 4 fragmentos da amostra CH 01, totalizando treze fragmentos para datação pelo método Rb/Sr. A mineralogia global de cada fragmento foi também controlada por difração de raios X, não tendo sido observadas variações significativas entre os fragmentos de uma mesma amostra (Tabela 2).

Número da amostra	Fragments	Mineralogia
CH 06	A, B, C, D	Q, F, M, Cl
FP 04-05	A, C, E, F, G	Q, F, M, Cl
CH 01	A, B, C, D	Q, F, M, Cl

Tabela 2: amostras selecionadas (Q-quartzo, F-feldspato, M-mica, Cl-clorita)

6.2 Análises Isotópicas

Os resultados das análises isotópicas das amostras CH 06, FP 04-05 e CH 01 e concentrados de illita encontram-se no Anexo 6.

6.3 Discussão e interpretação dos resultados

As amostras abaixo descritas atenderam os critérios de seleção estabelecidos a partir dos resultados de FRX e foram utilizadas para datação de rocha total e concentrados de illita pelo método Rb/Sr. Para tais amostras, os difratogramas de raios X não acusaram qualquer presença de carbonato, portanto, não houve a necessidade de tratamentos especiais. Além disso, tendo em vista que os dados de FRX indicaram espalhamentos razoáveis nas razões Rb/Sr dos fragmentos das amostras escolhidas, resolveu-se não efetuar experimentos com lixiviados e resíduos, o que poderia ser tentado numa fase posterior da pesquisa.

6.3.1 Amostra CH 06

Para essa amostra foram preparados 4 fragmentos, e após a obtenção dos resultados de FRX todos foram selecionados para análise. Os dados analíticos aparecem no Anexo 6 e os pontos analíticos estão incluídos no diagrama isocrônico (Anexo 7, Figura 1). Os fragmentos apresentam variação de Rb entre 190 e 201 ppm e de Sr entre 156 e 323 ppm, sendo esses últimos os maiores valores entre as amostras analisadas. A razão Rb^{87}/Sr^{86} varia entre 1.7 e 3.7.

O espalhamento dos pontos no diagrama isocrônico mostrou-se adequado para obtenção de isócrona, por regressão, com 3 pontos alinhados (B, C e D). O fragmento A foi excluído do cálculo da reta de melhor ajuste (*best fit line*) por ser *outlier*, ou seja, por estar claramente fora do alinhamento.

Pelo bom alinhamento dos pontos analíticos, considerou-se que a reta de melhor ajuste representa de fato uma isócrona, com idade de 228.9 ± 8.7 Ma e razão inicial Sr^{87}/Sr^{86} de 0.7122 ± 0.0004 (critério 1σ). A boa qualidade da isócrona é corroborada pelo MSWD de 0.94, que sendo menor que 1, indica boa colinearidade dos pontos.

Os *error boxes*, retângulos de erro, foram comparativamente menores do que aqueles atribuídos às outras amostras, indicando uma melhor precisão dos dados. A idade isocrônica aqui reportada, de 228.9 ± 8.7 Ma, obtida pela análise Rb/Sr em rocha total, é compatível com a idade estratigráfica da Formação Serra Alta, depositada no Permiano Superior, mais precisamente no Kazaniano, entre 258 e 253 Ma (Rohn 1994).

Além disso, a razão inicial dos isótopos de Sr, não muito distante daquela da água do mar (0.709), sugere que os minerais de argila (illita e interestratificados illita/esmectita) são diagenéticos. Os pequenos cristais de albite observados na amostra ao MEV parecem confirmar os processos diagenéticos (Anexo 3, imagem C, EDS C'), enquanto que a presença de placas de mica detritica disseminadas na matriz indica a existência de componente detritica na amostra (Anexo 3, imagem B).

6.3.2 Amostra FP 04-05

Para essa amostra foram obtidos 8 fragmentos, dos quais 5 (A, C, E, F, G) foram selecionados para análise. Os fragmentos selecionados apresentam variação no teor de Rb entre 172 e 187, e de Sr entre 131 e 180. A razão Rb^{87}/Sr^{86} varia entre 2.7 e 4.0.

Os dados analíticos estão apresentados no anexo 6 e, apesar da proximidade dos pontos analíticos no diagrama isocrônico (Anexo 7, Figura 2), quatro deles (B, C e D) apresentaram-se alinhados, o que permitiu o cálculo da reta de melhor ajuste, considerada uma isócrona, como no caso anterior. O fragmento A foi excluído por estar fora da reta de regressão.

A isócrona apresenta idade de 255 ± 13 Ma, (critério 1σ) com erro experimental relativamente reduzido, o que permite que a idade seja utilizada como referência temporal. A razão inicial Sr^{87}/Sr^{86} é de 0.7129 ± 0.0007 , estando relativamente bem controlada. A MSWD resultou de 1.09, valor relativamente baixo, o que indica boa colinearidade dos pontos. Os retângulos de erro apresentam-se grandes nos pontos E e F, por causa de medidas menos precisas nas determinações de FRX, o que acarretou uma menor precisão na idade calculada.

Como no caso anterior, a razão inicial dos isótopos de Sr próxima daquela da água do mar (0.709), sugere que os minerais de argila da amostra (illita e interestratificados illita/esmectita) sejam diagenéticos, assim como os cristais de albite nos poros na matriz (Anexo 3, imagem H, EDS H'), evidenciados no MEV. Por outro lado, certa dose de detritismo é evidenciada pela presença de grãos de quartzo, feldspato e mica disseminados na matriz (Anexo 3, imagem G).

A idade isocrônica obtida, 255 ± 13 Ma, é condizente ao intervalo estratigráfico atribuído ao Subgrupo Irati, confirmado por dados palinológicos, com deposição no Permiano Superior, no Kazaniano/Tatariano, entre 258 e 245 Ma (Rohn 1994).

6.3.3 Amostra CH 01

Para essa amostra foram preparados 4 fragmentos e todos foram selecionados para análise. Os teores de Rb variaram entre 153 e 163 e os de Sr entre 89 e 98. A razão Rb^{87}/Sr^{86} está compreendida entre 4.5 e 5.3.

Os dados analíticos encontram-se no Anexo 6 e, no diagrama isocrônico (Anexo 7, Figura 3), o seu espalhamento foi apenas razoável, gerando uma imprecisão maior para a possível reta de melhor ajuste. Os pontos apresentam-se relativamente bem alinhados, entretanto, os seus retângulos de erro são comparativamente maiores que os das outras amostras, acarretando menor precisão no cálculo da regressão.

A isócrona apresenta idade de 266 ± 39 Ma, (critério 1σ). O erro é muito grande, o que não permite boa confiabilidade na utilização da idade como referência temporal. A razão inicial Sr^{87}/Sr^{86} é de 0.7229 ± 0.0026 , menos precisa que nas outras amostras, e a MSWD é de 0.73, indicando colinearidade dos pontos. Neste caso, o *error box* consideravelmente grande, e a proximidade dos pontos analíticos, contribuíram para o baixo valor da MSWD.

A razão inicial dessa amostra é bem mais alta do que a das outras amostras, sugerindo que haja predominância de materiais detritícios tanto nos minerais de argila (illita e interestratificados illita/esmectita), como nos grãos de feldspato e mica disseminados na matriz (Anexo 3, imagens I, J e K, EDS I' e K').

Mesmo que a idade calculada não tenha grande valor como referência temporal, por causa de sua baixa precisão, cabe assinalar que o valor de 266 ± 39 Ma apresenta-se compatível com o intervalo estratigráfico da Formação Rio Bonito, cuja deposição é situada no Permiano Médio a Superior, Kunguriano/Kazaniano, entre 263 e 253 Ma, segundo descrito em Rohn (1994).

6.3.4 Concentrados de Illitas

Os dados analíticos para as amostras de illita, concentradas em tamanhos diversos, apresentaram-se com valores normais de Rb e Sr, entre 270 e 335 para o Rb e 53 a 115 para o Sr. Os valores de Sr são altos para illitas puras, dessa forma, conclui-se que se trata, em maiores proporções, de concentrados contendo illita/esmectita. As razões Rb^{87}/Sr^{86} variam entre 8.3 e 14.7, mostrando-se favoráveis para datações diretas Rb/Sr, relativamente pouco dependentes de variações nas razões iniciais Sr^{87}/Sr^{86} . Os cinco pontos analíticos incluídos no Anexo 7, Figura 4, pertencem a três amostras diferentes, não podendo ser reunidos em uma isócrona.

Para a amostra CH 06 (Anexo 7, Figura 5), como os pontos estavam bastante próximos, e seus retângulos de erro relativamente grandes, foi fixada artificialmente, para o cálculo de idade, uma razão inicial Sr^{87}/Sr^{86} em 0.709, idêntica à da água do mar. A idade obtida é de 228 ± 8 Ma, podendo-se inferir que possivelmente tal evento diagenético tenha sido precoce, visto que não se diferencia da isócrona de rocha total, o qual corresponderia à sedimentação da seqüência.

No caso da amostra FP04-05 foram também encontradas dificuldades de interpretação, por serem disponíveis apenas dois pontos analíticos. Tendo em vista que eles posicionaram-se bastante afastados (Anexo 7, Figura 6), foi tentado o cálculo de idade isocrônica mediante utilização do programa Isoplot 3.0, com o artifício de inserir duas vezes cada medida para possibilitar o funcionamento do programa. A isócrona calculada dessa forma apresenta idade de 233 ± 18 Ma (critério 1σ), e razão inicial Sr^{87}/Sr^{86} de 0.7108 ± 0.0033 . Esses dados servem apenas como referência para a idade das illitas diagenéticas, devido ao erro relativamente grande. Essa isócrona e a de rocha total não se diferenciam dentro do erro experimental e, de acordo com os valores médios de idade entre elas, diferença de cerca de 20 Ma, pode inferir-se que a diagênese tenha ocorrido tardivamente.

No caso da amostra CH 01, obteve-se apenas um ponto analítico, inviabilizando assim a possibilidade de construção de um diagrama isocrônico. Além disso, esse ponto apresenta-se muito deslocado em relação aos demais pontos obtidos (Anexo 7, Figura 4), na parte superior do diagrama. Tal posição e a razão inicial de 0,7116, obtida quando usada a idade de 266 ± 39 Ma, aplicando-se ferramentas do programa Isoplot 3.0, confirmam a idéia já exposta com relação às amostras de rocha total, em que predominariam materiais detriticos.

7 CONCLUSÕES

As análises de rocha total pelo método Rb/Sr realizadas nas amostras CH 06, FP04-05 e CH 01, indicaram idades de 229, 255 e 266 Ma, respectivamente. Essas idades são compatíveis com as idades estratigráficas das formações Serra Alta, Iratí e Rio Bonito, obtidas com base em estudos palinológicos de Daemon e Quadros (1970).

Tais idades são similares, dentro do erro experimental, às obtidas para concentrados de illitas em duas dessas amostras, 228 e 233 Ma.

Em relação às idades das illitas das formações Serra Alta e Iratí, cerca de 230 Ma, as análises realizadas permitiram a interpretação destas como sendo illitas diagenéticas. No caso da Formação Serra Alta essas illitas são indicativas da ocorrência de uma diagênese precoce, uma vez que as idades das isócronas de rocha total e concentrados de illitas são muito próximas. Entretanto, no caso da Formação Iratí, as illitas podem indicar uma diagênese tardia, já que as idades entre rocha total e concentrados de illita apresentam diferença de cerca de 20 Ma.

Não há evidências de que essas illitas tenham sido afetadas pelo evento termal ocorrido com o derrame de lavas basálticas da Formação Serra Geral, ocorrido entre 137 e 127 Ma. O Rb e o Sr permaneceram nesse sistema fechado de rocha total como illitas, apesar do evento térmico regional.

Este trabalho conclui que o método de preparação de amostras para análises Rb/Sr nas rochas sedimentares estudadas parece adequado em situações como as descritas :

- 1 - Amostras de granulação muito fina (argila e no máximo certa quantidade de silte), com pequena quantidade de material detritico visível, de granulação maior.
- 2 - Preparação em fragmentos de tamanho pequeno, cerca de 1 cm³.
- 3 - Controle por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.
- 4 - Escolha feita por análises de fluorescência de raios X, com base no maior espalhamento Rb/Sr, o que aumenta a precisão dos dados.

O estudo apresenta boas possibilidades para realização de trabalhos futuros, com o aumento da quantidade de material a ser analisado, 15 a 20 fragmentos de cada amostra, ao invés de 4 ou 5, aumentando a chance de espalhamento.

Dessa forma, existirão melhores opções para a escolha dos fragmentos para análise isotópica, sendo escolhidos pelo menos 6 fragmentos, com tamanho de cerca de 1 cm³ cada, uma vez que o maior número de análises significa uma melhor estatística e com isso, melhor precisão dos dados.

As interpretações devem se adequar a cada caso. Por exemplo, considerar a existência de *outliers*, e excluí-los dos cálculos.

Finalmente, a pesquisa reforça a idéia de "mistura mecânica" e "dispersão uniforme do material no ambiente de sedimentação", preconizadas em Cordani et al (1978) e Cordani et al (1985).

8 BIBLIOGRAFIA

- ASSINE, M.L. 1996. Aspectos da estratigrafia das seqüências pré-carboníferas da Bacia do Paraná no Brasil. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. Tese de Doutoramento, 207p.
- CASTRO, J.C. 1999. *Estratigrafia de seqüências das formações Campo Mourão (parte superior) e Taciba, Grupo Itararé, e do Membro Triunfo, Formação Rio Bonito, no leste da Bacia do Paraná*. Rio Claro, 64p. (Tese de Livre-Docência apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho").
- CORDANI, U.G.; KAWASHITA, K.; THOMAZ FILHO, A. 1978. The applicability of the Rb-Sr method to shales and related rocks. *AAPG Studies in Geology*, 6:93-117.
- CORDANI, U.G.; KAWASHITA, K.; THOMAZ FILHO, A.; NEVES, B.B.B. 1985. On the applicability of the Rb-Sr method to argillaceous sedimentary rocks: some examples from precambrian sequences of Brazil. *Giomale di Geologia*, 47:263-280.
- DAEMON, R. F.; QUADROS, L.P. Bioestratigrafia do Neopaleozóico da Bacia do Paraná. CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 26, Brasília, 1970. *Anais*. Brasília, SBG, p.359-412.
- GESICKI, A.L.D.; RICCOMINI, C.; BOGGIANI, P.C.; COIMBRA, A.M. 1998. The Aquidauana Formation (Paraná Basin) in the context of the late Paleozoic glaciation in western Gondwana. *Journal of African Earth Sciences*, 27:81-82.
- GESICKI, A.L.D.; RICCOMINI, C.; BOGGIANI, P.C. Ice flow direction during late Paleozoic glaciation in western Paraná Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, (no prelo).
- GOMES, C. B. 1984. *Técnicas analíticas aplicadas à geologia*. Blucher. São Paulo, 218p.
- FAURE, G. 1986. *Principles of isotope geology*. John Wiley & Sons, Inc. United States, 589p.
- HACHIRO, J.; COIBRA, A.M.; MATOS, S.L.F. 1993. O caráter cronoestratigráfico da unidade Irati. In: SIMPÓSIO SOBRE CRONOESTRATIGRAFIA DA BACIA DO PARANÁ, 1, Rio Claro. Resumos. Rio Claro, UNESP/SBG, p.62-63.
- HARPER, C.T. 1973. *Geochronology: radiometric dating of rocks and minerals*. Dowden, Hutchinson and Ron, Pennsylvania, 469p.
- KAWASHITA, K. 1972. Método Rb-Sr em rochas sedimentares: aplicação para as bacias do Paraná e do Amazonas. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. Tese de Doutoramento, 111p.
- MATOS, S. L. F. 1999. História deposicional e idade do intervalo portador de carvão da Formação Rio Bonito, Permiano da Bacia do Paraná, no depósito de carvão Candiota, RS. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. Tese de Doutoramento, 158p.
- MILANI, E.J.; FRANÇA, A.B.; SCHNEIDER, R. 1994. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências*. PETROBRÁS, 8:69-82.

MILANI, E.J. & THOMAZ FILHO, A. 2000. Sedimentary basins of South America. In: CORDANI, U.G.; MILANI, E.J.; THOMAZ FILHO, A.; CAMPOS, D.A. *Tectonic evolution of South America*. 31st International Geological Congress, Rio de Janeiro, p.389-449.

MISUZAKI, A.M.P. 1992. Comportamento do Rb e Sr em sedimentos recentes: implicações na datação radiométrica de rochas sedimentares. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. Tese de Doutoramento, 140p.

O'BRIEN, N.R & SLATT, R.M. 1990. *Argillaceous rock atlas*. Springer-Verlog, New York. 141p.

PICARD, M.D; HIGH, L.R. 1973. *Sedimentary structures of ephemeral streams*. Elsevier Scientific Publishing Company. New York, 223p.

ROCHA-CAMPOS, A.C. & SANTOS, P.R. 1981. The Itararé Subgroup and San Gregório Formation, Paraná Basin, southeastern South America. In: HAMBREY, M.J. & HARLAND, W.B. (eds.). *Earth's pre-Pleistocene Glacial Record*. Cambridge University Press. Cambridge, p.842-852.

ROHN, R. 1994. Evolução ambiental da Bacia do Paraná durante o Neopermiano no leste de Santa Catarina e do Paraná. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. Tese de Doutoramento (Volume 2).

SANTOS, P.R.; ROCHA-CAMPOS, A.C.; CANUTO, J.R. 1996. Patterns of the late Paleozoic deglaciation in the Paraná Basin, Brazil. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 125:165-184.

SANTOS, R.P. 1994. Datation K/Ar et Rb/Sr d'argiles de minéralisations et de diagenèse le long de la côte Est de l'Amérique du Sud. Implications géodynamiques. *These. L'Université Joseph Fourier-Grenoble 1*.

SCHNEIDER, R.L.; MÜHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R.A.; DAEMON, R.F.; NOGUEIRA, A.A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, Porto Alegre. *Anais*. Porto Alegre, SBG, v.1, p.41-65.

THOMAZ FILHO, A. 1976. Potencialidades do método Rb-Sr para datação de rochas sedimentares argilosas. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. Tese de Doutoramento, 128p.

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 Planet. Sci. Lett.* 121:333-348.

WELTON, J.E. 1984. *SEM petrology atlas*. The American Association of Petroleum Geologists. Tulsa, USA, 237p.

WILSON, M.J. 1987. *Handbook of determinative methods in clay mineralogy*. Blackie. Glasgow, 308p.

ZALÁN, P.V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; MARQUES, A.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; APPI, V.T.; ZANOTTO, O.A. 1990. Bacia do Paraná. In: DE RAJA GABAGLIA, G.P. & MILANI, E.J. (coords.). *Origem e evolução de bacias sedimentares*. PETROBRÁS, Rio de Janeiro, p.135-168.

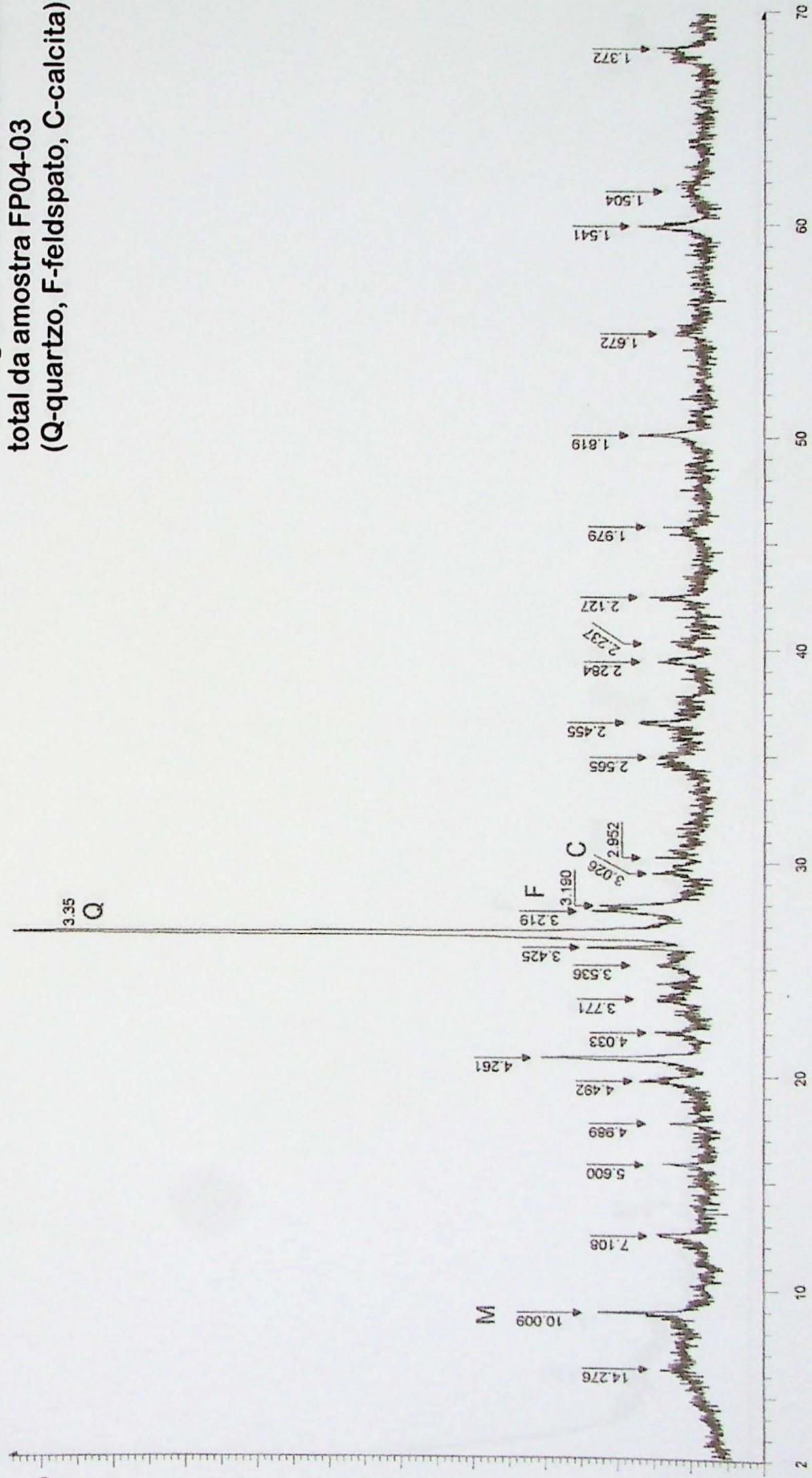
9 ANEXOS

Anexo 1

Difratogramas de raios X de rocha total

(No gráfico está indicada a indexação dos picos, com valores em angstrom Å)

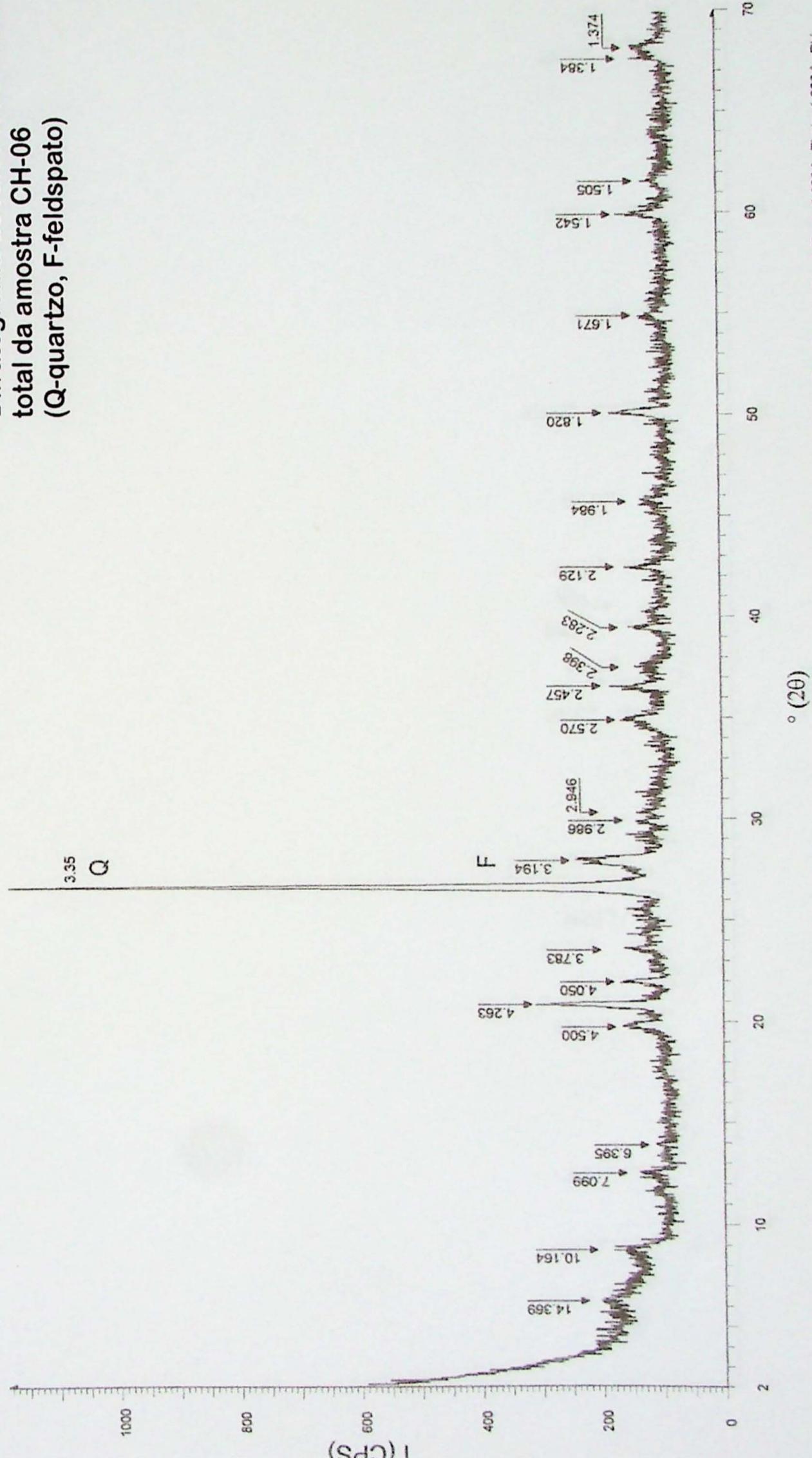
Difratograma de raios-X de rocha
total da amostra FP04-03
(Q-quartzo, F-feldspato, C-calcita)



o (20)

Ac:valalucy@FP04-03 DN.RAW - File: FP04-03 DN.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 16 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Operations: Import

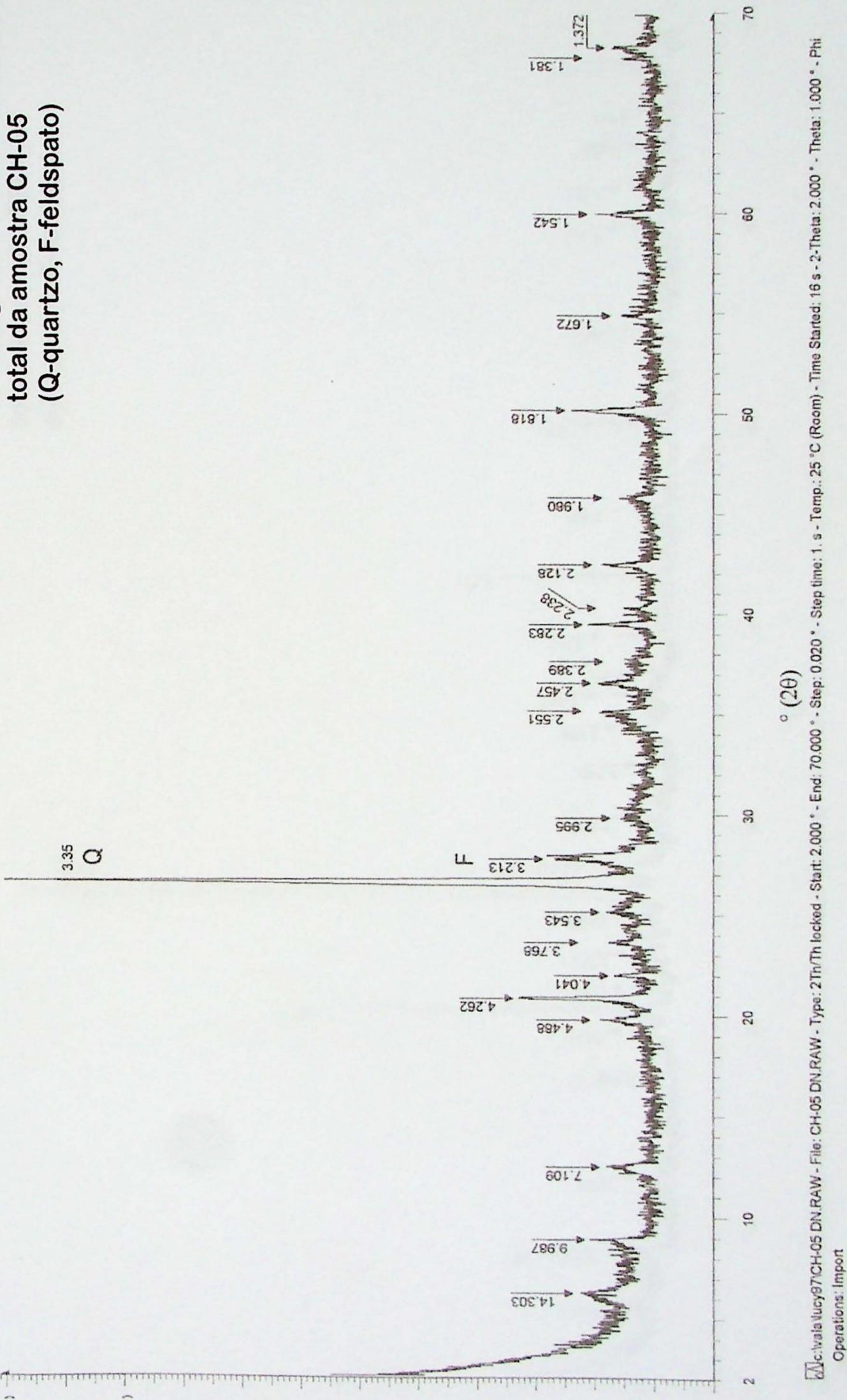
**Difratograma de raios-X de rocha
total da amostra CH-06
(Q-quartzo, F-feldspato)**



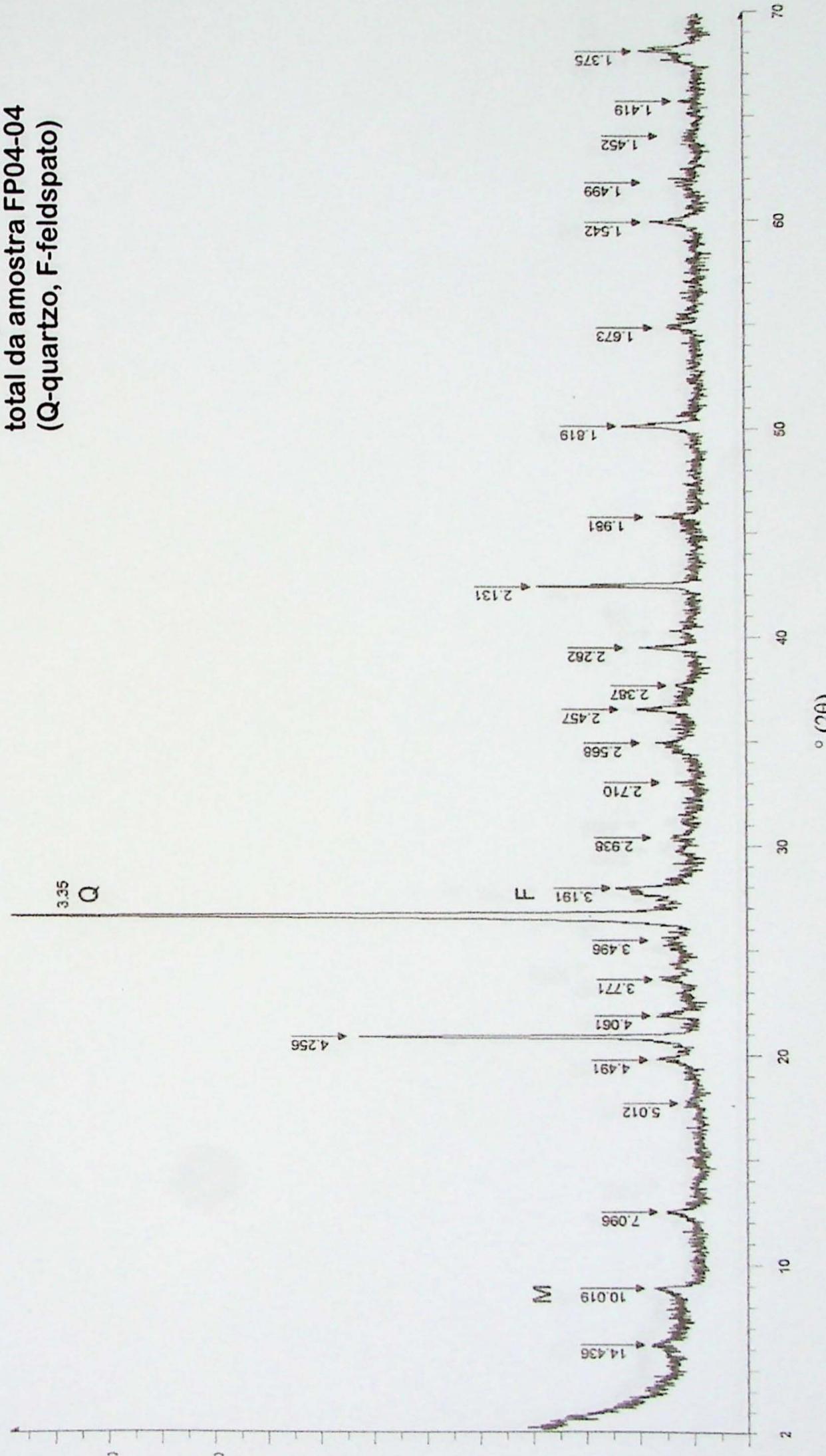
E:\lcl\vala\lucy\07CH-06.DN.RAW - File: CH-06.DN.RAW - Type: 2Theta/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 2.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.5 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 16 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi

Operations: Import

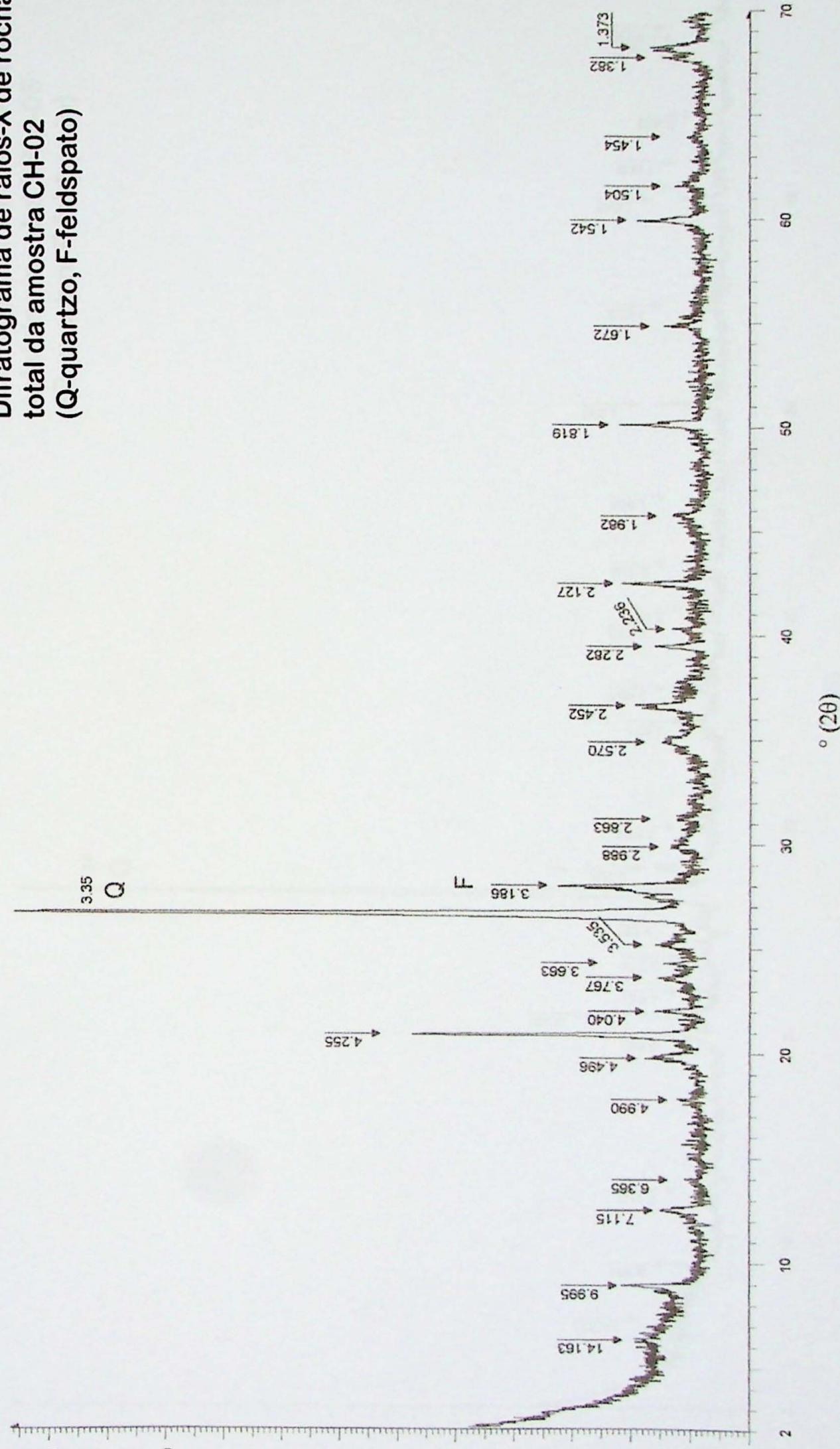
Difratograma de raios-X de rocha
total da amostra CH-05
(Q-quartzo, F-feldspato)



Difratograma de raios-X de rocha
total da amostra FP04-04
(Q-quartzo, F-feldspato)

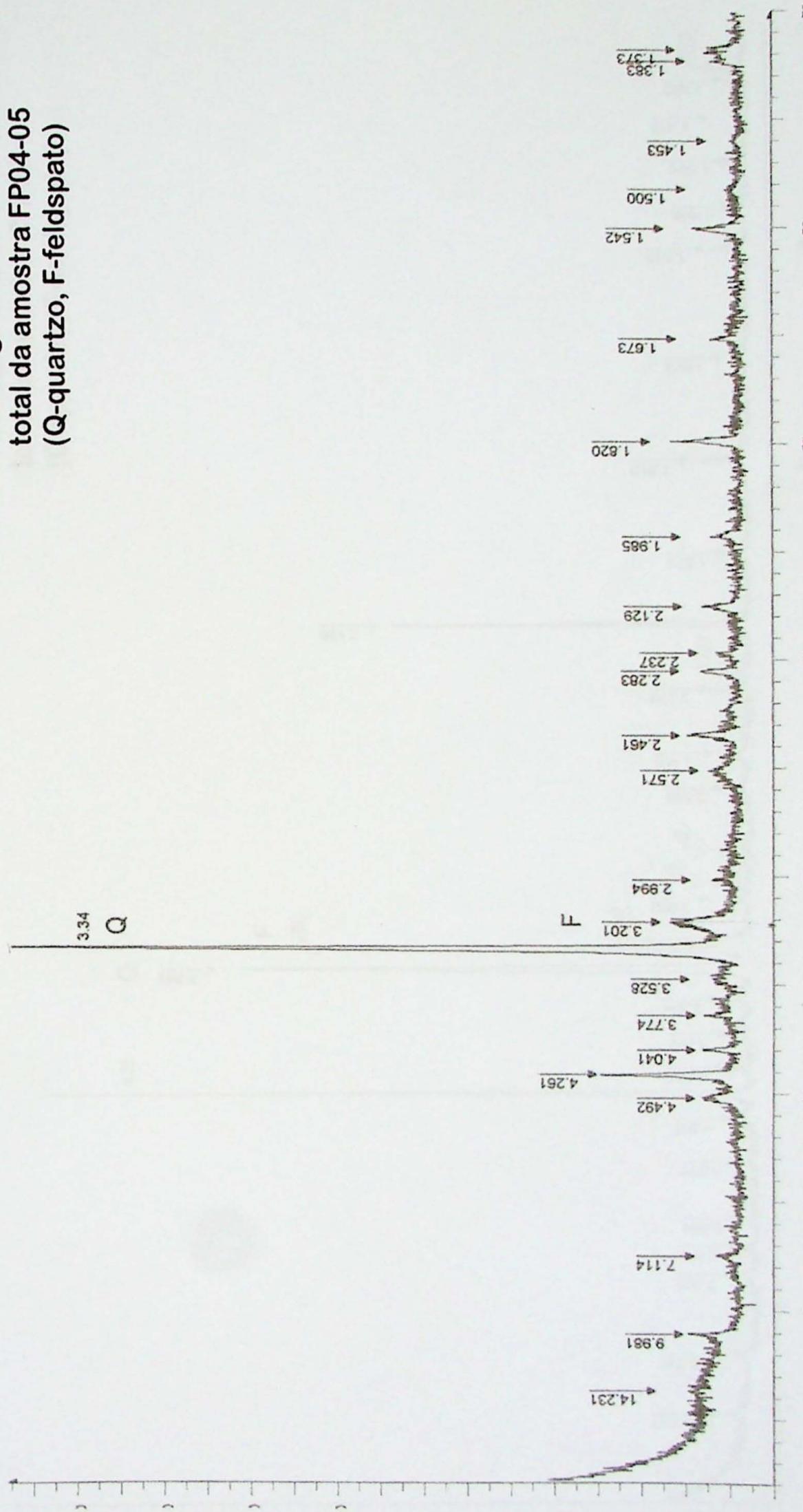


Difratograma de raios-X de rocha
total da amostra CH-02
(Q-quartzo, F-feldspato)



File: CH-02.DN.RAW - File: CH-02.DN.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 16 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0 ° (20)
Operations: Import

Difratograma de raios-X de rocha
total da amostra FP04-05
(Q-quartzo, F-feldspato)

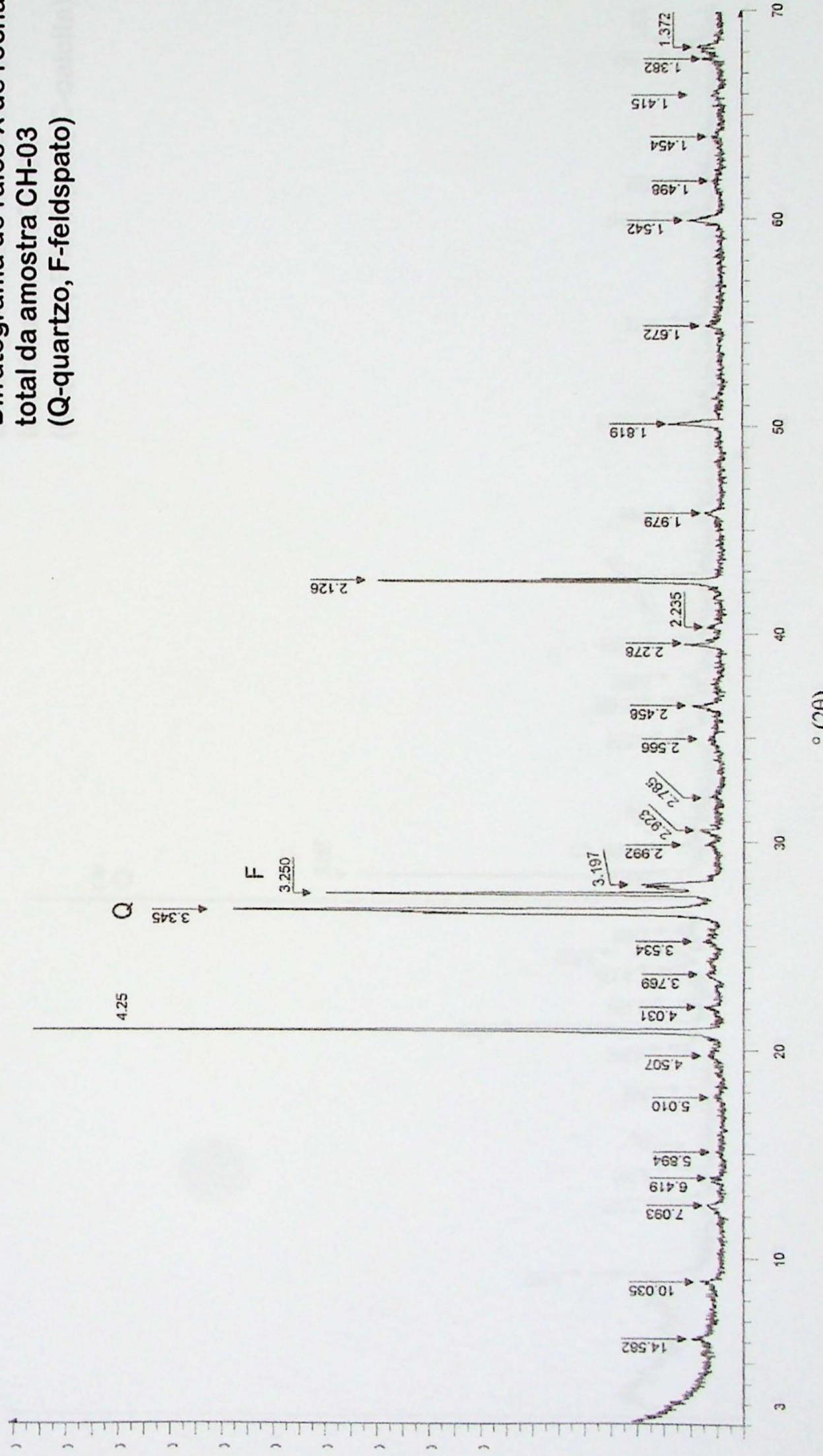


° (20)

E:\Vala\Lucy97\FP04-05.DN.RAW - File: FP04-05.DN.RAW - Type: 2Theta/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 16 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 °

Operations: Import

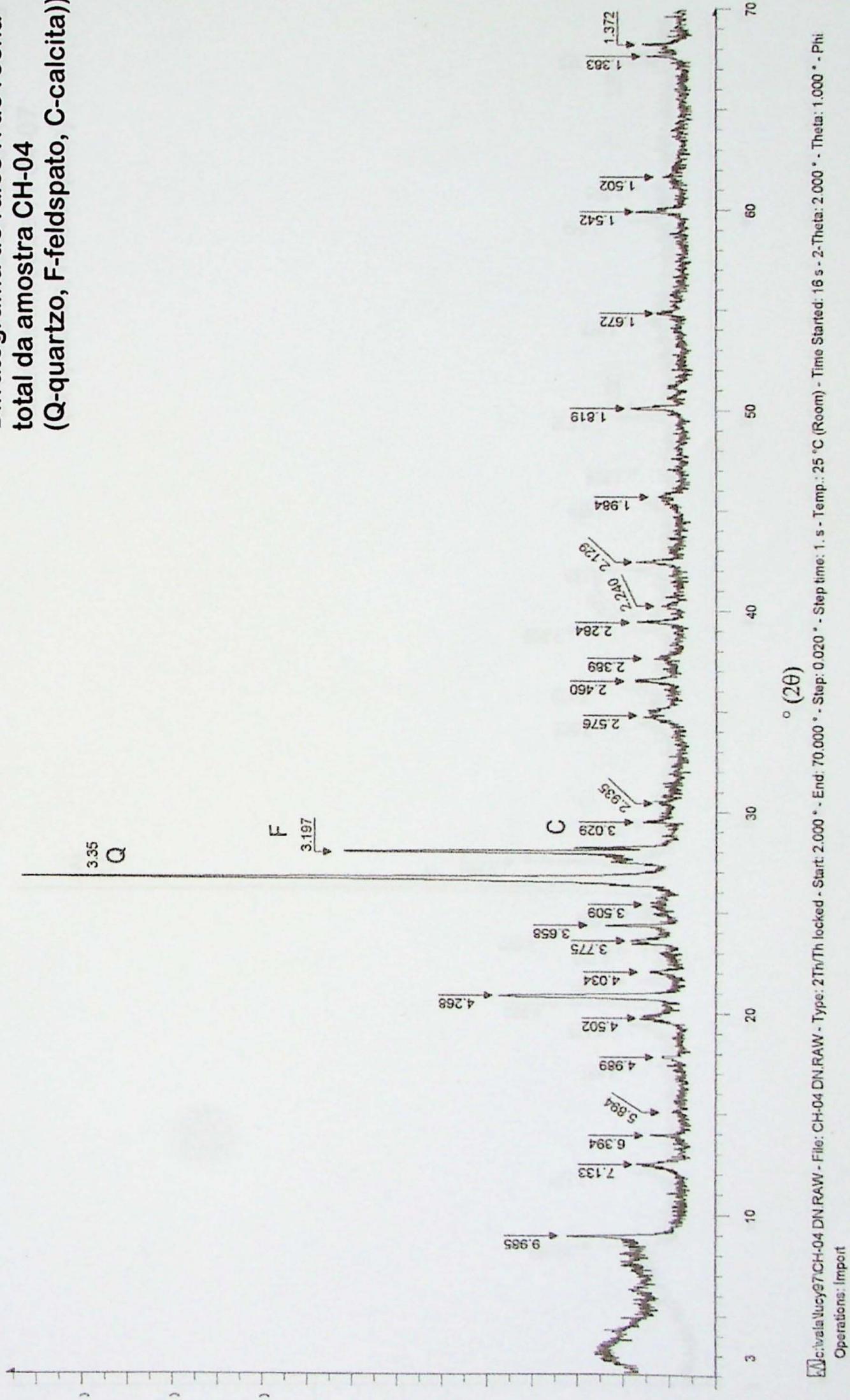
Difratograma de raios-X de rocha total da amostra CH-03 (Q-quartzo, F-feldspato)



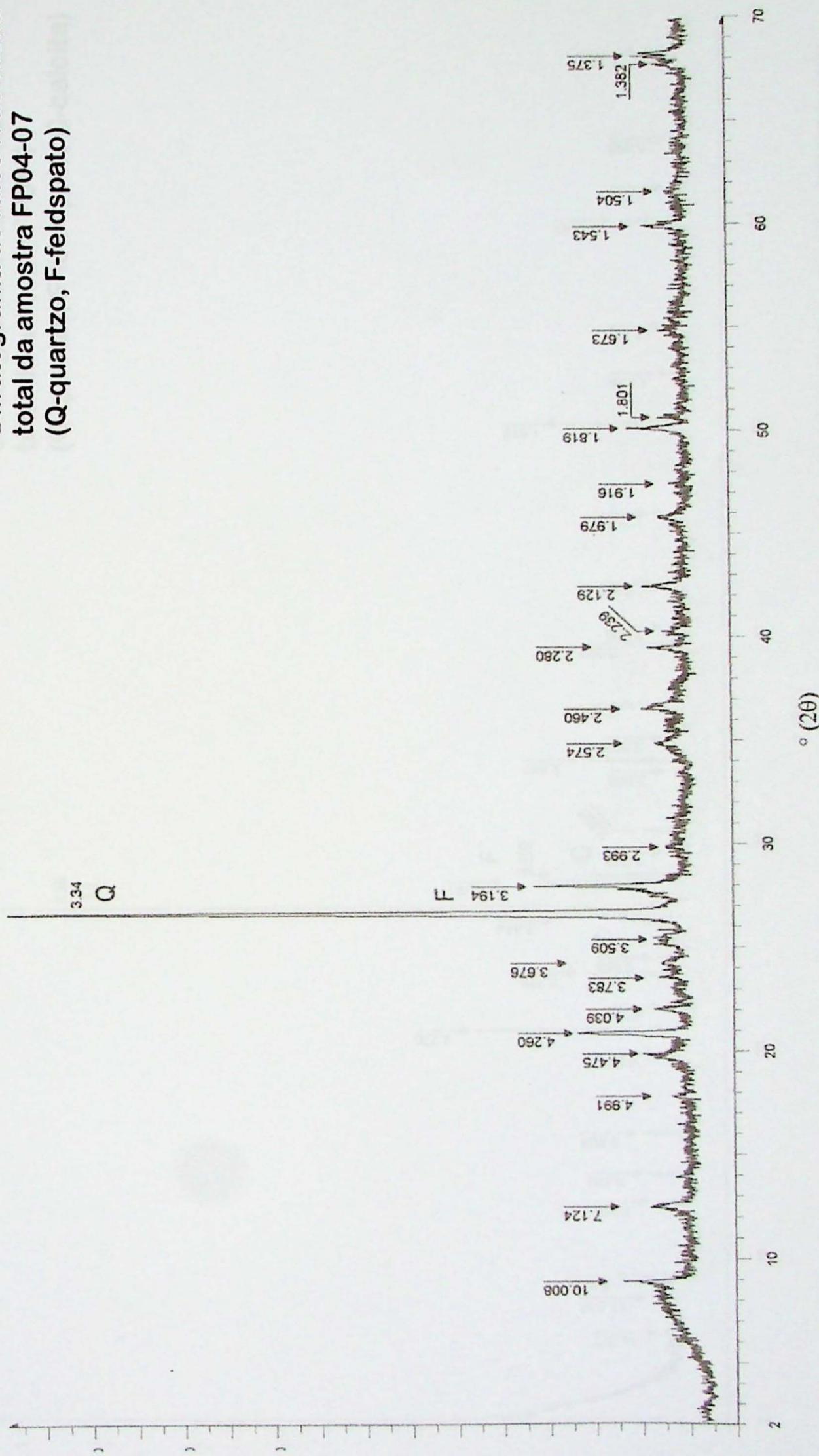
[E:\cival\Lucy97\CH-03 DN RAW - File: CH-03 DN.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.5 - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 16-s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.000 °]

Operations: Import

**Difratograma de raios-X de rocha
total da amostra CH-04
(Q-quartzo, F-feldspato, C-calcita))**

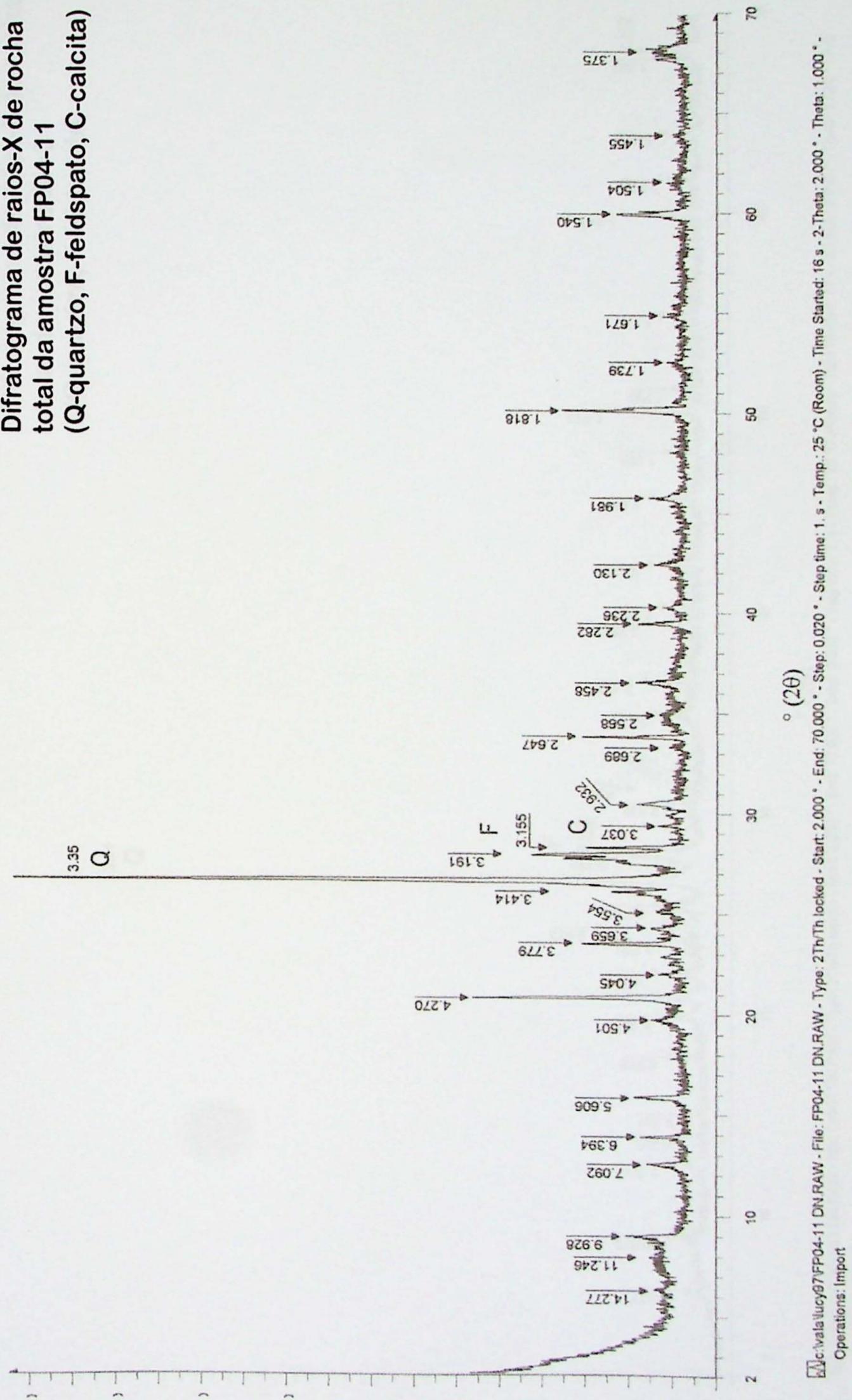


Difratograma de raios-X de rocha
total da amostra FP04-07
(Q-quartzo, F-feldspato)

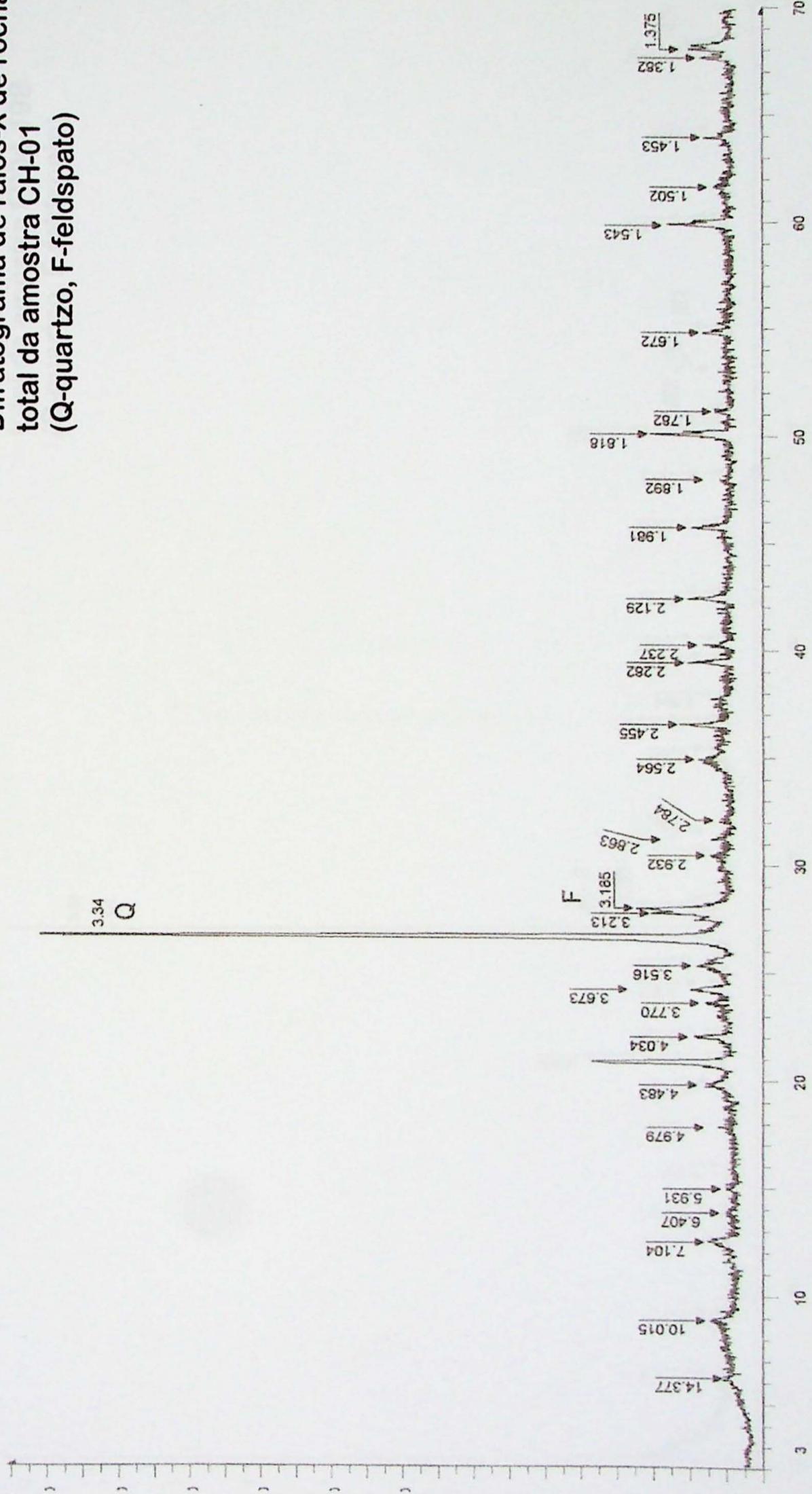


File: FP04-07.DN.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000° - End: 70.000° - Step: 0.020° - Step time: 1.5 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 16 s - 2-Theta: 2.000° - Theta: 1.000° - Operations: Import

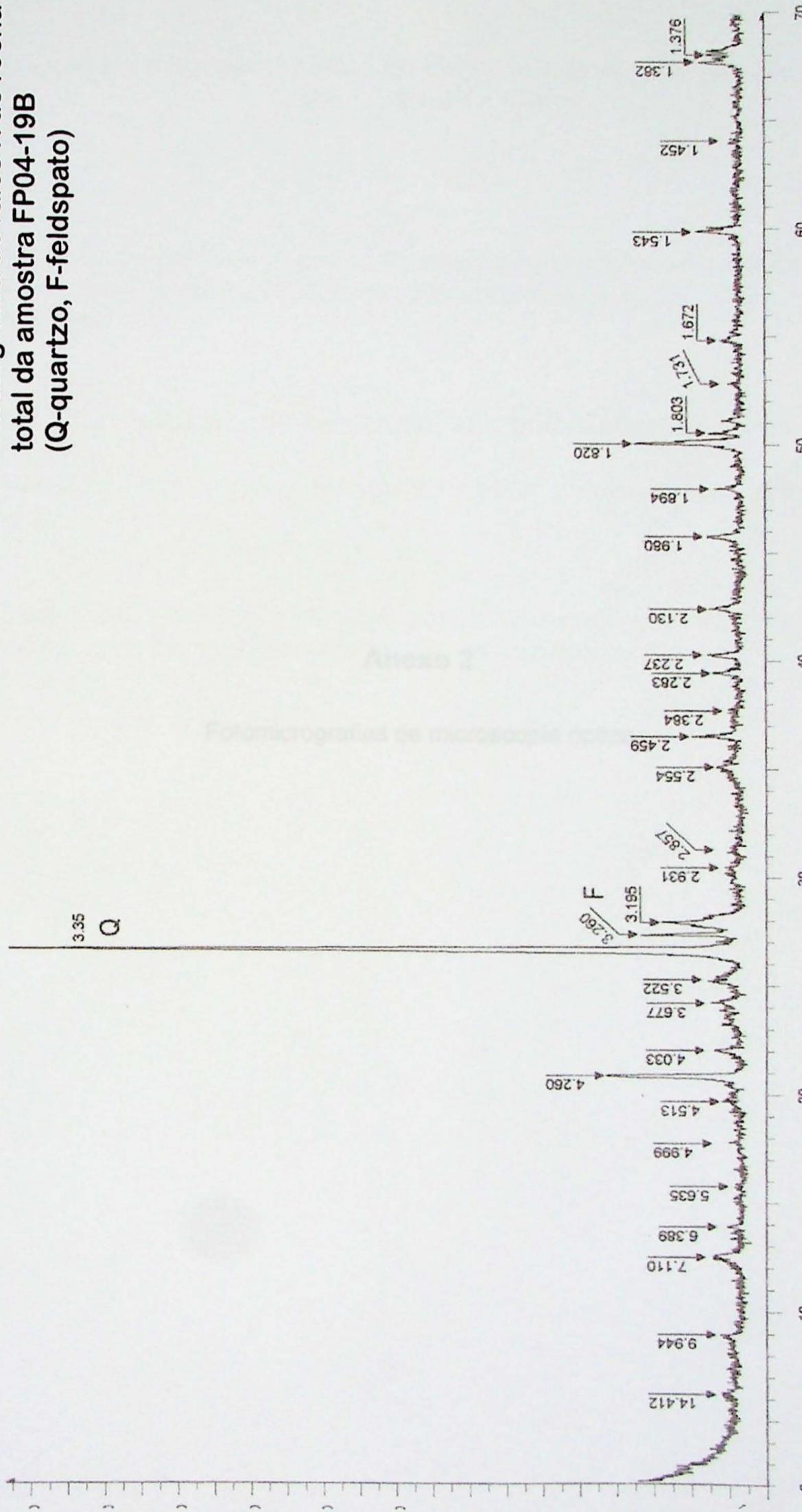
Difratograma de raios-X de rocha total da amostra FP04-11 (Q-quartzo, F-feldspato, C-calcita)



**Difratograma de raios-X de rocha
total da amostra CH-01
(Q-quartzo, F-feldspato)**



**Difratograma de raios-X de rocha
total da amostra FP04-19B
(Q-quartzo, F-feldspato)**



o (2θ)

Ac:vala Lucy97FP04-19B.DN.RAW - File: FP04-19B.DN.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 69 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000

Operations: Import

Anexo 2

Fotomicrografias de microscopia óptica

**Legenda de fotomicrografias de microscopia óptica das lâminas,
CH06, FP04-05 e CH01**

CH06-01: visão geral do sedimento, 10x, polarizadores de nicol cruzados

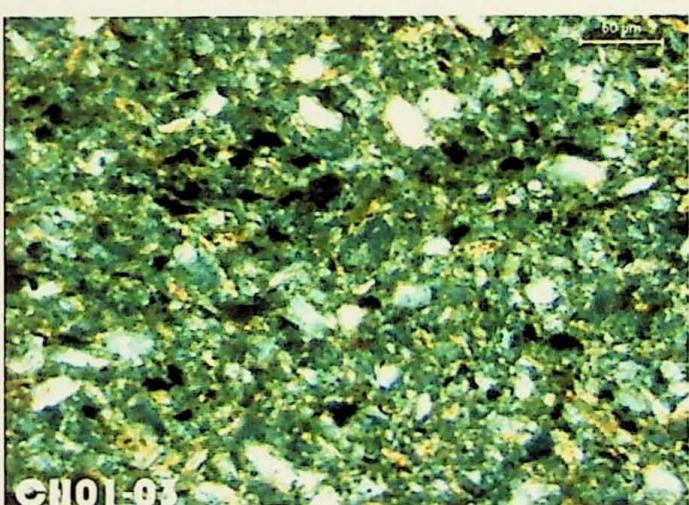
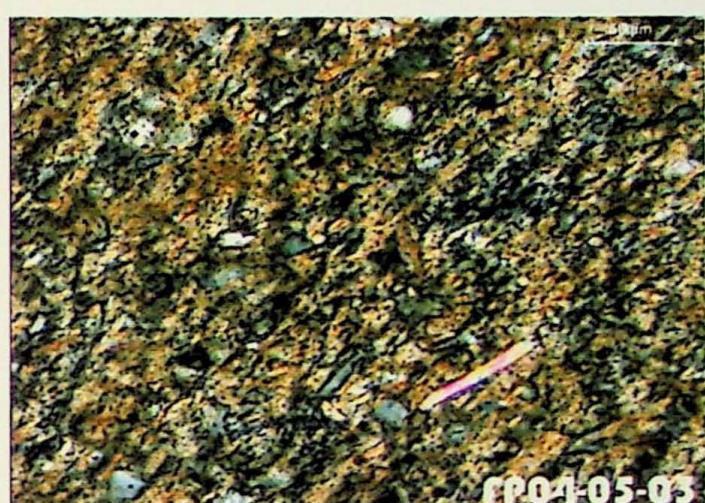
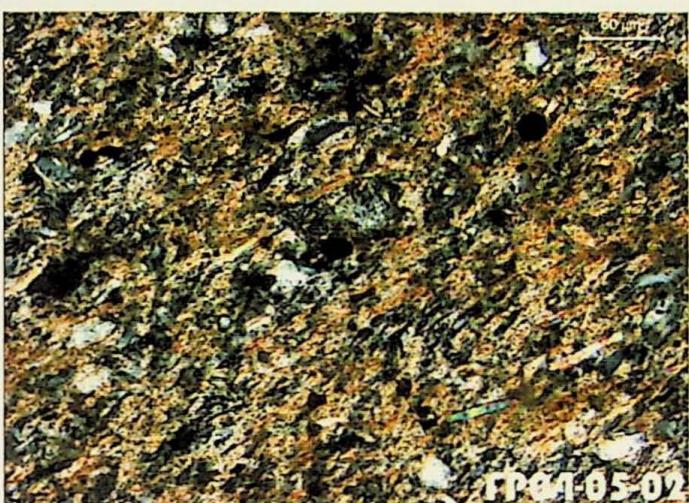
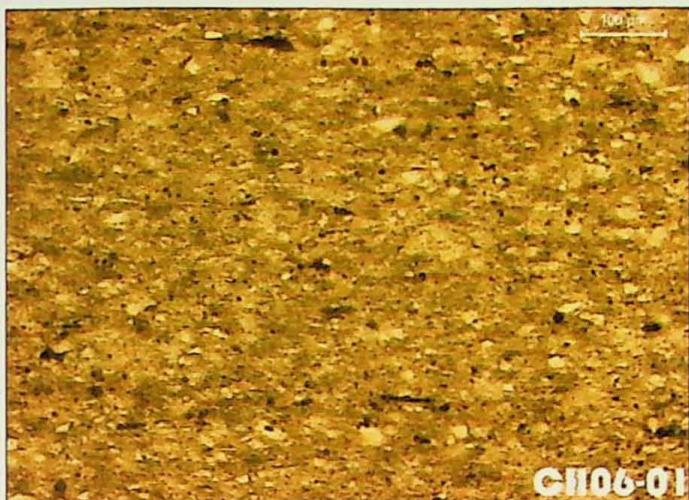
CH06-03: detalhe da foto CH06-01, 20x, polarizadores de nicol descruzados

FP04-05-02: visão geral do sedimento, 20x, polarizadores de nicol cruzados

FP04-05-03: visão de grãos de quartzo e mica, polarizadores de nicol cruzados

CH01-03: detalhe da foto CH01-04, polarizadores de nicol cruzados

CH01-04: visão geral do sedimento, 5x, polarizadores de nicol descruzados



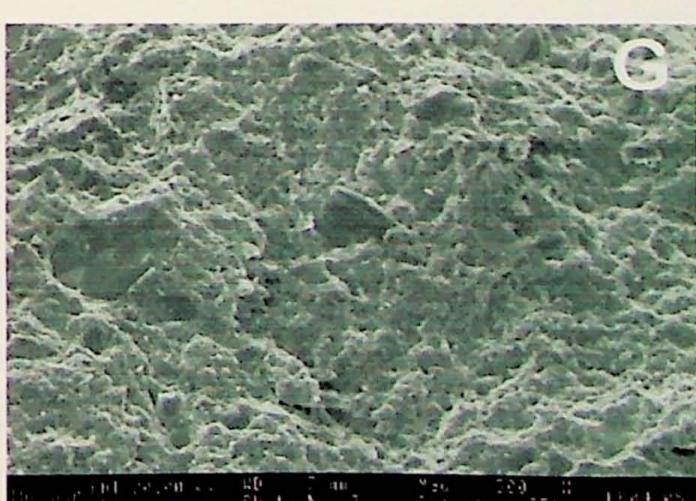
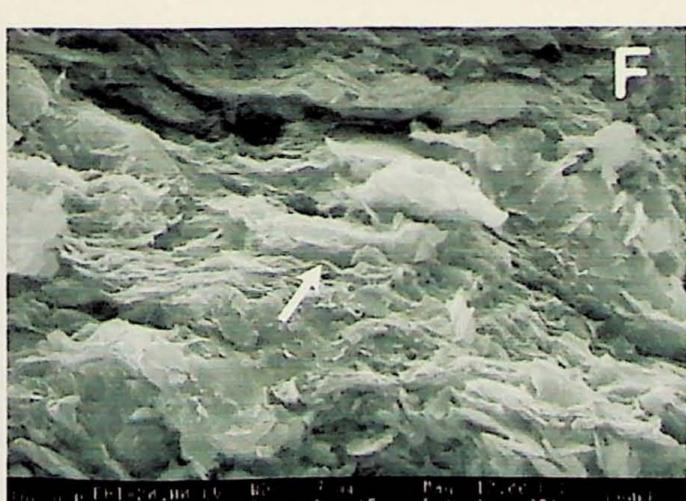
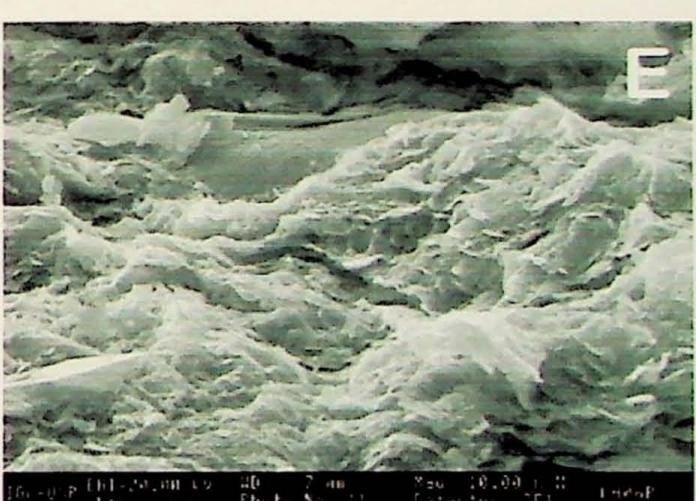
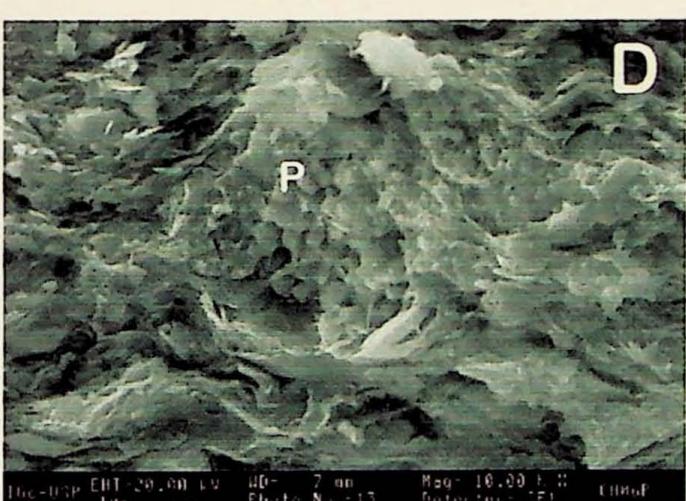
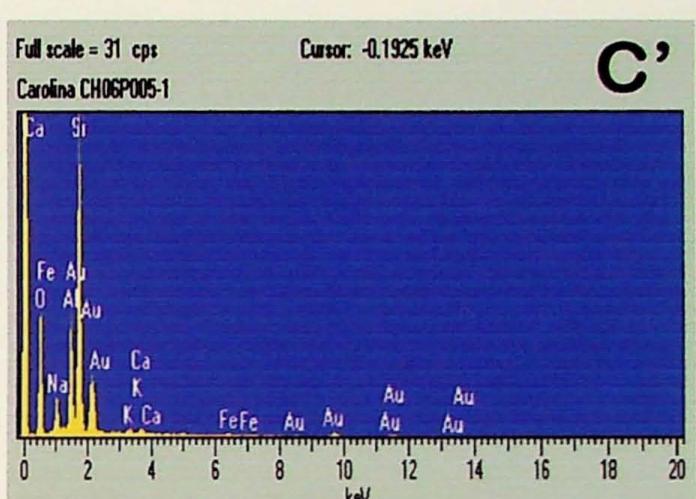
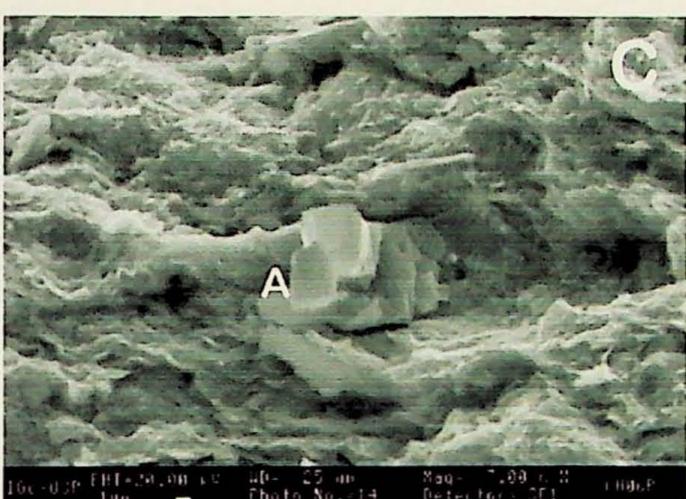
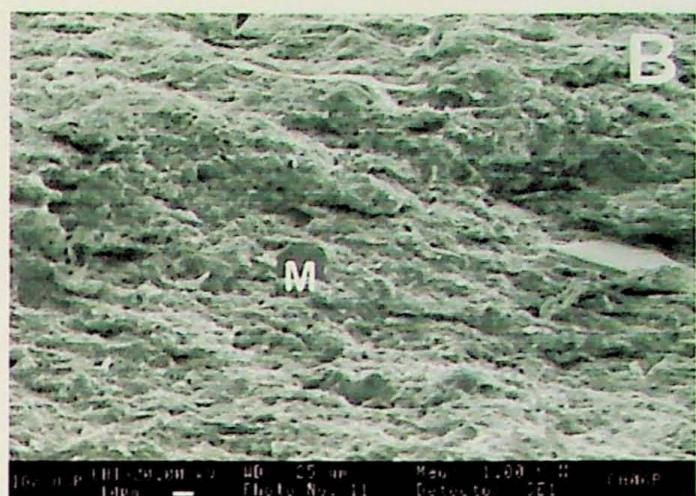
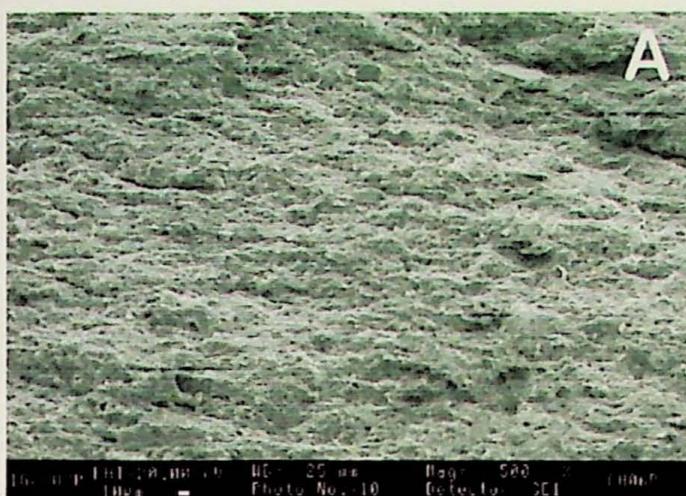
Anexo 3

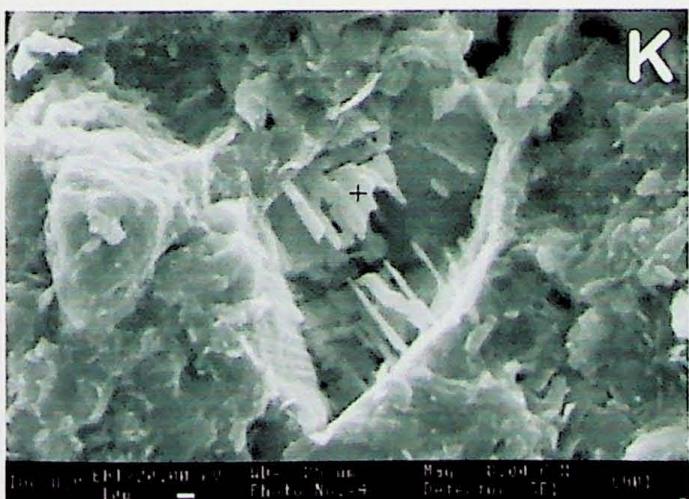
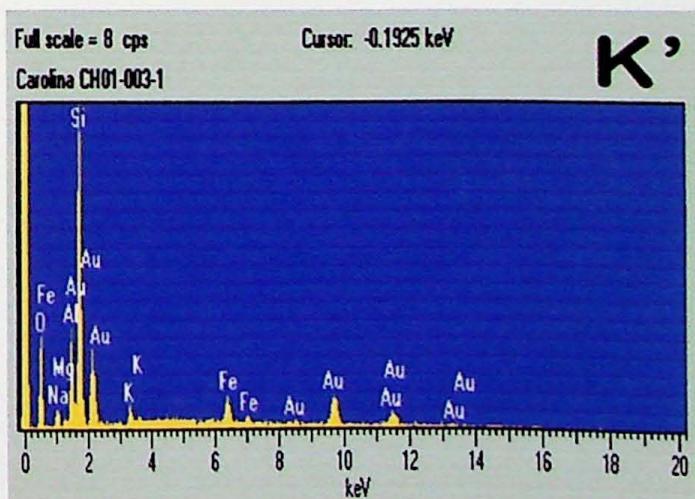
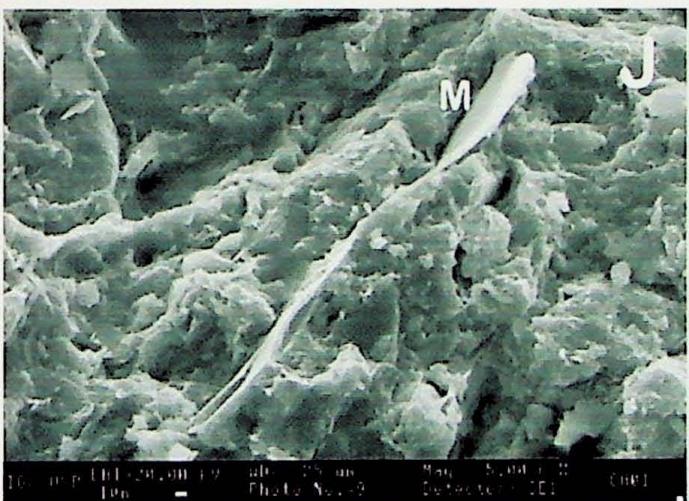
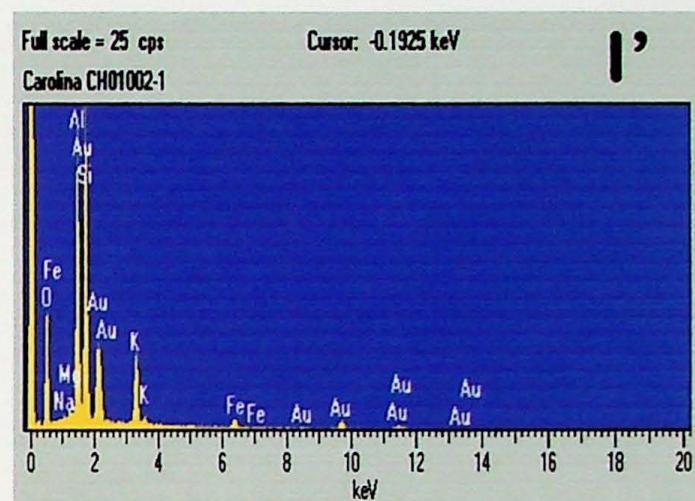
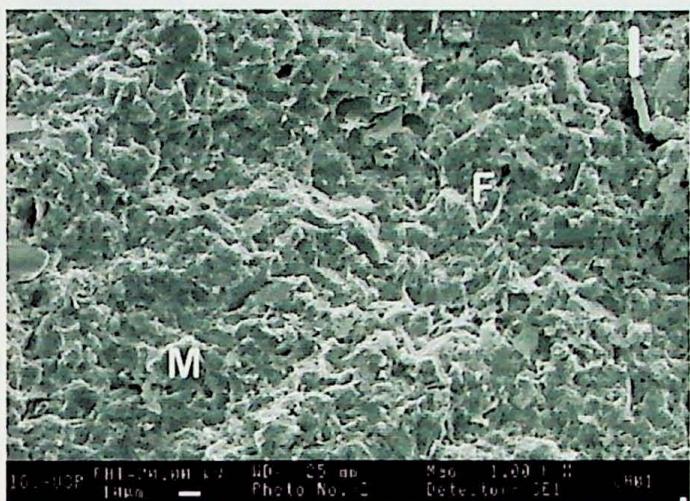
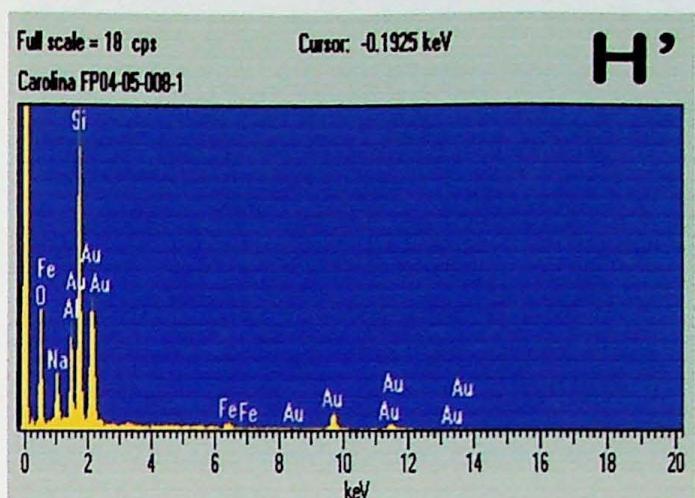
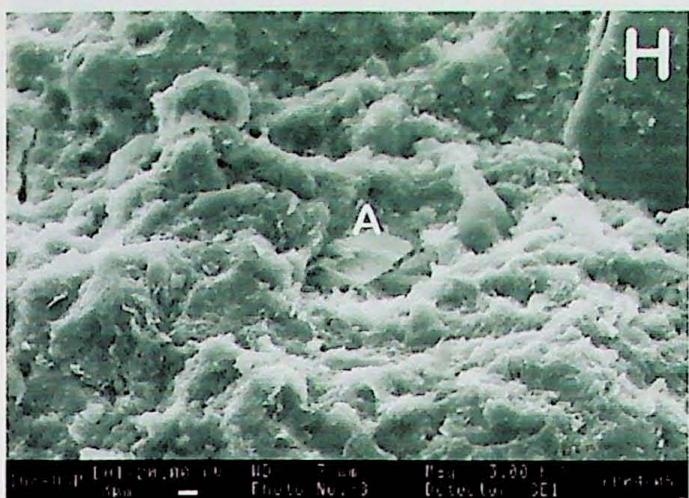
Imagens de microscopia óptica de varredura – sinal de elétrons secundários e espectros de EDS

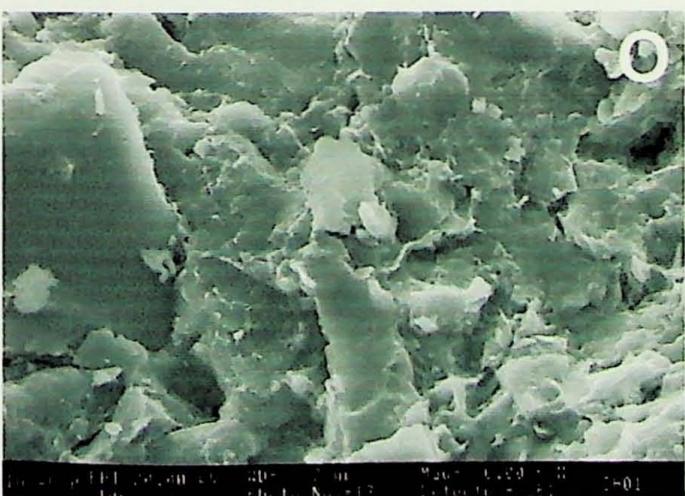
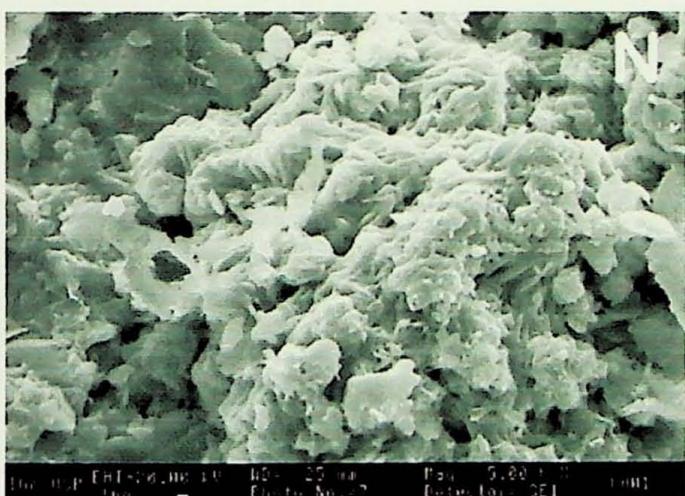
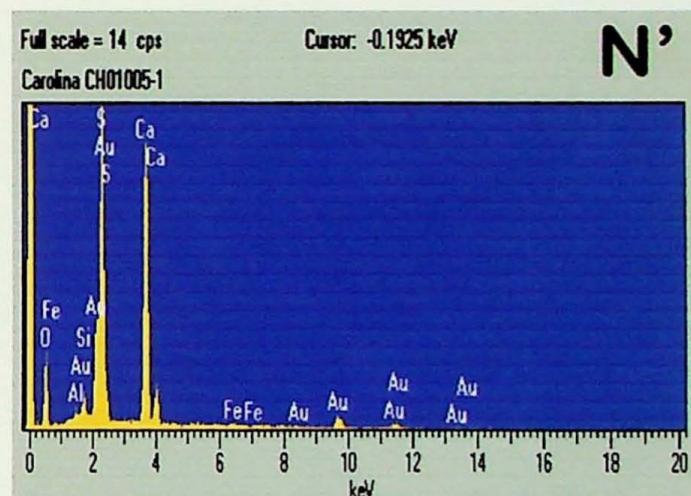
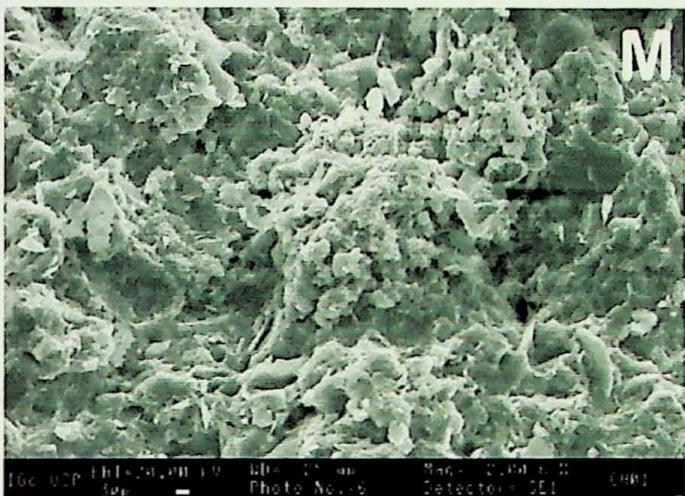
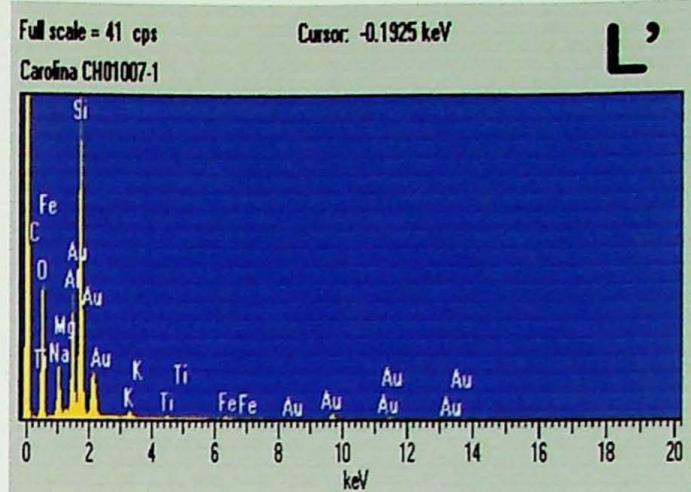
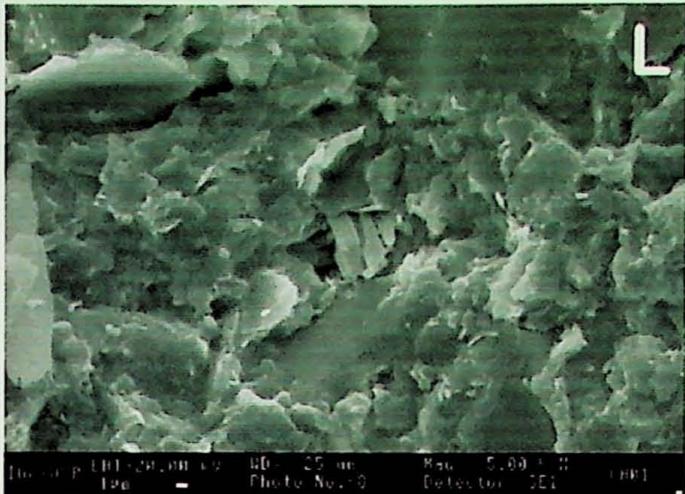
**Legenda das imagens MEV (sinal de eletrosecundários) obtidas para as amostras
CH-06, FP04-05 e CH-01**

- **A** - CH 06P – 1: visão geral da amostra em superfície perpendicular ao acamamento. Notar laminação da rocha.
- **B** - CH 06P – 2: detalhe da imagem anterior. Notar placas de mica (M) detritica orientadas perpendicularmente ao acamamento e paralelamente ao acamamento.
- **C** - CH 06P – 5: detalhe de albita (A) diagenética com possíveis feições de corrosão.
- **C'** - CH 06P – 5 – 1: EDS albita (A).
- **D** - CH 06P – 11: detalhe de nódulo que contém pirita (P), mostrando minerais posteriores a ela.
- **E** - CH 06P – 9: detalhe da matriz contendo finos argilominerais (illita/esmectita?) crescidos sobre ela.
- **F** - CH 06 – 6: detalhes da matriz argilosa mostrando sua incipiente orientação e argilominerais finos de formas arredondadas (illita/esmectita), crescidos sobre ela.
- **G** - FP 04-05 – 3: detalhe dos grãos detriticos (quartzo, mica e feldspato), mostrando sua angulosidade.
- **H** - FP 04-05 – 8: detalhe de cristal autigênico de albita (A) crescido em poro na matriz e exibindo feições de corrosão.
- **H'** - FP 04-05 – 8 – 1: EDS do cristal de albita (A).
- **I** - CH 01 – 1: visão geral do sedimento em plano paralelo ao acamamento. Notar placas angulosas de mica (M) na fração silte, grão de feldspato (F) dissolvido e matriz argilosa.
- **I'** - CH 01 – 2 – 1: EDS da placa de mica (M).
- **J** - CH 01 – 8: visão de placa de mica (M) detritica deformada por compactação.
- **K** - CH 01 – 3: detalhe de grão dissolvido (feldspato).
- **K'** - CH 01 – 3 – 1: EDS do grão dissolvido (análise efetuada no local da +).
- **L** - CH 01 – 7: cristais de mineral autigênico (albita?) crescidos em poro na matriz.
- **L'** - CH 01 – 7 – 1: EDS mineral diagenético (albita?) crescido em poro.

- **M** - CH 01 – 5: visão geral de cristais autigênicos de sulfato de cálcio crescidos em agregados sobre a matriz.
- **N** - CH 01 – 6: detalhe da imagem anterior, mostrando a morfologia dos cristais.
- **N'** - CH 01 – 5 – 1: EDS (S e Ca).
- **Q** - CH 01 – 9: detalhe de possíveis argilominerais illita/esmectita (vide seta) crescidas sobre a matriz argilosa.



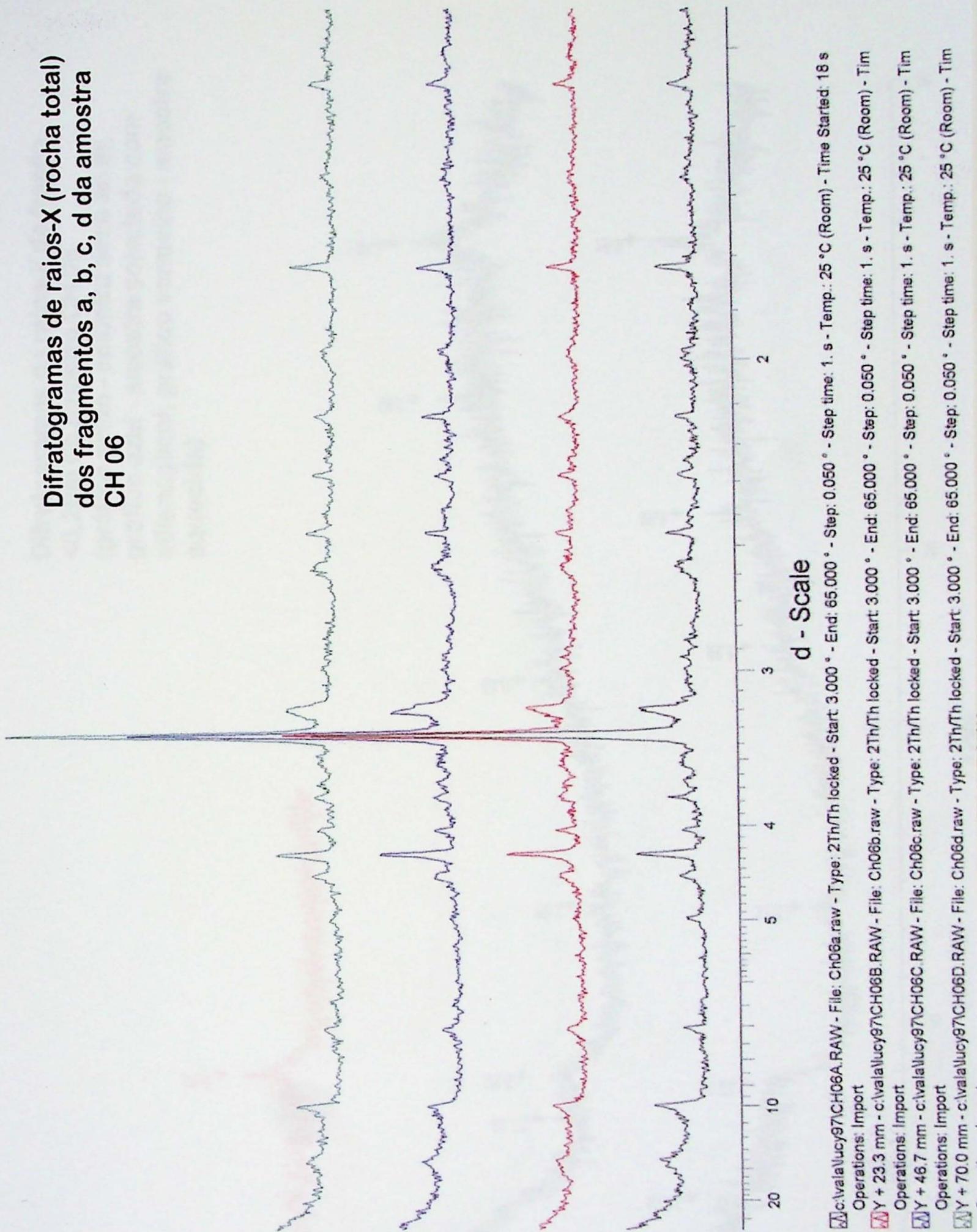




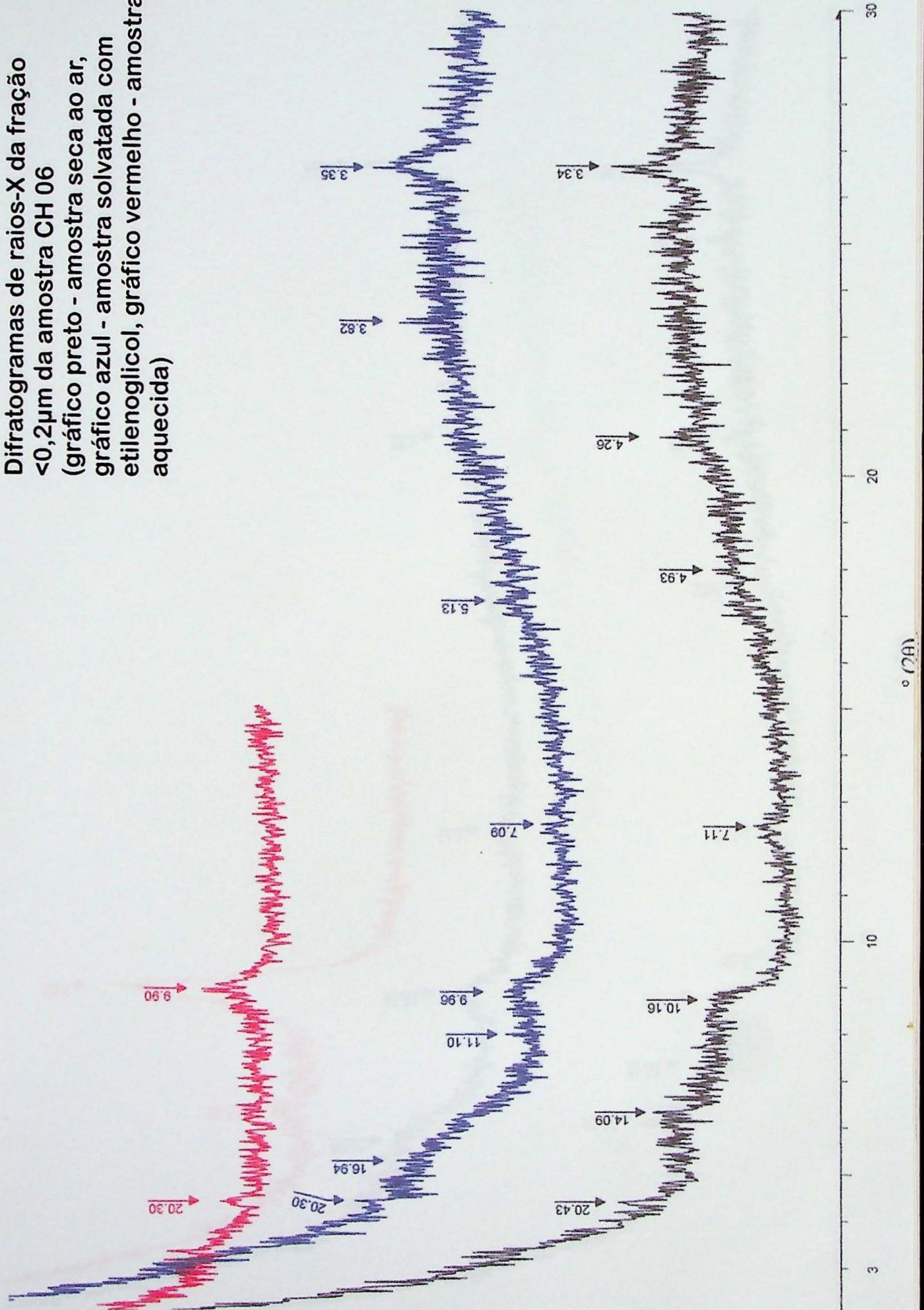
Anexo 4

Difratogramas de raios X das amostras CH 06, FP04-05 e CH 01

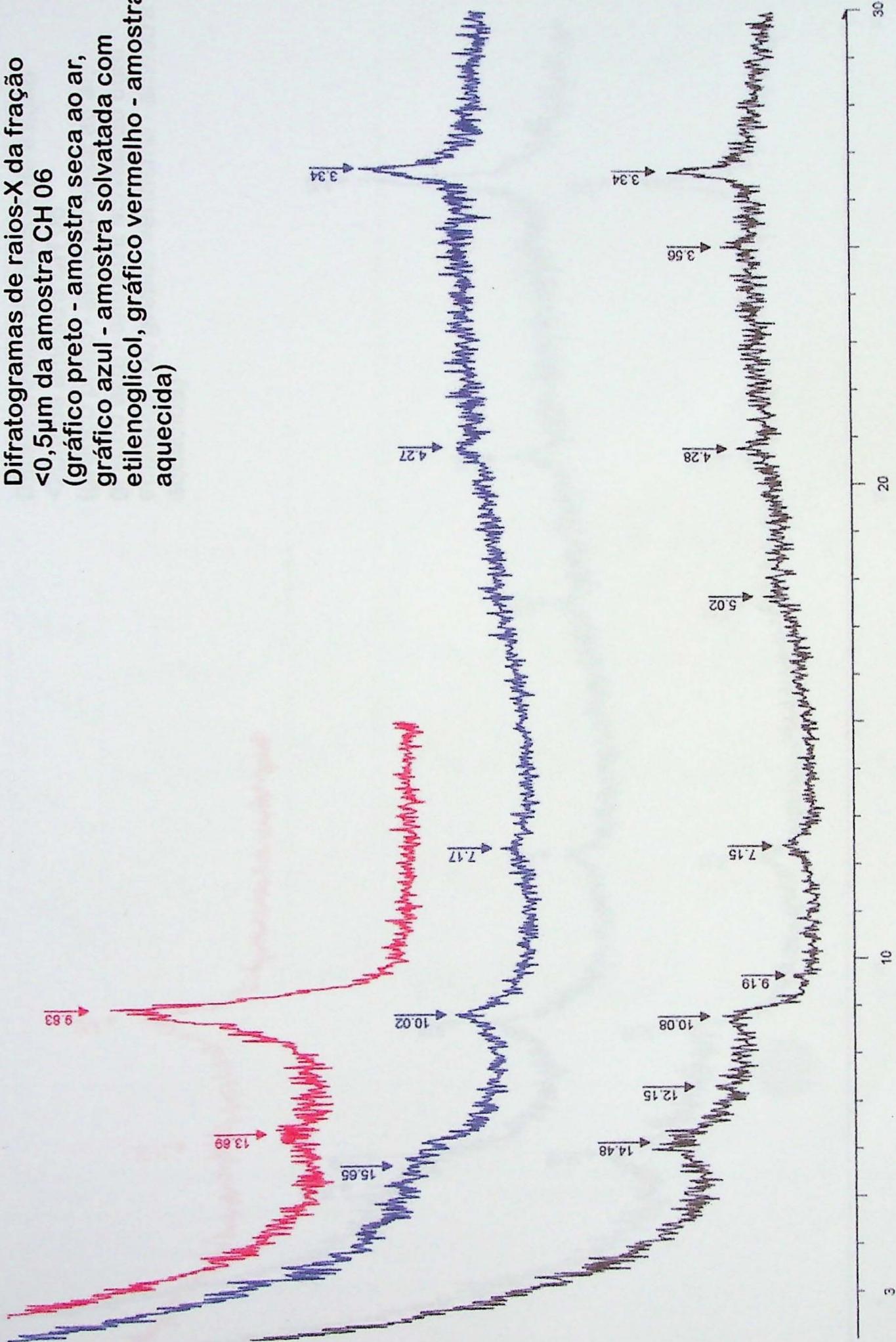
Difratogramas de raios-X (rocha total)
dos fragmentos a, b, c, d da amostra
CH 06



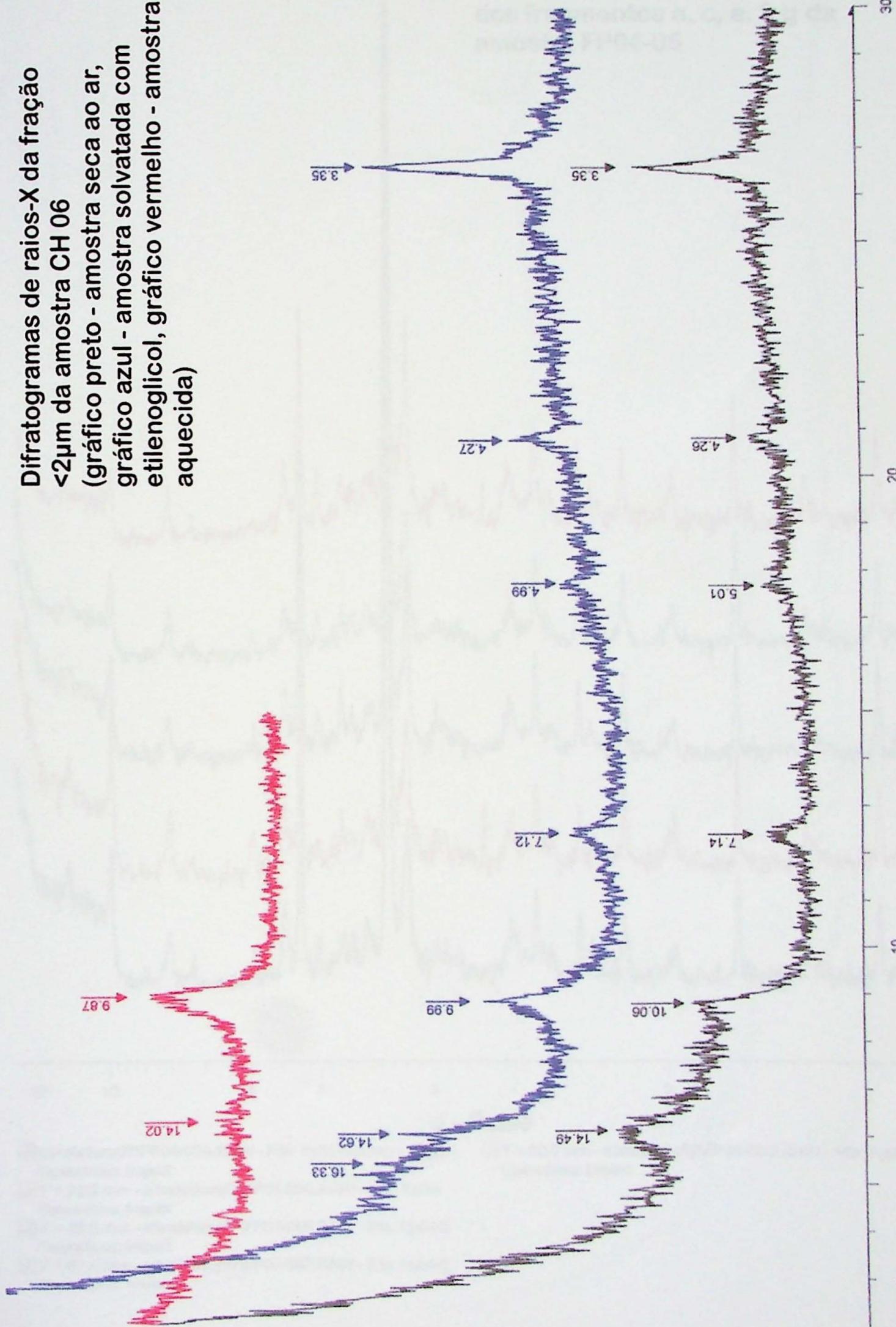
Difratogramas de raios-X da fração
 $<0,2\mu\text{m}$ da amostra CH 06
(gráfico preto - amostra seca ao ar,
gráfico azul - amostra solvatada com
etilenoglicol, gráfico vermelho - amostra
aquecida)



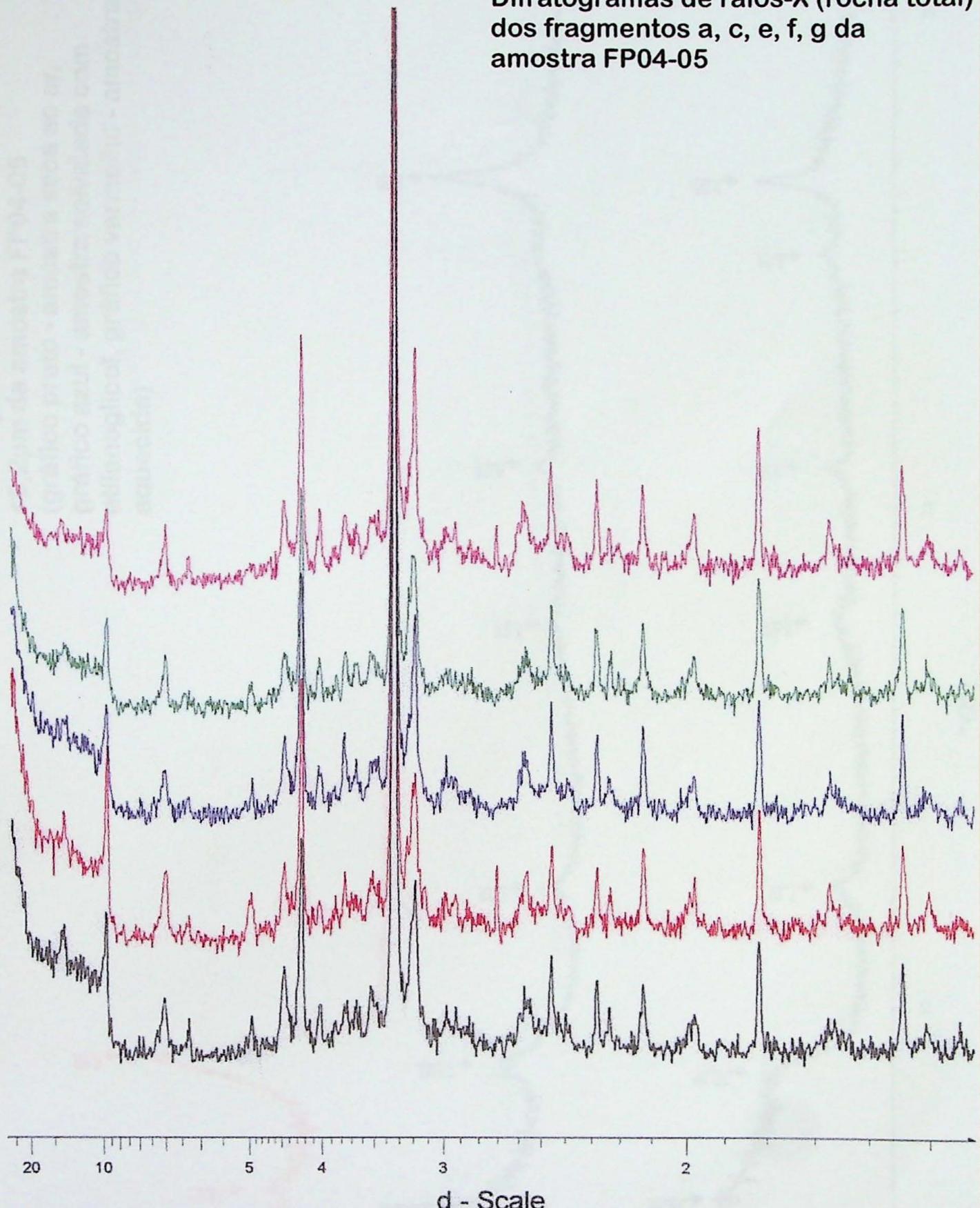
Difratogramas de raios-X da fração
 $<0,5\mu\text{m}$ da amostra CH 06
(gráfico preto - amostra seca ao ar,
gráfico azul - amostra solvatada com
etilenoglicol, gráfico vermelho - amostra
aquecida)



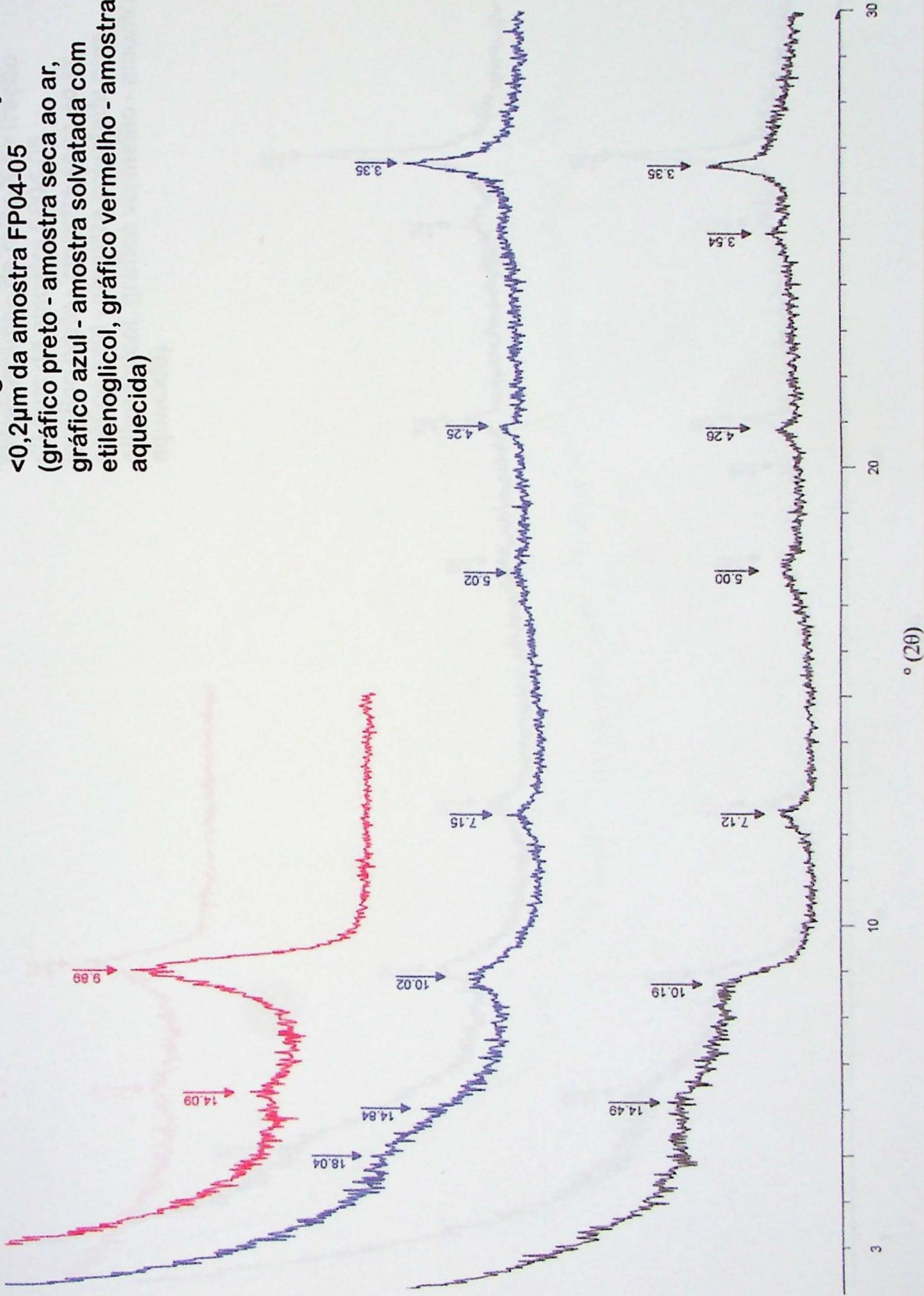
Difratogramas de raios-X da fração
 $<2\mu\text{m}$ da amostra CH 06
(gráfico preto - amostra seca ao ar,
gráfico azul - amostra solvatada com
etilenoglicol, gráfico vermelho - amostra
aquecida)



Difratogramas de raios-X (rocha total)
dos fragmentos a, c, e, f, g da
amostra FP04-05



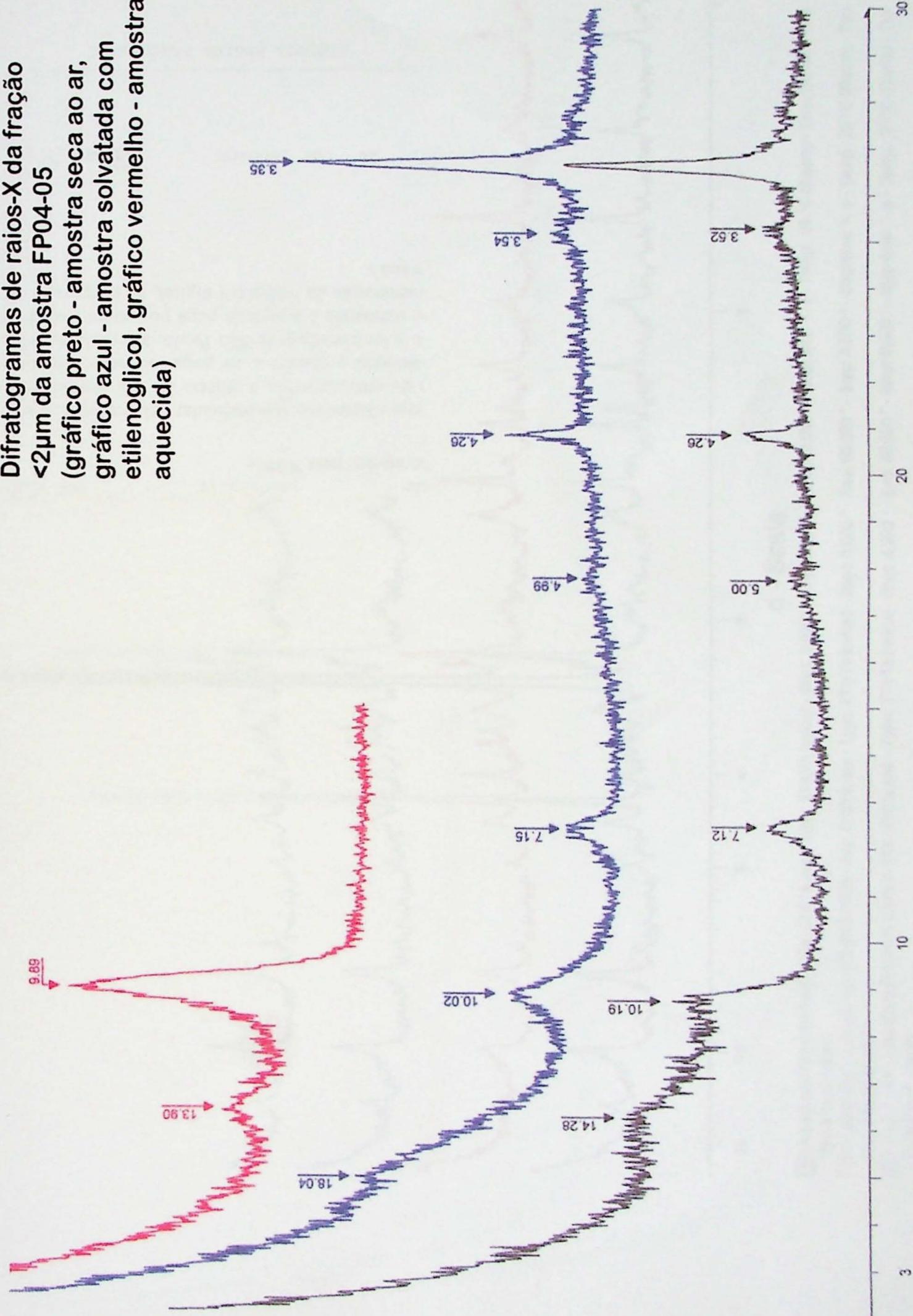
Difratogramas de raios-X da fração
 $<0,2\mu\text{m}$ da amostra FP04-05
(gráfico preto - amostra seca ao ar,
gráfico azul - amostra solvatada com
etilenoglicol, gráfico vermelho - amostra
aquecida)



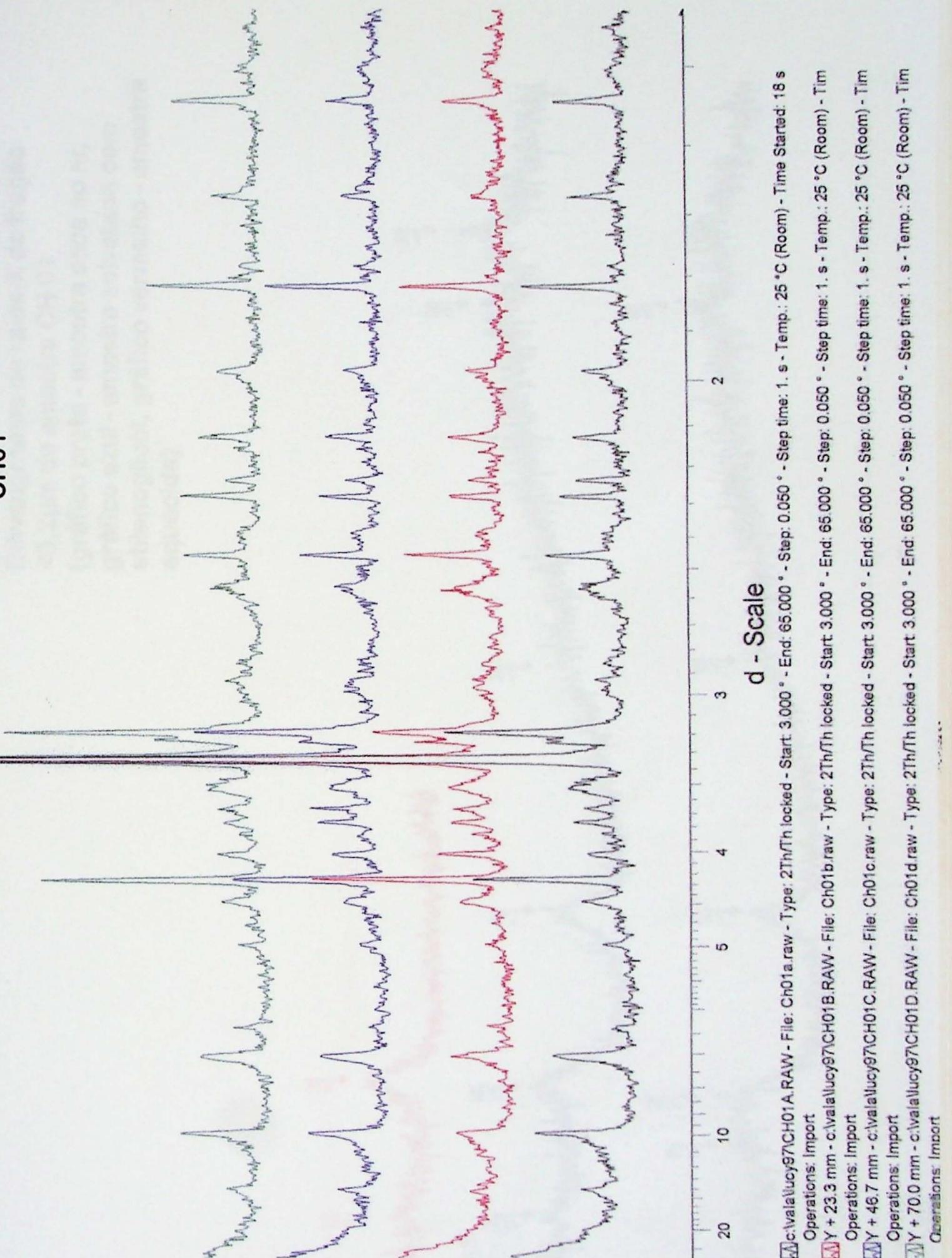
Difratogramas de raios-X da fração
 $<0,5\mu\text{m}$ da amostra FP04-05
 (gráfico preto - amostra seca ao ar,
 gráfico azul - amostra solvatada com
 etilenoglicol, gráfico vermelho - amostra
 aquecida)



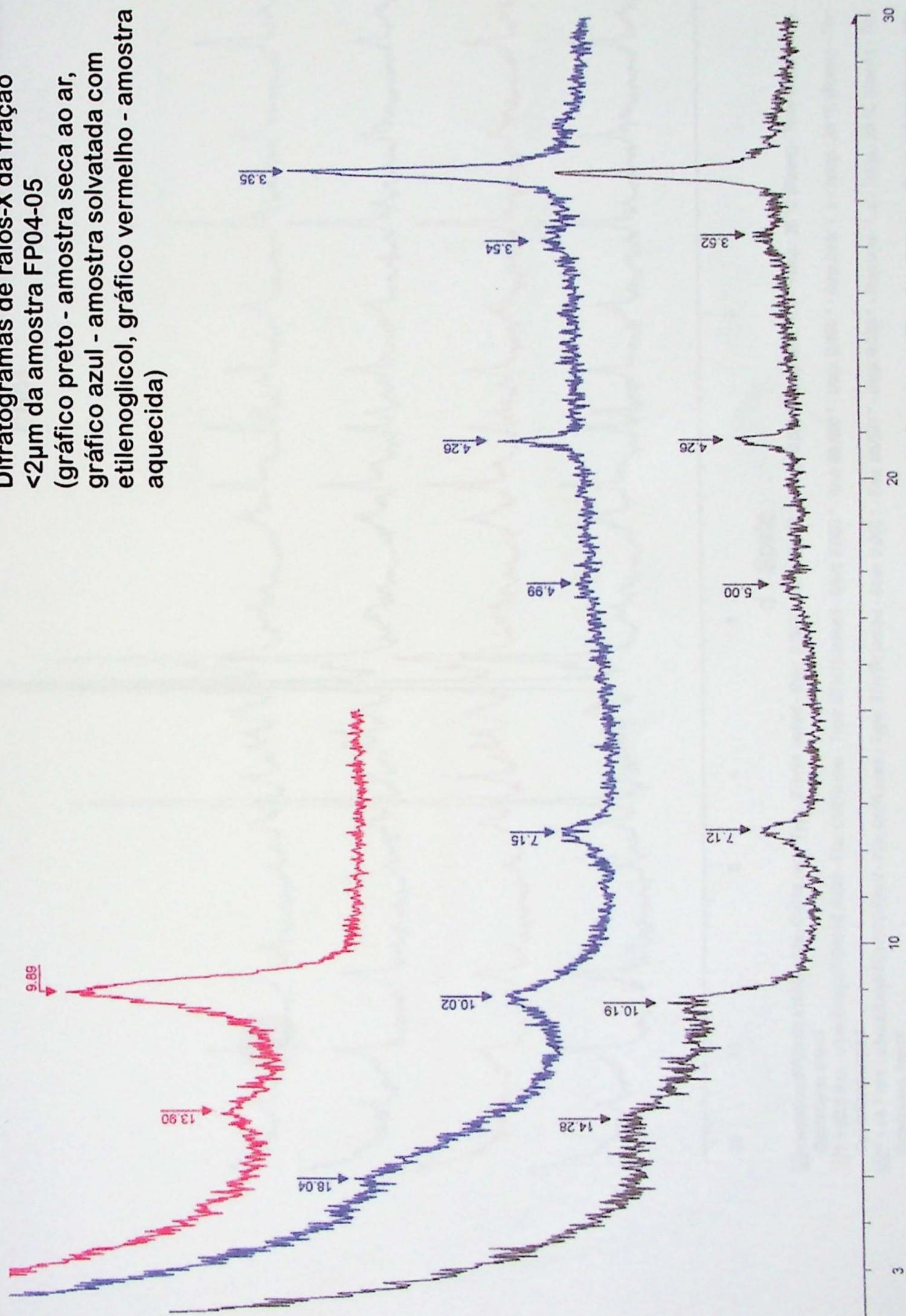
Difratogramas de raios-X da fração <2µm da amostra FP04-05
(gráfico preto - amostra seca ao ar,
gráfico azul - amostra solvatada com etilenoglicol, gráfico vermelho - amostra aquecida)



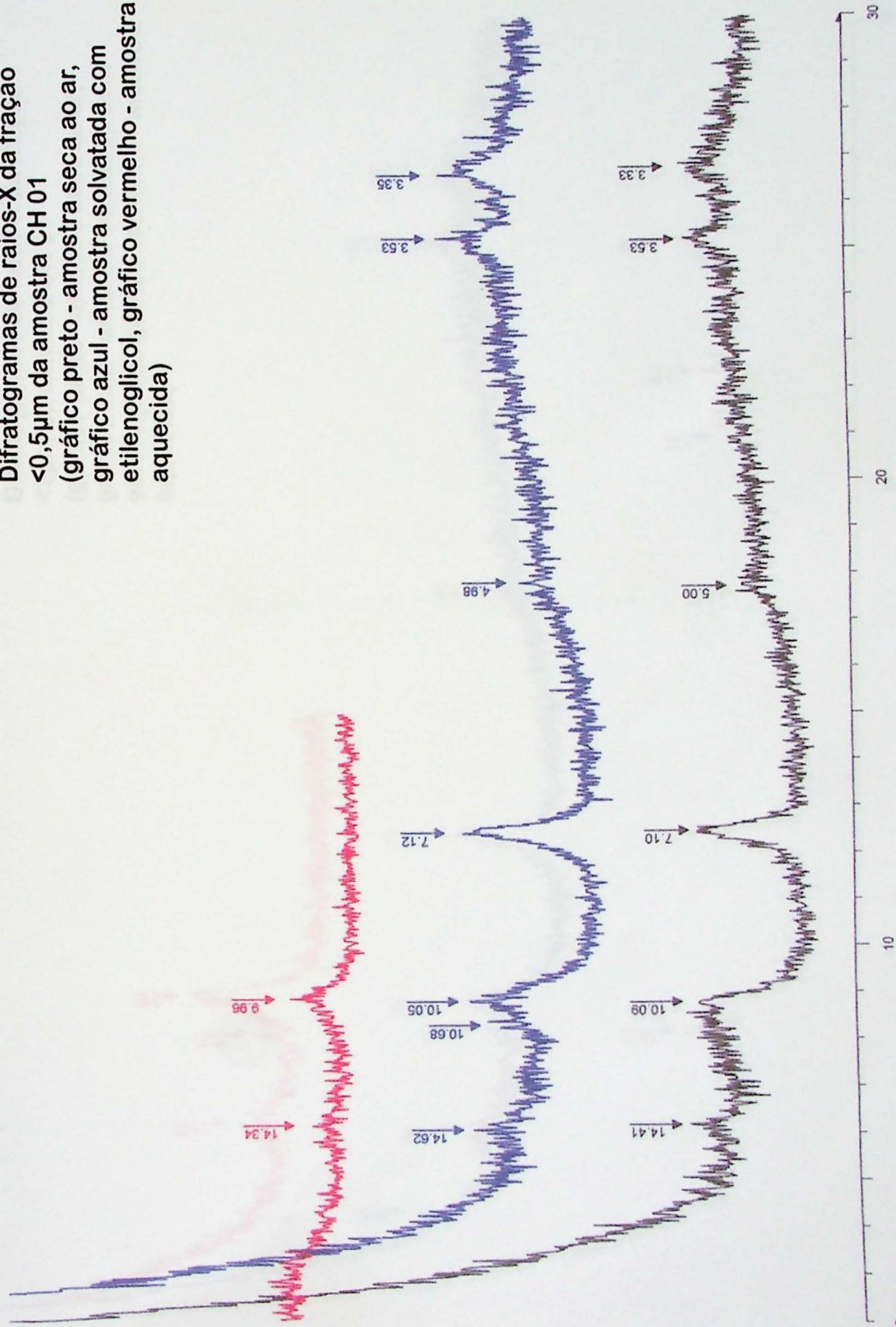
Difratogramas de raios-X (rocha total)
dos fragmentos a, b, c, d da amostra
CH01

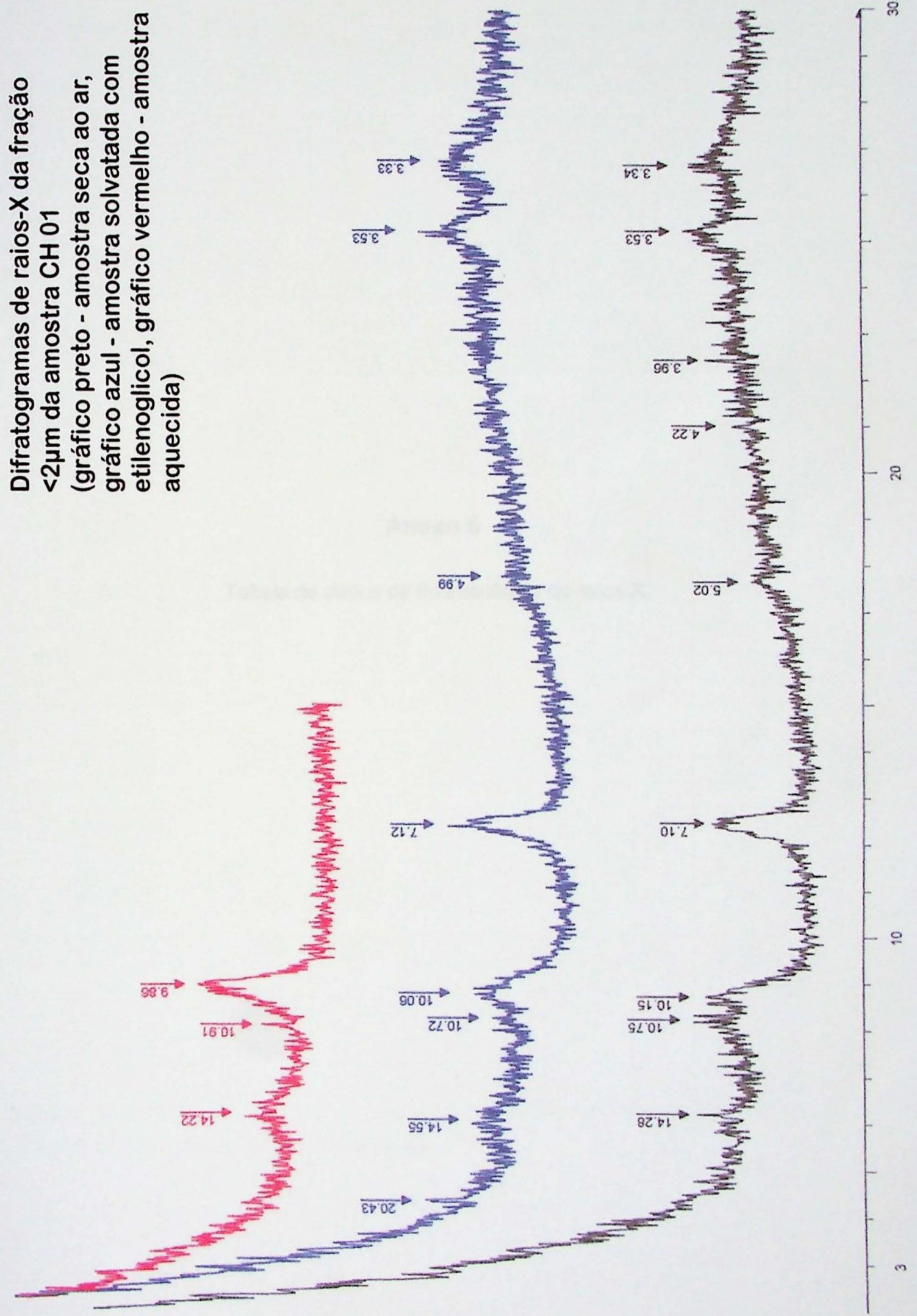


Difratogramas de raios-X da fração <2 μ m da amostra FP04-05
(gráfico preto - amostra seca ao ar,
gráfico azul - amostra solvatada com
etilenoglicol, gráfico vermelho - amostra
aquecida)



Difratogramas de raios-X da fração <0,5 μ m da amostra CH 01
(gráfico preto - amostra seca ao ar,
gráfico azul - amostra solvatada com etilenoglicol, gráfico vermelho - amostra aquecida)





Anexo 5

Tabela de dados de fluorescência de raios X

Número da amostra	Litologia	Rb (ppm)	erro	Sr (ppm)	erro	Fator F
FP 04-03	siltito	171.8	1.44	339.4	1.30	1.46
CH 06 A	folhelho	201.8	0.98	233.7	0.89	2.50
CH 06 B	folhelho	200.5	0.42	156.7	0.03	3.70
CH 06 C	folhelho	190.7	1.48	323.0	0.41	1.63
CH 06 D	folhelho	192.9	0.91	214.3	0.96	2.62
CH 05 A	folhelho	179.8	0.88	230.1	0.95	2.26
CH 05 B	folhelho	190.1	1.07	462.1	4.32	1.19
FP 04-04 A	folhelho	206.7	1.85	234.3	2.34	2.55
FP 04-04 B	folhelho	188.8	0.43	189.9	0.17	2.88
CH 02 A	siltito	179.9	1.05	143.0	0.22	3.64
CH 02 B	siltito	187.9	0.77	135.8	1.13	4.00
CH 02 C	siltito	186.6	0.38	140.2	1.63	3.85
FP 04-05 A	argilito	182.0	0.07	159.4	0.56	3.34
FP 04-05 B	argilito	190.4	1.31	147.9	2.65	3.73
FP 04-05 C	argilito	187.0	0.28	149.3	0.18	3.62
FP 04-05 D	argilito	194.4	0.20	138.9	0.05	4.05
FP 04-05 E	argilito	177.2	0.83	135.5	1.08	3.78
FP 04-05 F	argilito	172.5	0.44	180.4	1.26	2.77
FP 04-05 G	argilito	186.3	0.13	131.9	0.06	4.09
FP 04-05 H	argilito	175.0	0.54	134.4	0.60	3.77
CH 03 A	folhelho	115.2	0.06	134.7	0.17	2.47
CH 03 B	folhelho	129.5	0.16	140.2	0.14	2.67
CH 04 A	folhelho	191.3	0.57	262.9	0.92	2.11
CH 04 B	folhelho	202.1	2.62	295.4	2.15	1.98
CH 04 C	folhelho	182.2	0.27	259.3	0.53	2.03
CH 04 D	folhelho	182.7	0.71	263.0	0.41	2.01
FP 04-07	siltito	229.5	0.68	166.8	0.69	3.98
CH 01 A	folhelho	163.8	1.35	90.5	1.73	5.34
CH 01 B	folhelho	169.4	0.86	91.7	0.68	5.43
CH 01 C	folhelho	154.5	1.54	89.5	1.65	5.10
CH 01 D	folhelho	153.6	0.12	98.8	0.60	4.50

Relação simplificada das amostras analisadas por FRX. Em vermelho os fragmentos selecionados para datação pelo método Rb/Sr.

Anexo 6

Resultados das análises isotópicas de rocha total e concentrados de illita

Amostra	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$	$\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$
CH 06 A	201.8	233.7	0.71934 ± 52	2.502 ± 0.033
CH 06 B	200.5	156.7	0.72426 ± 7	3.710 ± 0.016
CH 06 C	190.7	323.0	0.71777 ± 4	1.710 ± 0.026
CH 06 D	192.2	214.3	0.72055 ± 5	2.608 ± 0.035
FP04-05 A	182.0	159.4	0.72560 ± 3	3.310 ± 0.019
FP04-05 C	187.0	149.3	0.72603 ± 3	3.631 ± 0.012
FP04-05 E	177.2	135.5	0.72642 ± 9	3.792 ± 0.052
FP04-05 F	172.5	180.4	0.72304 ± 4	2.771 ± 0.037
FP04-05 G	186.3	131.9	0.72777 ± 3	4.096 ± 0.006
CH 01 A	163.8	90.5	0.74273 ± 9	5.256 ± 0.115
CH 01 B	169.4	91.7	0.74318 ± 8	5.365 ± 0.059
CH 01 C	154.5	89.5	0.74243 ± 12	5.013 ± 0.113
CH 01 D	153.6	98.8	0.74002 ± 5	4.512 ± 0.027

Análises isotópicas de rocha total das amostras CH 06, FP04-05 e CH 01. Os erros para Rb e Sr são sempre menores que 2%.

Amostra	Material	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$	$\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$
CH 06	Illita $<0.2\mu\text{m}$	301.48	112.22	0.7342 ± 1	7.79 ± 0.17
CH 06	Illita 0.2- $0.5\mu\text{m}$	335.25	115.97	0.7364 ± 6	8.40 ± 0.19
FP 04-05	Illita $<0.2\mu\text{m}$	332.90	107.94	0.7405 ± 5	8.95 ± 0.20
FP04-05	Illita 0.2- $0.5\mu\text{m}$	270.69	53.46	0.7597 ± 2	14.73 ± 0.17
CH 01	Illita $<2\mu\text{m}$	275.32	81.67	0.7486 ± 2	9.796 ± 0.15

Análises isotópicas de concentrados de illita para as amostras CH 06, FP04-05 e CH 01.

Anexo 7

Diagramas isocrônicos de rocha total e concentrados de illita

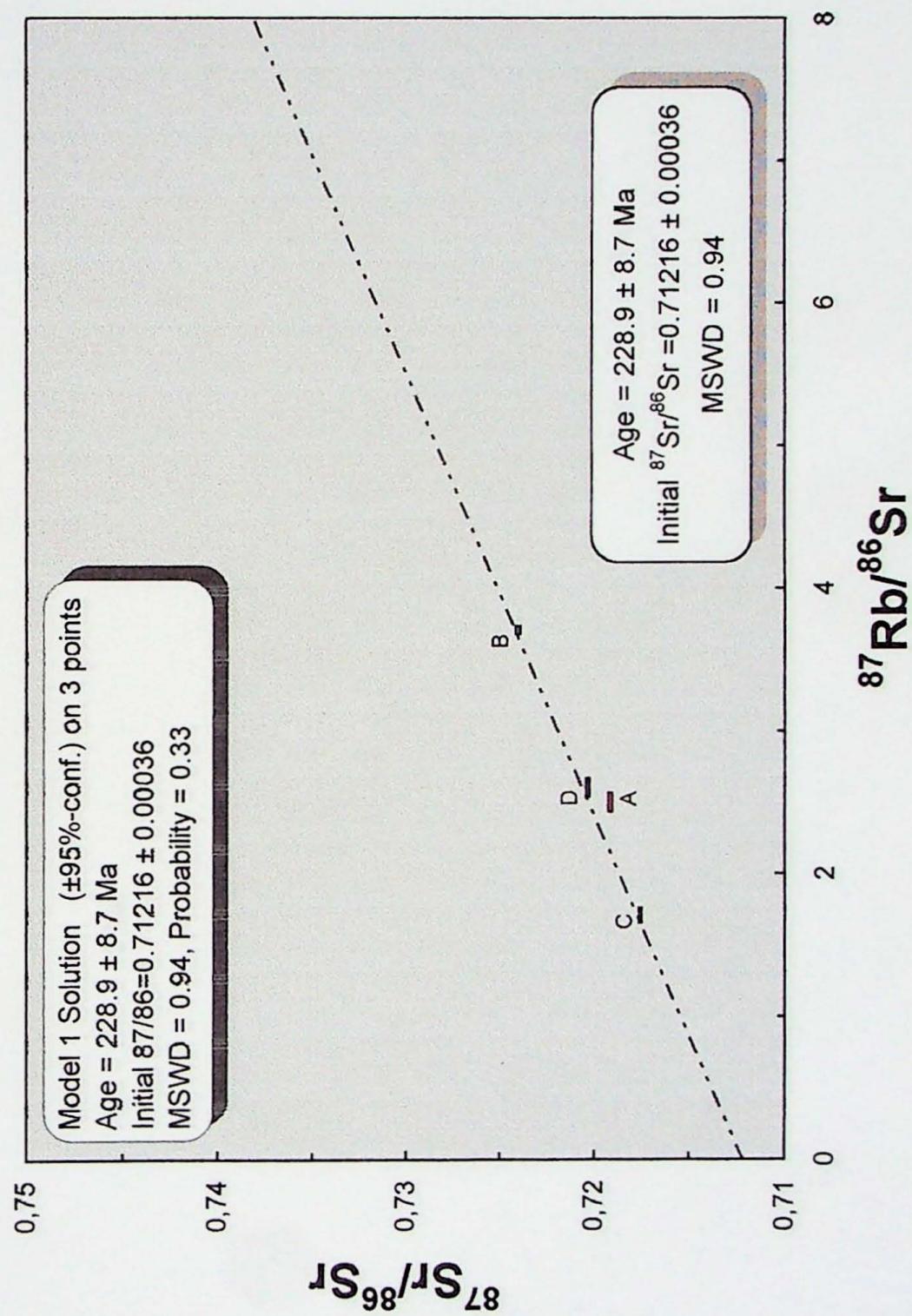


Figura 1: Diagrama isocrônico de rocha total, amostra CH 06

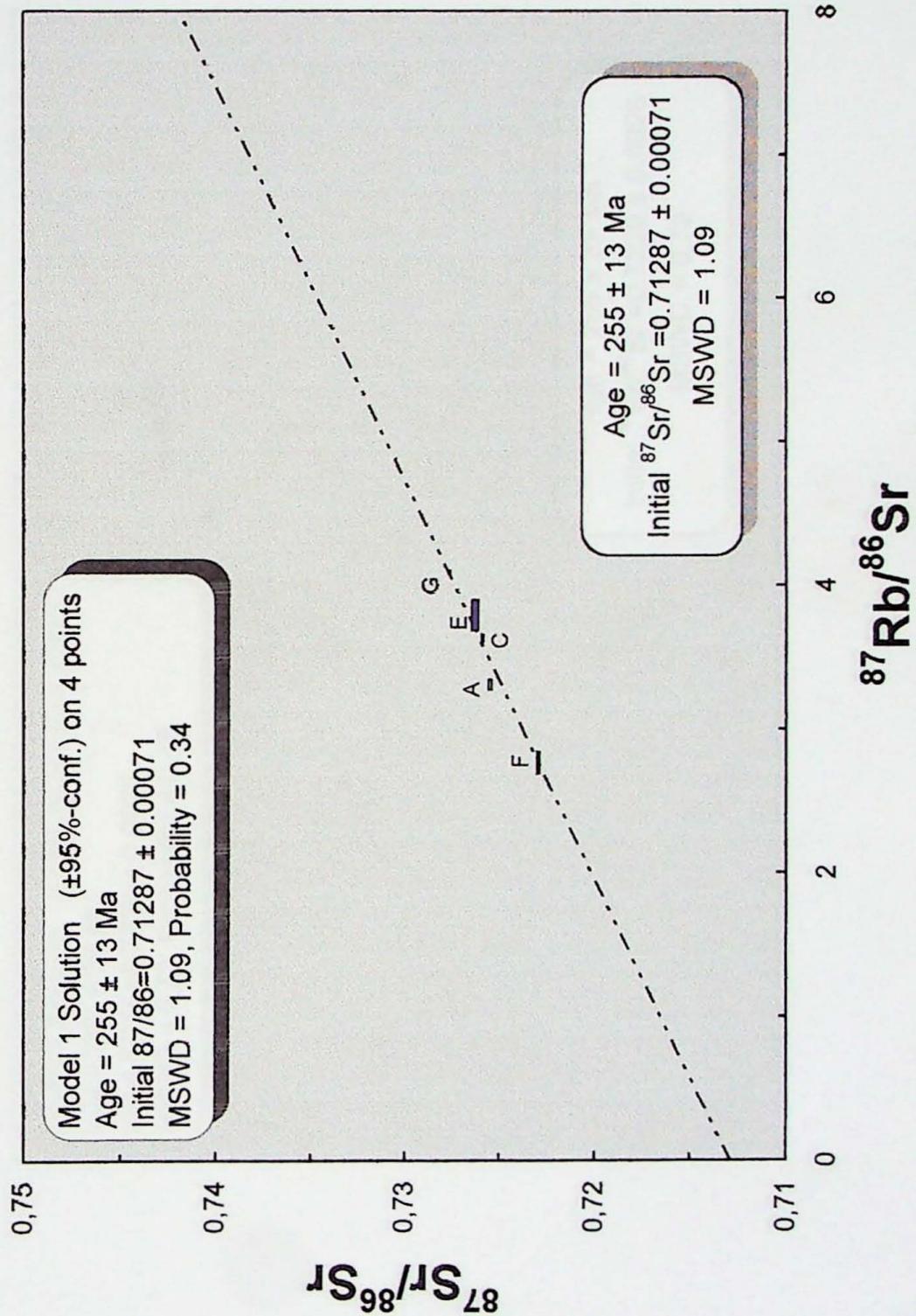


Figura 2: Diagrama isocrônico de rocha total, amostra FP 04-05

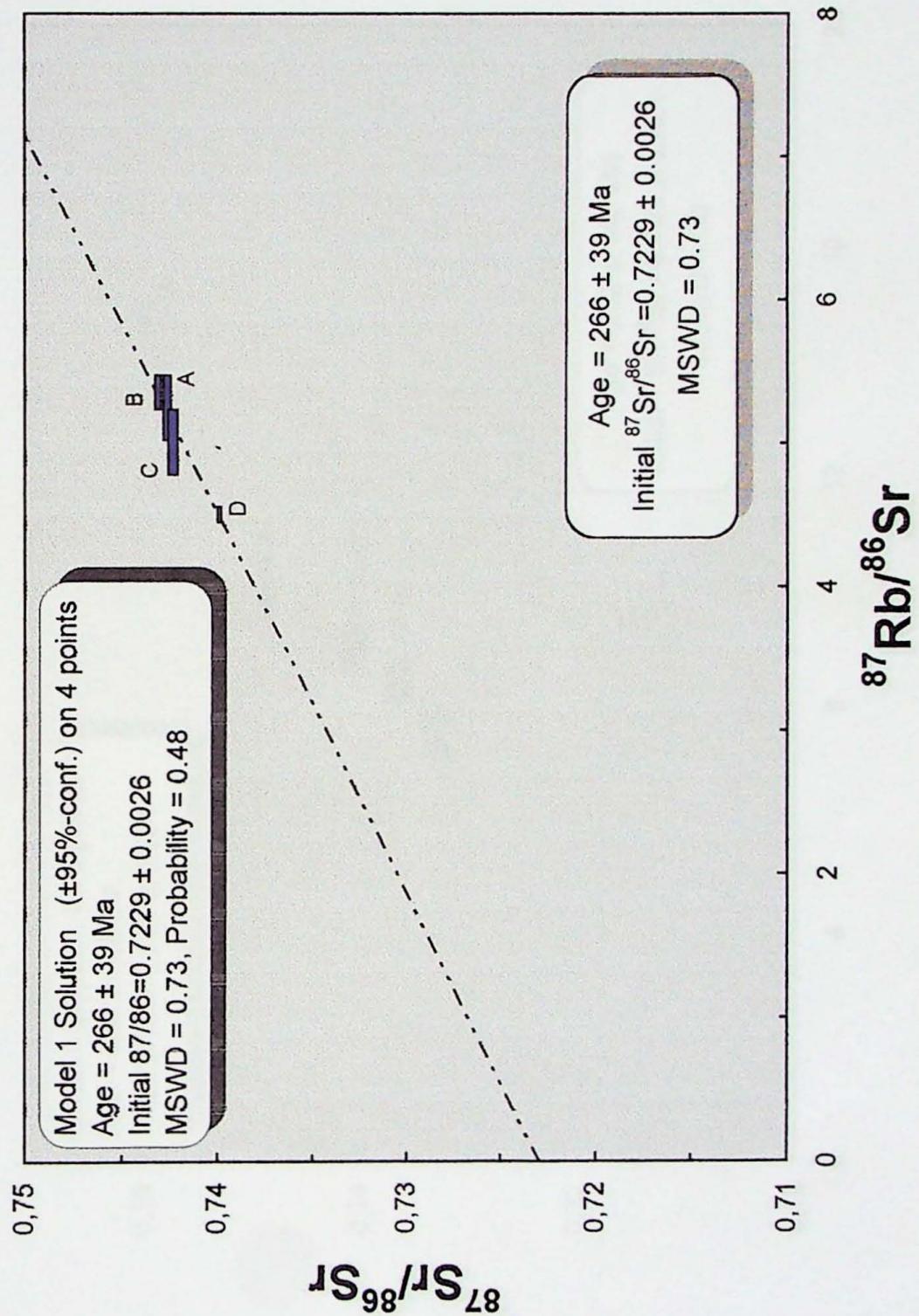


Figura 3: Diagrama isocrônico de rocha total, amostra CH 01

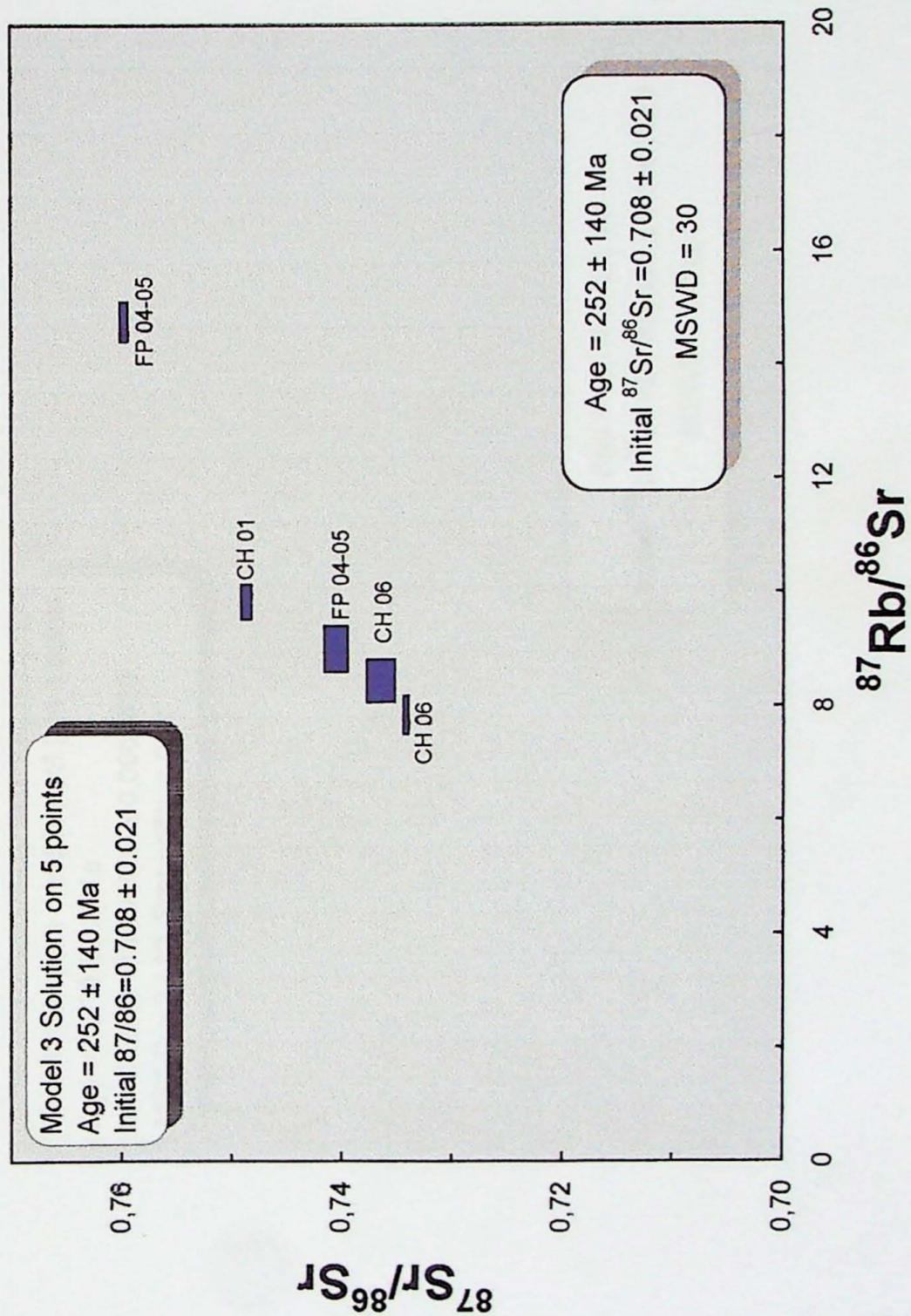


Figura 4: Dados analíticos de concentrados de illita, amostras CH 06, FP 04-05 e CH 01

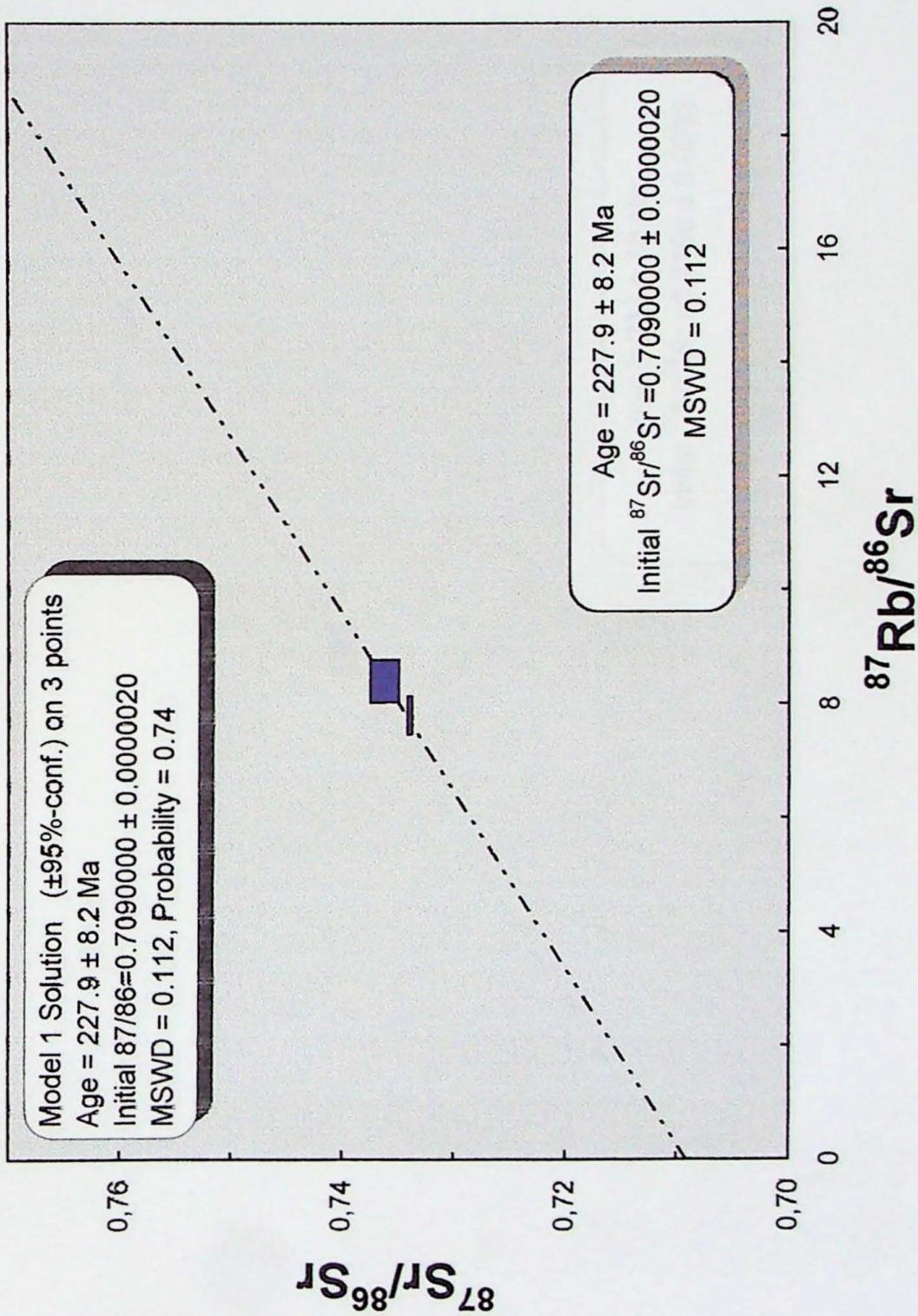


Figura 5: Diagrama isocrônico de concentrados de illita, amostra CH 06

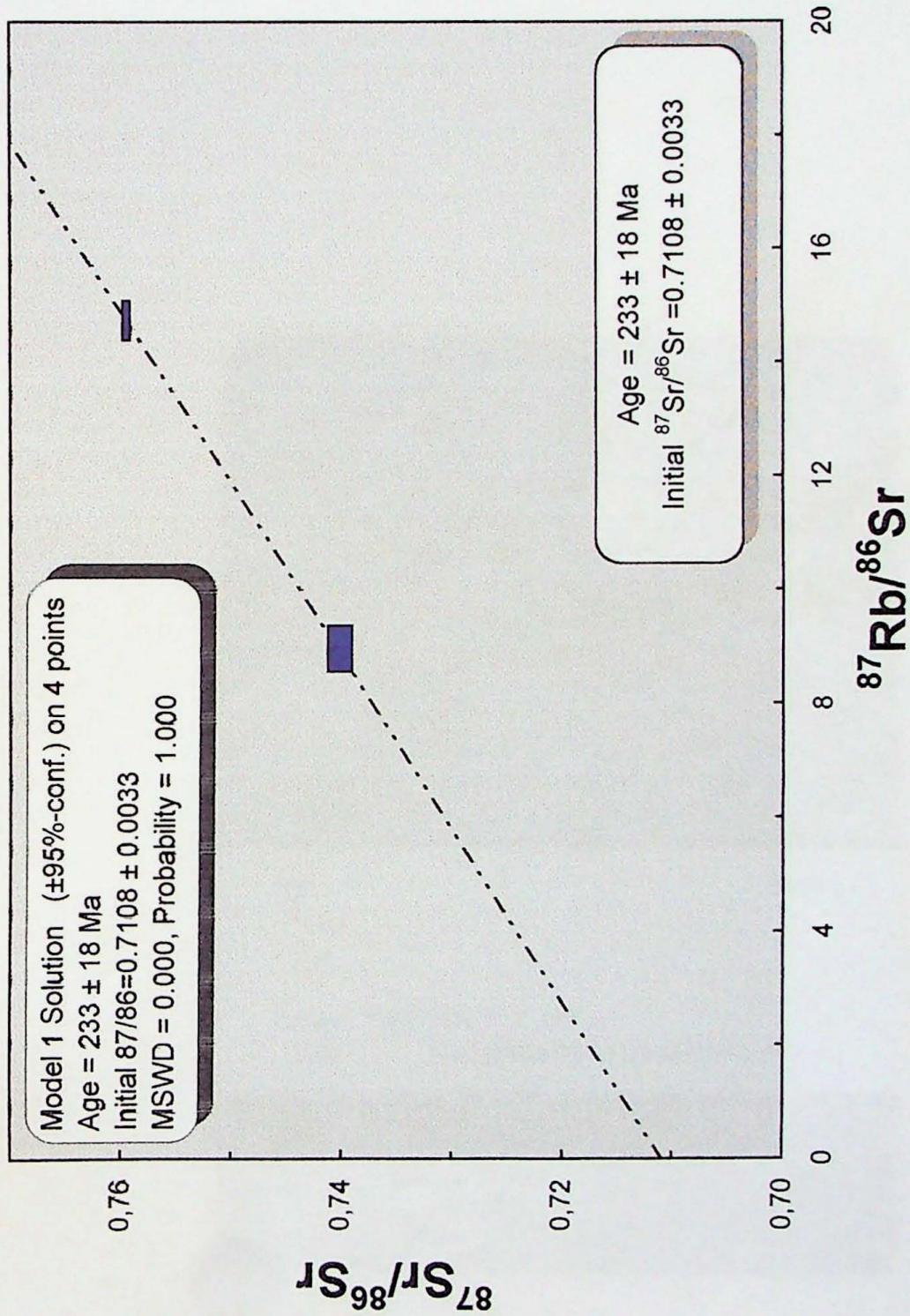


Figura 6: Diagrama isocrônico de concentrados de illita, amostra FP 04-05

