

## Bentonitas da Formação Irati no setor sul da Bacia do Paraná

*Bentonites of the Irati Formation in the southern sector of the Paraná Basin*

Aurelio Fagundes Silva<sup>1</sup>, Norberto Dani<sup>2</sup>, Marcus Vinicius Dornelles Remus<sup>2</sup>, Margot Guerra Sommer<sup>2</sup> e Bruno Ludovico Dihl Horn<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Instituto de Geociências, Pós-graduação em Geociências, Avenida Bento Gonçalves, 9500, CP 15001, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil (aureliofagundes@hotmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil (norberto.dani@ufrgs.br; marcus.remus@ufrgs.br; margot.sommer@ufrgs.br)

<sup>3</sup>Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM, Serviço Geológico do Brasil, Superintendência Regional de Recife, Recife, PE, Brasil (brunoldhorn@gmail.com)

Recebido em 13 de janeiro de 2016; aceito em 1 de setembro de 2016

### Resumo

Este artigo tem como objetivo identificar e apresentar argumentos mineralógicos e químicos que demonstrem a existência de níveis de bentonitas inseridos na Formação Irati, em afloramentos a leste da cidade de Aceguá, sul do Rio Grande do Sul. Tratam-se de níveis com pequena espessura (em média 4 cm) e grande extensão lateral, constituídos de argilitos maciços branco-acinzentados a esverdeados que, em campo, contrastam com os folhelhos que compõem a Formação Irati. As bentonitas da Formação Irati se caracterizam por serem compostas predominantemente por Ca-montmorilonita e formam a matriz fina da rocha, na qual se encontram dispersos cristais primários, ou magmáticos, com tamanho não superior a areia muito fina. Entre os principais minerais primários identificados e representativos do ambiente vulcânico explosivo, encontram-se pseudomorfos de  $\beta$ -quartzo, sanidina, biotita, zircão, apatita e ilmenita, além de fragmentos de quartzo e feldspatos (*splinters*). Mais raramente, encontram-se fragmentos de *meso* e *macrocharcoals* dentro das camadas de bentonita, que contrastam com a maturidade e tipo de matéria orgânica não vegetal do folhelho Irati. Com base na geoquímica da rocha e na cristalquímica da montmorilonita neoformada nos níveis de bentonita, infere-se sobre a natureza do vulcanismo precursor. Ambas as metodologias apontam que nesse período as cinzas vulcânicas que alcançaram a Bacia do Paraná originaram-se de vulcanismo com composição intermediária, em concordância com o que é conhecido sobre as manifestações da Província Vulcânica Choiyoi Inferior, sincrônica com a sedimentação da Formação Irati na Bacia do Paraná.

**Palavras-chave:** Formação Irati; Bacia do Paraná; Permiano; Choiyoi; Bentonitas; Ca-montmorilonita.

### Abstract

This paper aims to identify and to present mineralogical and chemical arguments that demonstrate the existence of bentonite levels in the Irati Formation, found in outcrops to the west Aceguá, in southern Rio Grande do Sul (Brazil). These levels are thin, on average 4 cm thick, large in area, and are composed of grayish-white to greenish massive claystones that contrast, in the field, with the shales of the Irati Formation. The bentonite levels of the Irati Formation are predominantly composed of Ca-montmorillonite, which constitutes the fine matrix of the rock; and scattered primary or magmatic crystals not larger than very fine sand. Among the main primary minerals representative of volcanic setting, it is possible to identify  $\beta$ -quartz paramorphs, sanidine, biotite, zircon, apatite and ilmenite, in addition to quartz and feldspar shards (*splinters*). More rarely, fragments of *meso* and *macrocharcoals* are found within the bentonite layers, which contrast with the maturity and type of non-vegetal organic matter of the Irati shale. Therefore, the nature of the precursor volcanism is inferred on the basis of rock geochemistry and crystal chemistry of the neofomed montmorillonite in the bentonite levels. Both methodologies indicate that during this period the volcanic ashes that reached the Paraná Basin were generated by volcanism of intermediate composition, which is in accordance with what is known about the Lower Choiyoi Volcanic Province manifestations, which were synchronous with the sedimentation of the Irati Formation in the Paraná Basin.

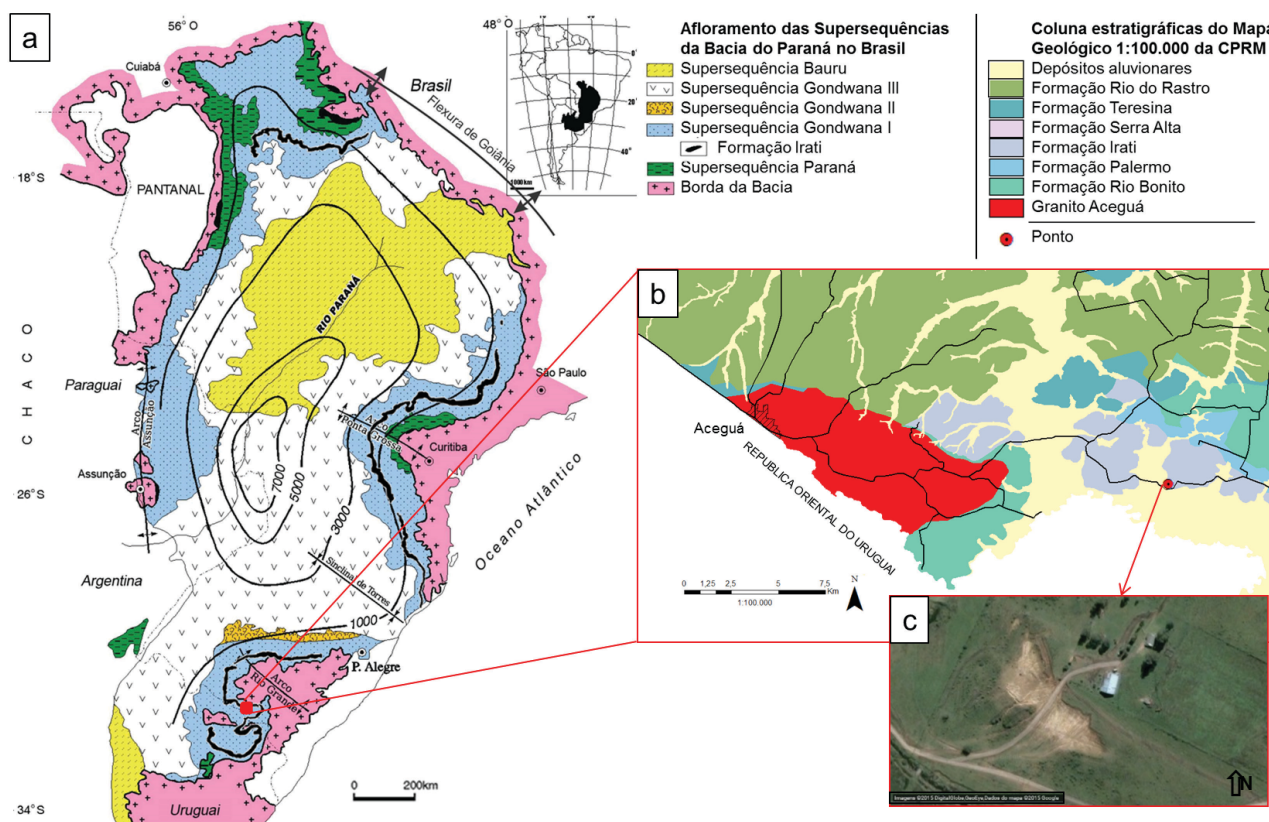
**Keywords:** Irati Formation; Paraná Basin; Permian; Choiyoi; Bentonite; Ca-montmorillonite.

## INTRODUÇÃO

Em recente levantamento voltado para a coleta e estudo de fragmentos fósseis de vertebrados na região do município de Aceguá, Rio Grande do Sul, foi observada ao longo da seção estratigráfica de uma das exposições, a ocorrência de níveis com características diferenciadas em relação aos folhelhos que compõem a Formação Irati (Permiano Médio, andar Artinskiano a Kunguriano). A área estudada localiza-se a leste de Aceguá, na propriedade Fazenda Maria Castelhana, aproximadamente a dois quilômetros da divisa entre Brasil e Uruguai, coordenadas geográficas 31°53'602"S e 54°00'125"W (Figura 1). Essa região tem se notabilizado pela identificação de bentonitas preservadas em diferentes formações da Bacia do Paraná e em ambientes diversos (Formoso et al., 1997, 2000; Simas et al., 2003; Calarge et al., 2006). Este artigo propõe mostrar resultados do estudo de caracterização detalhada de aspectos mineralógicos e geoquímicos que levaram à identificação de novos níveis de bentonita, cuja presença associada com a Formação Irati ainda não havia sido descrita no setor sul da Bacia

do Paraná, tendo-se apenas algumas inferências baseadas no comportamento anômalo dos argilominerais (Delaney e Formoso, 1960). No setor norte da Bacia do Paraná, a presença de bentonita tem sido descrita na Formação Irati (Rocha-Campos et al., 2011).

O termo bentonita foi introduzido por Knight (1898), referindo-se a uma rocha formada por argilas expansivas associadas ao Folhelho Benton (Montana, EUA). Posteriormente, Hewitt (1917) e Wherry (1917) definiram bentonita como rocha formada a partir da transformação de *tephras* (cinzas vulcânicas). As *tephras* são materiais constituídos quase que exclusivamente por vidro vulcânico, cuja alteração em ambiente aquoso pode dar origem a uma rocha monominerálica, normalmente maciça e composta por argilominerais (Grim e Güven, 1978). Denomina-se bentonita quando a rocha é formada por argilominerais do grupo das esmectitas, resultantes da transformação das cinzas vulcânicas num ambiente marinho ou lagunar. Quando formada por argilominerais do grupo da caulinita, evoluídas a partir da transformação num ambiente paludal, recebe a



denominação *tonsteins*, rochas comumente associadas a camadas de carvão (Formoso et al., 2000).

Na área de estudo, as análises dos níveis de argilitos associados ao folhelho da Formação Irati mostram características singulares, que permitem estabelecer a hipótese de uma origem não detrítica e relacionada com a queda de cinzas vulcânicas. Seriam depósitos de queda a partir de erupções sincrônicas ao evento de sedimentação na sequência de folhelhos da Formação Irati, de forma similar ao constatado em unidades mais antigas, como os níveis de *tonsteins* do Permiano Inferior da Formação Rio Bonito (Formoso et al., 2000; Guerra-Sommer et al., 2008; Simas et al., 2013), ou em unidades mais jovens, como os níveis de bentonita do Permiano Superior da Formação Rio do Rasto (Calarge et al., 2003, 2006; Albarnaz et al., 2009). A proveniência vulcânica estaria ligada a manifestações da província magmática Permo-Triássica Choiyoi localizada entre a Argentina e o Chile (Rocha-Campos et al., 2004, 2006, 2007, 2011; Santos et al., 2006). Dessa forma, através de dados mineralógicos e químicos, constata-se que os níveis de argilitos presentes na seção estudada são, na realidade, níveis de bentonita inclusos nos folhelhos da Formação Irati.

## ASPECTOS GEOLÓGICOS E ESTRATIGRÁFICOS DA ÁREA DE ESTUDO

Situada na porção centro-oriental da América do Sul, a Bacia do Paraná ocupa ampla região (aproximadamente 1.400.000 km<sup>2</sup>) e abrange um período de sedimentação entre o Paleozóico e o Mesozóico (450 a 65 Ma). A Bacia do Paraná (Figura 1a) é preenchida por sedimentos siliciclásticos e químicos que culminaram, nos eventos finais da quebra do continente Gondwana e estabelecimento do Oceano Atlântico, com a formação de extenso pacote vulcânico. Nas etapas iniciais do preenchimento, no período Permo-Triássico, deu-se a deposição da Supersequência Gondwana I (Milani, 1997; Milani e Ramos, 1998; Milani et al., 2007a), caracterizada por um ciclo transgressivo-regressivo de segunda ordem que reúne várias unidades sedimentares, entre elas a Formação Irati (Figura 1a, b), que marca o início do ciclo regressivo, com a deposição em trato de sistema de nível alto (TSNA), associado ao mar intracontinental Irati-Whitehill (Lavina, 1991; Araújo, 2001).

A Formação Irati é conhecida por seus folhelhos betuminosos e fósseis de mesossaurídeos. As condições parálicas e a salinidade variável do mar interno Irati-Whitehill se traduzem numa faciologia para a Formação Irati em que sedimentos arenosos são raros, predominando sedimentos siliciclásticos muito finos ou químicos associados com abundante matéria orgânica (Lavina, 1991; Hachiro, 1996). A Formação Irati apresenta camadas de folhelhos betuminosos cinza escuros e siltitos cinza, intercalados com margas, calcários e camadas centimétricas de argilitos, sendo que no setor norte da bacia

ocorrem evaporitos (Lavina, 1991; Milani et al., 2007a). Na porção sul da bacia têm lugar condições deposicionais mais profundas, em que os folhelhos orgânicos predominam intercalados com tempestitos carbonáticos, contendo *bone beds* (Holz et al., 2010). Estimativas estabelecem que nesse ambiente a taxa de sedimentação seria baixa, com a deposição de um centímetro de espessura de folhelho estendendo-se por intervalo de tempo não inferior a centenas ou até milhares de anos (Lavina, 1991; Holz et al., 2010).

## MÉTODOS E TÉCNICAS ANALÍTICAS

No afloramento da Formação Irati (Figura 1c) foi levantada uma seção colunar, observando-se ao longo do perfil detalhes e o posicionamento dos níveis de argilitos. Foram coletadas amostras tanto do folhelho, na base e na parte superior do perfil, como dos níveis de argilitos, para estudos mineralógicos e geoquímicos. No laboratório, as amostras foram secas ao ar e inicialmente procedeu-se sua descrição macroscópica com auxílio de lupa binocular.

A caracterização mineralógica dos argilitos e dos folhelhos por difratometria de raios-X (DRX) envolveu a análise total da rocha e a divisão em duas frações, separadas de acordo com a dimensão dos seus constituintes. A análise total da rocha consistiu em desagregá-la até uma fração menor que 0,074 mm e em depositar o pó de amostra, sem orientação, numa lâmina de vidro. A separação da primeira fração levou em conta que a fração fina abrange os componentes da rocha com dimensão inferior a 2 µm. As amostras foram desagregadas e pulverizadas e posteriormente dispersadas numa solução com água deionizada em ultrassom. Posteriormente, a desagregação completa dos constituintes minerais foi feita em equipamento agitador durante 14 horas. Por decantação, seguindo a Lei de Stokes, separou-se da suspensão a fração menor que 2 µm, que foi depositada em duas lâminas de vidro, para promover a orientação dos minerais de argila com a secagem natural (amostra orientada). As amostras orientadas foram submetidas a três métodos de análise: natural, glicolado e calcinado (540 °C/2h). A fração argila das amostras 1G (folhelho) e 1A (nível de bentonita) foram saturadas com cálcio, utilizando-se solução de CaCl<sub>2</sub> 1N. Na análise por difratometria de raios-X utilizou-se difratômetro Siemens D5000 (radiação CuKα, 40 kV e 25 mA). O intervalo angular adotado para as contagens foi variável, sendo que para as amostras não orientadas utilizou-se o intervalo de 2° a 50° 2θ e, para as orientadas, entre 2° a 30° 2θ. O parâmetro-b foi obtido entre o intervalo de 60° a 63° 2θ, com *step size* de 0,01° e *step time* de 10s. Os arquivos digitais dos difratogramas foram manipulados e interpretados utilizando-se a rotina MacDiff 4.2.5.

A segunda fração de interesse para o estudo foi a que abrangia partículas da rocha com dimensões superiores a 0,025 mm (acima de silte grosso). Cada amostra foi submetida

ao processo de separação, que passou por desagregação manual em grau de ágata e pistilo de borracha, e lavagem com água em peneiras de 500 mesh (abertura de 0,025 mm), até a retirada total das frações menores que silte grosso. Posteriormente, esses minerais foram separados por densidade com bromofórmio (densidade de 2,88 g/cm<sup>3</sup>), obtendo-se as concentrações de minerais leves e pesados. A identificação seguiu uma rotina que passou por lupa binocular (Leica EZ4D) e microscópio petrográfico para avaliação da qualidade da separação e das propriedades ópticas dos minerais. Ao final, foram preparados conjuntos de minerais representativos e montados numa base e metalizados com ouro para análise ao microscópio eletrônico de varredura (Jeol JSM 6610-LV). A identificação dos minerais foi facilitada através da determinação da composição química com o analisador por dispersão de comprimento de onda (EDS) Siemens-Bruker-AXS.

Para análise química, as amostras foram pulverizadas em grau de ágata e peneiradas em 200 mesh (< 0,074 mm). Foram confeccionadas pastilhas fundidas para análise dos elementos maiores e pastilhas prensadas para análise de elementos traço (ABNT, 1985). A determinação das concentrações foi feita em espectrômetro de fluorescência de raios-X Rigaku, através de curvas de calibração construídas a partir de um conjunto de padrões internacionais de rocha (Govindaraju, 1994).

## RESULTADOS

As informações e resultados obtidos a partir dos estudos feitos em afloramento e posteriormente em laboratório são apresentados abaixo, de acordo com as técnicas empregadas.

### Observações em afloramento

Ao longo dos oito metros de exposição (Figura 2a, b), apenas na base do perfil o folhelho conservava as colorações escuras relacionadas ao menor grau de intemperismo e presença de matéria orgânica não oxidada, típico da Formação Irati (Figura 2c). Praticamente, toda a parte exposta da seção é composta por folhelhos com colorações claras, preservando-se apenas a fissilidade e a estrutura original da rocha (Figura 2a, d, f). Os níveis de argilito se destacam na seção pela coloração acinzentada a esverdeada (Figuras 2e, g, h) e diferenciam-se do folhelho pela estrutura maciça, espessuras não superiores a 4 cm e continuidade lateral, estendendo-se por toda a seção do afloramento (Figura 2a). Ao longo da seção (Figuras 2a e 2b) ocorrem níveis lenticulares com até 50 cm de espessura de calcarenito fino com recristalização muito intensa, que se sobressaem no perfil devido ao caráter compacto que lhes confere maior resistência. Algumas dessas lentes preservam fragmentos e ossos fossilizados de vertebrados (mesossaurídeos) e

raras escamas de peixes (Xavier, 2014). Alguns níveis de calcarenitos estão posicionados após os argilitos, sendo que essa sequência foi interpretada localmente como indicativa de uma baixa taxa de sedimentação detrítica e um aumento da sedimentação química.

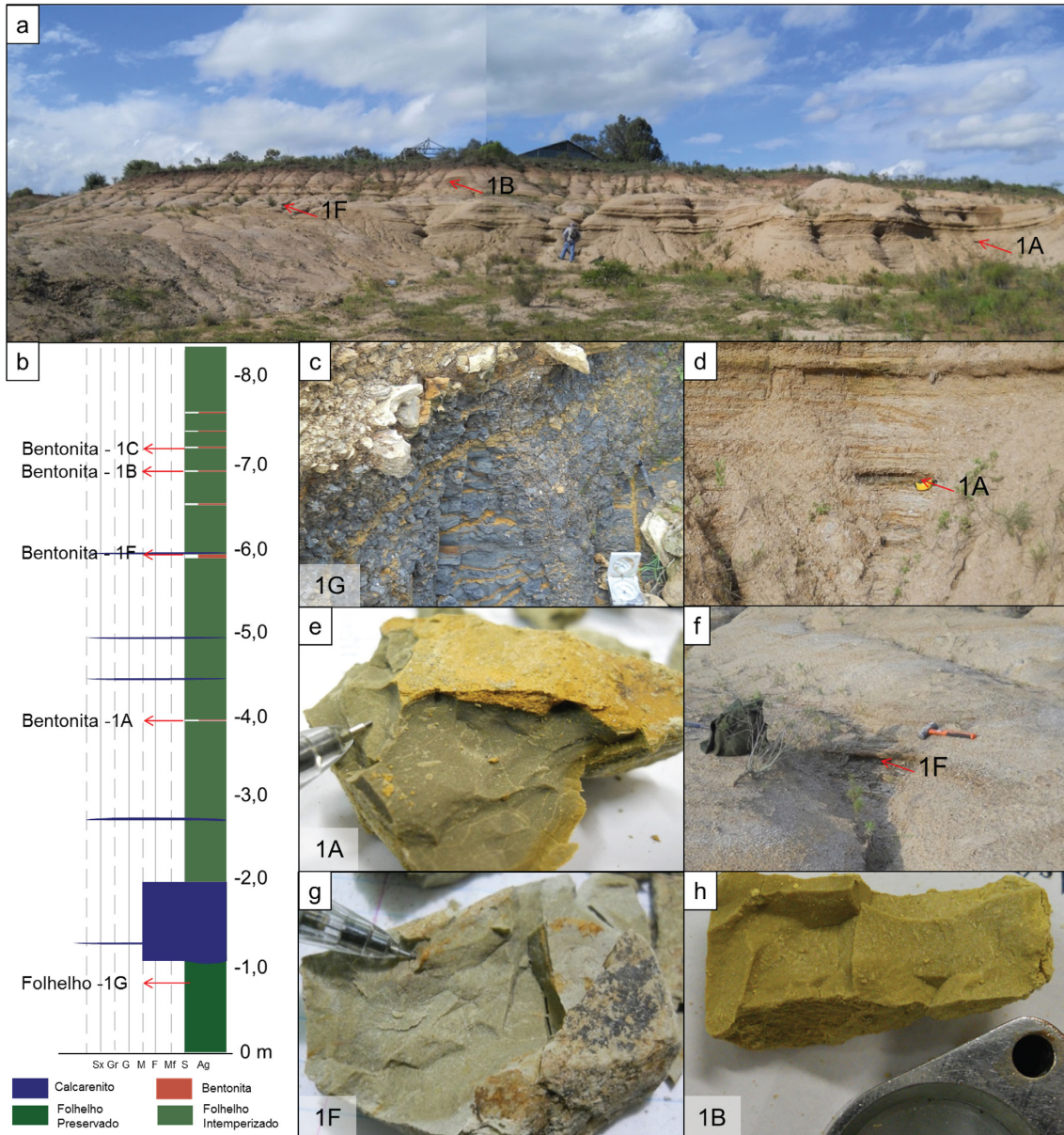
### Mineralogia geral da rocha (amostra total)

Foram analisadas por difratometria de raios-X as amostras de folhelho e dos argilitos coletadas ao longo da sequência: 1G, 1A, 1F, 1B e 1C (Figuras 2b, 3). Os difratogramas das amostras dos argilitos 1A, 1F, 1B e 1C (Figura 3a) evidenciam, pelo espaçamento em torno de 15 Å, que a composição dominante dos argilitos é de esmectitas, com uma baixa participação do quartzo (linhas de difração a 4,2 Å, 3,3 Å e 2,2 Å). Adicionalmente, nas amostras 1B e 1C, oriundas da parte superior do perfil, identificaram-se minerais do grupo da jarosita (linha de difração principal a 3,0 Å), formados pela oxidação de sulfetos em condições de alteração intempérica, possivelmente resultante da oxidação da pirita contida no folhelho não alterado, e, portanto, sem relação com o ambiente original da bentonita. Na amostra representativa do folhelho da Formação Irati (1G), a interpretação do difratograma revela uma maior complexidade mineralógica, típica de uma rocha sedimentar cujos componentes são de origem detrítica e provenientes de fontes variadas. No folhelho (Figura 1b) foram identificados esmectita, quartzo, feldspatos e micas (provável muscovita, como visto na fração grossa, mais à frente).

### Mineralogia da fração fina (fração < 2µm)

No difratograma da fração fina do folhelho (amostra 1G, Figura 4a), o mineral predominante é esmectita, seguindo-se o quartzo. Comparando-se o difratograma da rocha total do folhelho (Figura 3b) com o difratograma da fração fina (Figura 4a), novamente ficou evidente o caráter poliminerálico do folhelho. No difratograma da fração fina dos argilitos (amostra 1A, 1F e 1B, Figura 4a), observou-se que o pico a 15,1 Å verificado no ensaio sem tratamento, expande-se para 17,0 Å com a glicolação e colapsa para 9,6 Å com a calcinação. Esse comportamento identifica a argila como uma esmectita, sendo esse o único mineral observado na amostra. A análise do parâmetro-b da esmectita 1A exibe o pico 1.500 Å (Figura 4b), o que a identifica com esmectita do tipo montmorilonitas, dioctaédrica saturada de Ca (Ddani et al., 2005).

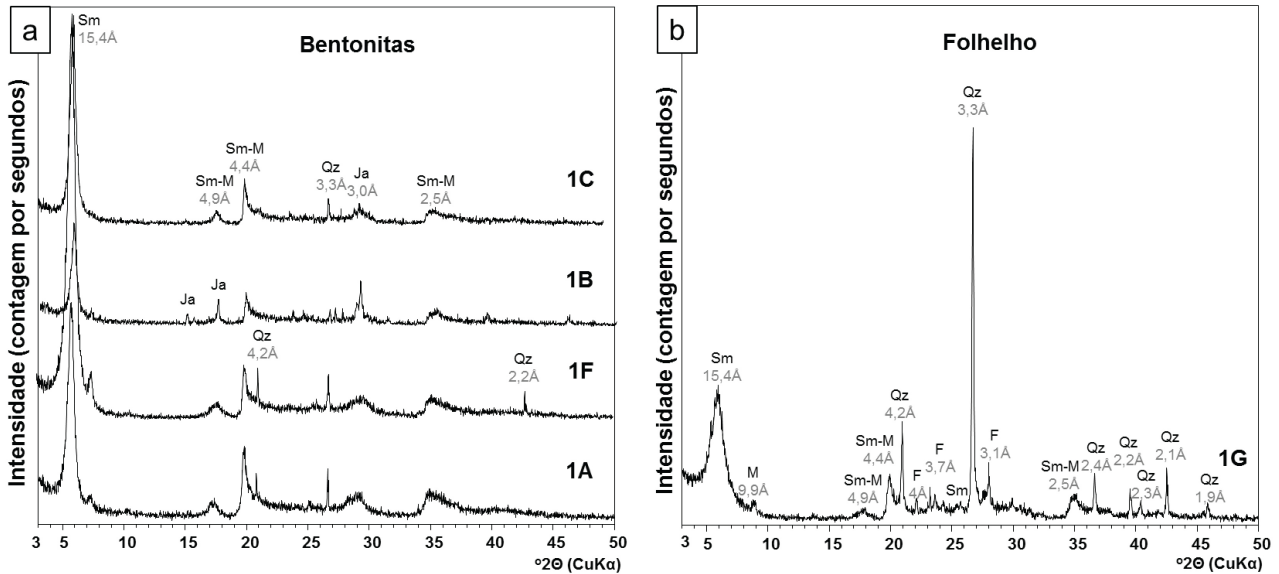
A forma da linha de difração a 15 Å da esmectita, identificada nos níveis de bentonita, apresentou-se diferente do observado no folhelho (Figura 4c). A razão da mudança de comportamento resulta da ação de vários fatores, entre os quais diferenças na cristalinidade, variações no grau de hidratação e no tipo de cátions predominantes na posição interfoliar (Ddani et al., 2005). Para avaliar melhor essas



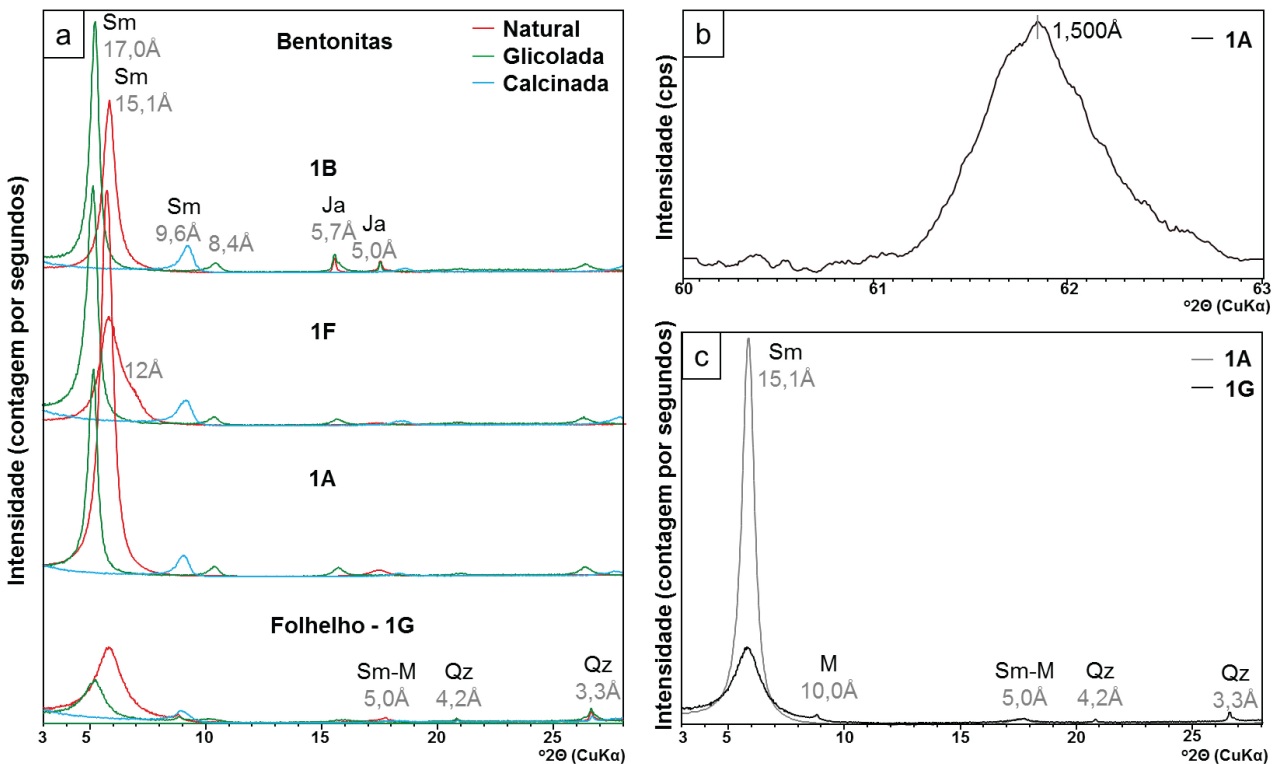
**Figura 2.** (a) Visão geral do afloramento e respectiva seção estratigráfica, com a localização dos níveis de argilitos (bentonita do Irati) e dos pontos amostrados. (b) Seção estratigráfica do afloramento. (c) Parte inferior da seção estratigráfica, com o folhelho Irati apresentando as cores escuras relacionadas à elevada concentração de matéria orgânica. (d) Detalhe do nível de bentonita e do local da amostra 1A na sequência do folhelho Irati alterado. (e) Detalhe do aspecto de campo da amostra de bentonita 1A com a coloração amarelo esverdeada e o aspecto massivo. (f) Detalhe do nível de bentonita 1F seguido superiormente por uma lente de calcário. (g) Detalhe do nível de bentonita 1F. (h) Detalhe da bentonita 1B mostrando coloração amarelada.

propriedades, as amostras 1G (folhelho) e 1A (argilito) foram saturadas com  $\text{CaCl}_2$  1N. Os difratogramas obtidos dessas amostras, após o tratamento, estão dispostos na Figura 4c. Nessa condição é possível estimar o grau de cristalinidade através da medida da largura a meia altura do pico a  $15 \text{ \AA}$  da esmectita que, na amostra 1G, atingiu  $1,071^\circ$ . O grau de cristalinidade é menor na amostra 1A, da ordem de

$0,602^\circ$ . O significado dessa variação é que a cristalinidade da esmectita associada ao argilito e que compõe a bentonita é maior do que a formada no folhelho da Formação Irati, mostrando que são dois minerais distintos, formados a partir de diferentes graus de sedimentação ou da transformação a partir de diferentes materiais de origem. Esse aspecto também se reflete na intensidade das linhas de difração da esmectita,



**Figura 3.** Difratomogramas no intervalo de varredura de 3 a 50°2θ, tubo CuKα, de rocha total (rocha pulverizada). Em (a) apresenta a superposição de difratogramas dos níveis de bentonita, ordenados conforme a coleta ao longo da sequência estratigráfica, e em (b) difratograma do nível do folhelho (Figura 2). Mineralogia identificada: Qz=quartzo, Sm=esmectita, M=mica (muscovita), Sm-M superposição de linhas de difrações da esmectita e da mica, F=feldspato, Ja= jarosita.



**Figura 4.** (a) Superposição de difratogramas ordenados segundo a coleta ao longo da sequência estratigráfica (Figura 2) envolvendo a fração menor que 2 μm natural, glicolada e calcinada, das amostras. Intervalo de varredura de 3° a 28° 2θ. (b) Parâmetro-b da esmectitas (pico 060). Intervalo de varredura 60° a 63° 2θ, tubo CuKα. (c) Comparação dos difratogramas do folhelho e do argilite que compõem a bentonita do Irati após saturação com CaCl<sub>2</sub> 1N. Intervalo de varredura de 3° a 28° 2θ, tubo CuKα. Qz = quartzo, Sm = esmectita, Sm-M: superposição de linhas de difrações da esmectita e da mica, M = mica, Ja = jarosita.

que atinge maiores contagens por segundo, passando de 2.244 cps no folhelho para 15.048 cps na esmectita dos níveis de bentonita. Embora na análise por difratometria das amostras não saturadas tenha sido observada uma anomalia na região dos 12 Å, cuja interpretação poderia sugerir a presença de esmectita com íon interfoliar predominantemente sódico (amostra 1F, Figura 4a), essa possibilidade não ficou comprovada na composição química. Uma interpretação possível para o comportamento da esmectita estaria relacionada com diferentes graus de hidratação do mineral.

### Mineralogia da fração grossa (fração maior que 0,025 mm)

As técnicas empregadas permitiram separar e concentrar minerais do folhelho e dos argilitos, evidenciando que a bentonita preserva minerais não alterados, isolados em sua matriz fina. Esses minerais apresentam dimensões que fazem a fração silte corresponder, no contexto vulcânico, à cinza fina. As propriedades morfooscópicas mostram que os minerais isolados estão com excelente preservação e sem evidências de retrabalhamento por processos sedimentares, o que seria incompatível com o caráter detrítico do folhelho. Identificou-se a assembleia de minerais separados das amostras da bentonita da Formação Irati como minerais magmáticos ou de origem primária, como na concepção de Bohor e Triplehorn (1993).

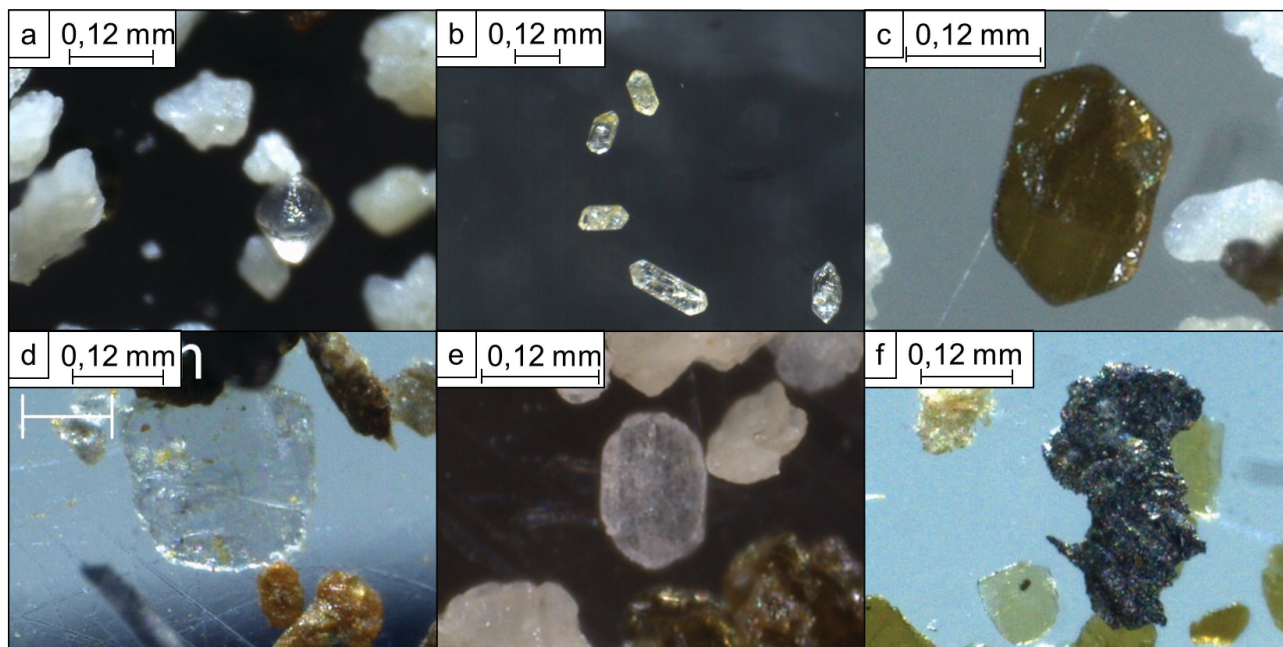
O quartzo é o mineral mais comum nos níveis de bentonita da Formação Irati, sendo o pseudomorfo de alta temperatura

e baixa pressão ( $\beta$ -quartzo) o mais frequente. Apresenta-se hialino, com hábito bipiramidado e sem o desenvolvimento de faces prismáticas (Figuras 5a, 6a e 6b). Ocorrem grãos de quartzo com forma irregular, bordas angulares e com fratura conchoidal, descritos por Heiken e Wohletz (1985) como *splinters* (Figura 6c), e cristais de  $\beta$ -quartzo com formas arredondadas (Figura 6d), atribuídas por Donaldson e Henderson (1988) a processos de reação e reabsorção das bordas do  $\beta$ -quartzo dentro da câmara magmática.

Os cristais de zircão na bentonita da Formação Irati se apresentam com formas prismáticas euédricas e terminações piramidais tetragonais, sem marcas de colisão e sem indícios de arredondamento (Figuras 5b, 6e e 6f).

A identificação de biotita como pequenas placas hexagonais euédricas, sem arredondamento e/ou alteração visíveis (Figuras 5c e 6g), revela outro mineral primário, comum em cinzas vulcânicas silicosas e nas bentonitas da Formação Irati. No ambiente supergênico e durante o transporte e diagênese, a biotita se configura como um mineral sensível a alteração e, portanto, incompatível com a mineralogia detrítica do folhelho da Formação Irati, que tem como mica predominante muscovita (Figura 5d), reconhecida também pelo difratograma de rocha total do folhelho (pico 9,9 Å na Figura 3b).

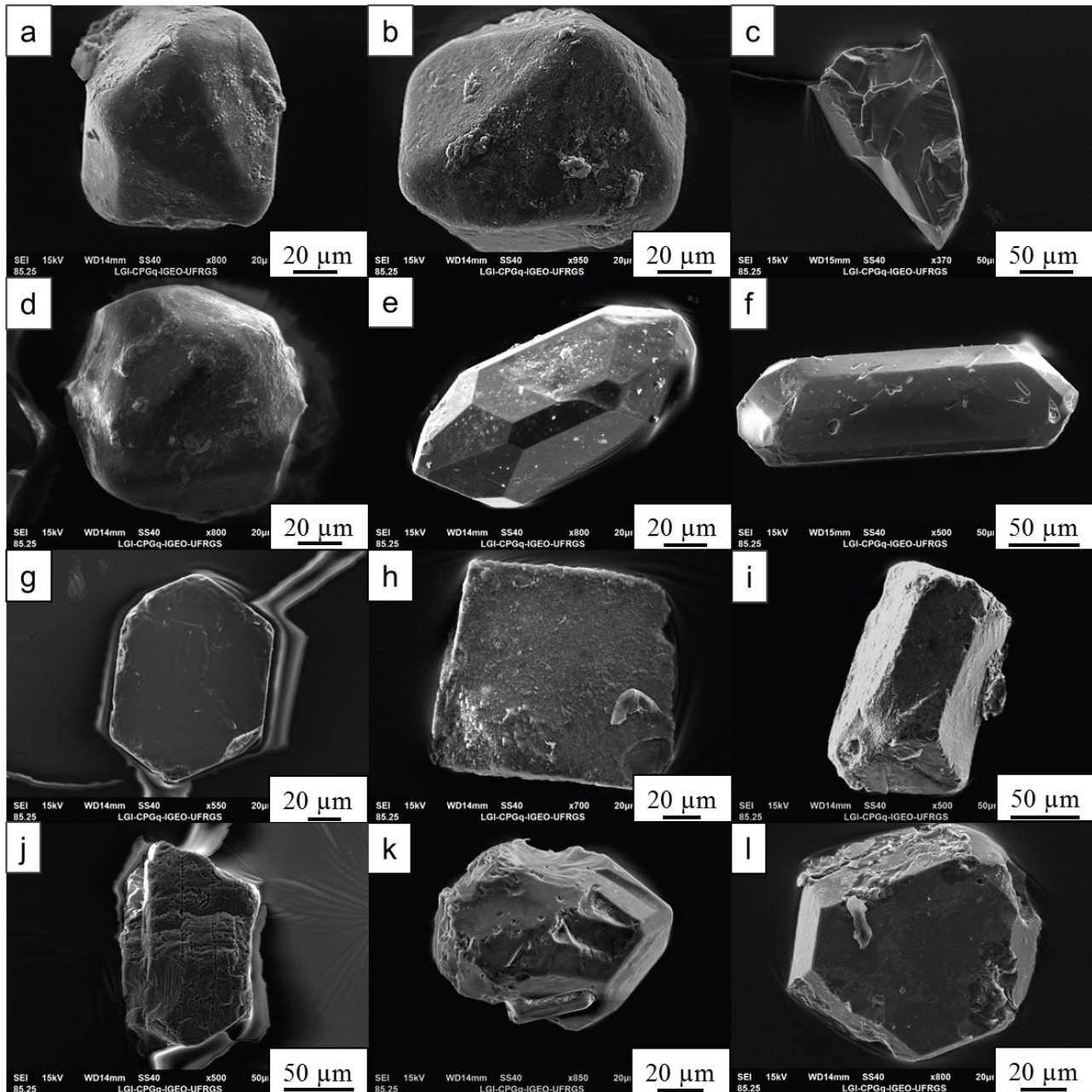
Os feldspatos se apresentam como cristais prismáticos euédricos, de morfologia e composição compatível com os tipos de alta temperatura, identificados como sanidina (Figuras 5e, 6h, 6i e 6g). Apresentam algumas figuras de dissolução, mas, em geral, são cristais pouco alterados



**Figura 5.** Fotomicrografias de minerais separados das amostras de bentonita e do folhelho da Formação Irati em microscópio petrográfico e em lupa binocular. (a) Cristal paramorfo de  $\beta$ -quartzo hialino. (b) Zircões prismáticos com terminações piramidais. (c) Biotita euédrica. (d) Muscovita sedimentar. (e) Feldspato euédrico. (f) Carvão vegetal macroscópico (*charcoal*).

ou argilizados. A presença de feldspato evidencia que a grande quantidade de esmectita identificada nos argilitos provavelmente se desenvolveu a partir da transformação de outros constituintes mais lábeis, supostamente a partir do vidro vulcânico, que deveria prevalecer entre os componentes

das cinzas. A apatita apresenta-se normalmente com formas euédricas subhexagonais, não prismáticas, ou com formas menores, de hábito prismático (Figura 6k). Cristais de ilmenita são identificados pelo sistema cristalino trigonal-romboédrico e pela composição química (Figura 6l).



**Figura 6.** Fotomicrografias de minerais separados das amostras de bentonita da Formação Irati obtidas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), no modo elétron secundário (SEM). (a, b) Cristais paramorfos de  $\beta$ -quartzo sem faces arredondadas por assimilação magmática. (c) *Splinter* de quartzo. (d) Paramorfo de  $\beta$ -quartzo com arestas arredondadas por assimilação magmática. (e, f) Zircões prismáticos com terminações piramidais. (g) Biotita euédrica. (h) Seção de feldspato (sanidina) com crescimento autígeno de feldspato potássico ao longo da seção. (i) Feldspato euédrico (sanidina) com dissolução incipiente. (j) Feldspato euédrico. (k) Cristal de apatita subhexagonal com cristal menor de apatita prismático incluído. (l) Cristal euédrico de ilmenita.



Fragmentos vegetais de cor cinza escuro, brilho acetinado e evidências de organização celular, bordas irregulares com frequentes ângulos retos, apresentam dimensões entre 0,2 mm (*charcoal* mesoscópico) e 1 mm (*charcoal* macroscópico) (Figura 5f). Análises de petrografia orgânica ratificaram sua afinidade com inertinita, que atualmente é sinonimizada a carvão vegetal (Scott, 2000).

## Geoquímica

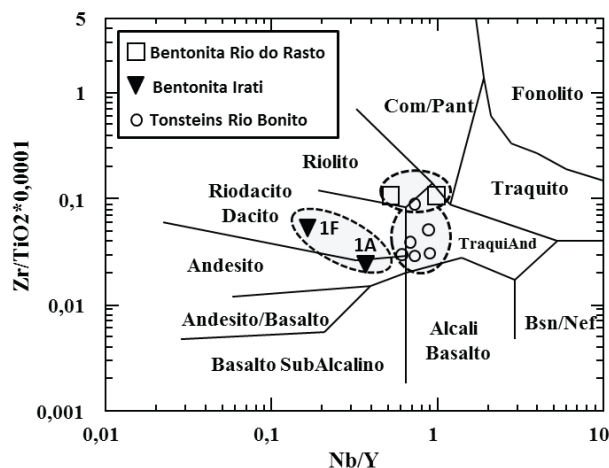
As amostras do folhelho (amostra 1G, menos intemperizada) e dos níveis de bentonita (amostras 1A e 1F) foram analisadas em relação à concentração dos elementos maiores e traço, por espectrometria de fluorescência de raios-X (Tabela 1).

Observa-se significativa variação do teor de elementos maiores dos níveis de bentonita em relação ao folhelho. Essas diferenças devem estar ligadas a variações na composição original e também a mudanças pós-deposicionais, por soluções ou mesmo por ação do intemperismo. O teor de sílica e de potássio aumenta consideravelmente no folhelho, reflexo da maior participação do quartzo, do feldspato e da muscovita detrítica. Por outro lado, os teores de ferro, alumínio e magnésio são maiores na bentonita em relação ao folhelho. Apesar das restrições impostas por possíveis modificações pós-deposicionais das concentrações, as mudanças observadas entre os teores dos elementos traço e dos elementos maiores nos níveis de bentonita sugerem fortemente que os argilitos que compõem a bentonita evoluíram a partir de materiais de origem de composição vulcânica. Essa observação se confirma quando os resultados são plotados no diagrama discriminante de magmas (Winchester e Floyd, 1977), que utiliza elementos químicos considerados muito pouco móveis ou mesmo imóveis nos ambientes superficiais comuns (Figura 7). Ficam evidentes variações composicionais do material de origem do argilito, com a amostra 1A tendo composição que sugere transformação a partir de material vulcânico resultante de magma menos diferenciado e, provavelmente, de composição intermediária (andesítico) e o

argilito 1F, evoluído a partir de material vulcânico associado a um magma mais diferenciado (riodacítico a dacítico).

Na Figura 7 foram plotadas algumas análises realizadas em amostras de *tonsteins* da Formação Rio Bonito e de bentonitas da Formação Rio do Rasto do setor sul da Bacia do Paraná. O comportamento observado está de acordo com o que é conhecido sobre a evolução magmática da província Choiyoi ao longo do tempo (López-Gamundi, 2006; Martinez e Giambiagi, 2010; Rocha-Campos et al., 2011).

De acordo com a mineralogia identificada nos argilitos, composta predominantemente de argila (Figura 4), é possível determinar através da análise química a fórmula estrutural da esmectita identificada nos níveis de bentonita 1A e 1F (Tabela 2). As fórmulas obtidas reforçam o que foi observado



**Figura 7.** Posicionamento das amostras 1A e 1F no diagrama discriminante de magmas de Winchester e Floyd (1977). O precursor da bentonita 1A possui uma composição que evoluiu a partir de cinzas vulcânicas geradas de magma menos diferenciado que o da bentonita 1F. Na figura estão dispostas análises de *tonsteins* e bentonitas encontradas na região de estudo e associadas com a Formação Rio Bonito e Rio do Rasto, respectivamente.

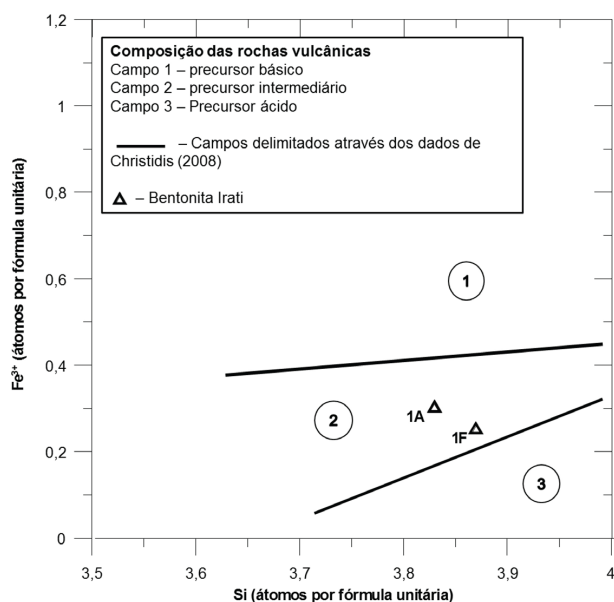
**Tabela 1.** Concentração dos elementos maiores (% em peso) e de alguns elementos traço (ppm) das amostras do folhelho Irati (1G) e dos níveis de bentonita intercalados (1A e 1F).

Elementos maiores (%)													
Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	Total	
1F	56,08	18,78	0,37	4,91	0,02	3,69	2,07	nd	0,57	0,23	13,30	100,03	
1A	55,73	18,45	0,71	5,74	0,01	4,03	2,09	nd	0,49	0,10	12,60	99,94	
1G	64,38	15,34	0,77	3,38	0,01	2,20	1,00	0,01	2,46	0,03	10,10	99,68	
Elementos traço (ppm)													
Amostra	Y	Pb	Ni	Co	Cu	Ga	Sr	Zr	Zn	Nb	Rb	Cr	Ba
1F	40	1	5	24	10	24	157	198	107	6	30	nd	231
1A	26	2	nd	29	6	22	124	172	78	10	30	nd	270
1G	31	19	6	15	20	14	120	193	48	19	169	55	285

nd = não detectado.

**Tabela 2.** Fórmula estrutural das esmectitas da bentonita 1A e 1F (baseada em 11 oxigênios equivalentes ou  $O_{10}(OH)_2$ ).

Fórmula química da esmectita calculada com base em 11 O equivalentes														
Amostra	Si	AlIV	AlVI	Fe <sup>3+</sup>	Mg	Ti	Mn	Ca	Na	K	Carga tetraédrica	Carga octaédrica	Carga interfoliar	Balanço
1A	3,83	0,17	1,32	0,30	0,41	0,04	0,00	0,15	0,00	0,04	0,173	0,177	0,350	0,000
1F	3,87	0,13	1,39	0,25	0,38	0,02	0,00	0,15	0,00	0,05	0,134	0,222	0,356	0,000



**Figura 8.** Estimativa da composição do vulcanismo através de características estruturais da esmectita presente na bentonita, neste caso utilizando o número de átomos de Si e Fe por unidade de fórmula. Segundo Christidis (2008), os campos diferem tipos de vulcanismos, sendo: 1 (básico), 2 (intermediário) e 3 (ácido). As amostras de bentonita do Irati (1A e 1F) sugerem origem a partir da alteração de material vulcânico de composição intermediária.

anteriormente na análise por difratometria de raios-X, evidenciando que as esmectitas são do tipo montmorilonita cálcica (Figura 4), com cargas interfoliares similares, porém com distribuição diferenciada nas duas amostras. No nível 1A, as cargas residuais dos tetraedros e octaedros da montmorilonita contribuem com a mesma intensidade, ao passo que na amostra 1F as camadas octaédricas da montmorilonita contribuem com 62% das cargas mas apenas 38% delas originadas de substituições do tetraedro.

Da mesma forma, a abordagem permite inferências sobre a composição da cinza vulcânica que serviu de elemento básico para a formação da esmectita. Christidis e Huff (2009) enfatizam que o tipo de esmectita formada é dependente de fatores locais ou microambientais e da composição da rocha ou cinza vulcânica. Observa-se a possibilidade de estimar a composição do material precursor da esmectita de bentonitas através do conteúdo de ferro e sílica da sua estrutura, podendo-se classificar o material precursor como

oriundo de vulcanismo relacionado a magmatismo ácido, básico ou intermediário. Esmectitas originadas a partir da alteração de rochas intermediárias a ácidas tendem a apresentar valores inferiores a 0,21 átomos de Fe<sup>3+</sup> por fórmula unitária. Da mesma forma, esmectitas evoluídas a partir de rochas intermediárias a básicas possuem em média entre 3,82 e 3,92 átomos de Si<sup>4+</sup> por fórmula unitária. Utilizando-se dados reunidos por Christidis (2008), constata-se que a bentonita da Formação Irati possui como provável precursor cinza vulcânica gerada a partir de magmatismo intermediário ou andesítico (Figura 8). Esse aspecto está de acordo com o determinado anteriormente, a partir dos elementos imóveis e utilizando-se a abordagem de Winchester e Floyd (1977).

## DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste estudo estabelecem evidências de que os níveis com espessuras centimétricas de argilitos encontrados ao longo de uma seção da Formação Irati originaram-se a partir da alteração de depósitos de queda de cinzas vulcânicas. A gênese desses argilitos permite definir esses níveis como bentonitas, aqui entendidas como uma rocha com elevada participação de argilominerais resultantes da alteração da cinza em meio aquoso. No afloramento, a diferenciação entre a bentonita e o folhelho decorre de propriedades contrastantes como: a cor clara dos argilitos em relação à coloração escura do folhelho (concentração de matéria orgânica); o aspecto maciço; o contato abrupto e a grande continuidade lateral. O caráter maciço, discordante da fissilidade do folhelho, indica que enquanto nesse a deposição foi lenta e favorável à orientação dos filossilicatos, na bentonita a deposição foi rápida e episódica, típica de uma situação relacionada com a entrada de cinzas durante atividade vulcânica.

Vários autores estabelecem relação entre as bentonitas da Bacia do Paraná e a Província Ígnea de Choiyoi, localizada ao sul de Mendonça, no limite entre a Argentina e o Chile (Zalan et al., 1990; Rocha-Campos et al., 2007, 2011) e ativa entre o Permiano e o Triássico. No período de deposição da Formação Irati, correspondente ao Permiano Médio, López-Gamundi (2006) correlaciona a presença de camadas de cinzas em bacias da África do Sul com manifestações de vulcanismo félsico e altamente explosivo observado na província Choiyoi. Na área de estudo, as camadas de bentonita identificadas estão dentro desse período e apresentam

características que favorecem essa relação. Geoquimicamente, as bentonitas indicam origem a partir de material vulcânico gerado por magmas intermediários (andesíticos a riodacíticos) compatíveis com vulcanismo fêlsico (Martinez e Giambiagi, 2010). Essa mesma correlação é observada nas características cristaloquímicas das esmectitas com valores elevados de átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  (aproximadamente 0,3) e significativa substituição tetraédrica com 3,8 a 3,9 átomos de  $\text{Si}^{+4}$  por fórmula unitária, reforçando-se a origem a partir de vulcanismo intermediário (Christidis e Huff, 2009).

A montmorilonita presente nos níveis de bentonita se caracteriza por elevada cristalinidade, diferenciando-se da montmorilonita do folhelho, que possui um grau acentuado de desorganização. A mineralogia dos níveis de bentonita é outro ponto de diferenciação em relação ao folhelho, caracterizado por composição na qual predomina a montmorilonita, provavelmente oriunda da alteração dos constituintes mais instáveis, como o vidro vulcânico, cuja estrutura cristalina desorganizada, quando exposta numa situação com grande atividade catiônica, como o ambiente marinho da Formação Irati, favorece a sua transformação em argilominerais do grupo das esmectitas (McDonald e Surdam, 1984; Huff et al., 1997). Outra evidência observada e que reforça a origem vulcânica dos argilitos são os fenocristais de minerais vulcânicos e suas dimensões (Bohor e Triplehorn, 1993), imersos numa matriz de argila montmorilonítica, com textura incompatível com o processo de deposição num ambiente de sedimentação normal do folhelho. Entre os fenocristais vulcânicos da bentonita identificaram-se paramorfos de  $\beta$ -quartzo hialino e feldspato de alta temperatura tipo sanidina, cristais de zircão, biotita sem evidências de alteração, apatita e ilmenita. Todos os minerais identificados caracterizam-se como idiomórficos e por estarem perfeitamente intactos, sem as marcas de transporte características dos constituintes normais de folhelhos. Adicionalmente, feições indicativas do processo de explosão vulcânica são identificadas na forma de *splinters* de quartzo e feldspato, o que reforça a origem vulcânica da bentonita. A presença de fragmentos de charcoal mesoscópico e macroscópico (inertinita) dispersos na matriz bentonítica, vinculam essas partículas a incêndios de copada (Scott, 2010), originados devido a incêndios florestais causado por atividades vulcânicas, com transporte de partículas vegetais eminentemente aéreo junto com as cinzas. Esse processo distingue-se da típica geração de carvão vegetal por contato direto de lenho com a lava em alta temperatura sem que ocorra a combustão, típico de vulcanismo mais básico (Scott, 2010).

Admitindo-se a origem desses minerais a partir da queda de cinzas do vulcanismo permo-triássico Choiyoi, a bentonita formada na Formação Irati posiciona-se de forma distal em relação à área fonte. Condições especiais da Bacia Intracratônica do Paraná, caracterizada pela lenta taxa de sedimentação em mar interno, com pequeno ou até mesmo inexpressivo aporte detrítico, favoreceu a preservação dos

níveis de *tephras* nessa unidade sedimentar durante o Permiano Médio. A baixa taxa de soterramento e, conseqüentemente, transformações diagenéticas incipientes permitiram a preservação dos minerais magmáticos primários, com composição e morfologia totalmente preservadas da época de deposição e incompatíveis com a mineralogia típica do folhelho da Formação Irati. Assim, o vulcanismo contemporâneo, com a sedimentação do mar interno Irati-Whitehill, província de Choiyoi (Kleiman e Japas, 2005), preenche os requisitos necessários como fonte das cinzas neste período.

## CONCLUSÕES

Com base no conjunto de evidências de natureza mineralógica, química e de observações de campo, define-se como bentonitas os níveis de argilitos contidos na Formação Irati na região de Aceguá, RS. No estágio de conhecimento atual, consolida-se a Província Magmática de Choiyoi, ativa no período de deposição da Supersequência Gondwana I da Bacia do Paraná, como possível área fonte do vulcanismo e das cinzas. A grande distância desse vulcanismo em relação à área de sedimentação na Bacia do Paraná necessariamente classifica as bentonitas encontradas na região como distais e igualmente sugere que a intensidade das explosões vulcânicas dessa província classificaria essas manifestações como do tipo pliniana a ultrapliniana (Llambías et al., 1993; Kleiman e Japas, 2005). Apesar da possibilidade de vulcanismo desse tipo ter ejetado volumes significativos de cinzas diretamente nas camadas superiores da atmosfera, a grande distância até as áreas de acumulação da Bacia do Paraná, permitiria a deposição de camadas pouco espessas, constituídas de partículas finas e de aerossóis, como são os registros encontrados até o momento em estratos da bacia. Se por um lado esse aspecto limita a possibilidade de eventual uso econômico da bentonita, a descoberta desses níveis reveste-se de grande interesse estratigráfico, devido à possibilidade de estabelecer horizontes com idades radiométricas confiáveis na Bacia do Paraná. O ambiente de sedimentação da Formação Irati numa situação de mar interno, bem como a estabilidade tectônica e o pequeno soterramento do conjunto de unidades da Bacia do Paraná, estabeleceram condições ideais para acumulação e preservação dos níveis de bentonita.

A técnica empregada para o estudo das amostras, baseada na separação, por decantação, de uma fração fina (menor que 2  $\mu\text{m}$ ), e na obtenção de fração grossa (maior que silte grosso), retida em peneiras 500 mesh (abertura de 0,025 mm), mostrou-se eficiente para o estudo da mineralogia. Entre os cristais magmáticos, ou primários, identificados destacam-se minerais idiomórficos de alta temperatura como o paramorfo de  $\beta$ -quartzo e de sanidina, acompanhados de biotita, zircão, apatita, ilmenita e fragmentos de minerais (*splinters*). A metodologia adotada também permitiu identificar microfragmentos de *meso* e *macrocharcoals*,

associados a incêndios em florestas sob a influência provável da atividade vulcânica registrada no Permiano. Os resultados evidenciam que a bentonita da Formação Irati possui matriz fina composta por Ca-montmorilonita com grande pureza e elevada cristalinidade, contrastante com as esmectitas da rocha encaixante (folhelho da Formação Irati) e fenocristais vulcânicos. O estudo das características cristalóquímicas da montmorilonita dos níveis de bentonita reforça a natureza predominantemente andesítica a riodacítica do vulcanismo. A composição química das bentonitas igualmente confere relação com vulcanismo félsico e concordante com as características do Choiyoi Inferior.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo auxílio financeiro a este projeto. Ao Programa de Pós-Graduação em Geociências na linha de Estratigrafia (PPGGeo). Ao Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) e ao Centro de Estudos em Geologia Marinha e Costeira (CECO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela disponibilização das técnicas analíticas e ao apoio do seu corpo técnico. À Professora Margot Guerra-Sommer pelas importantes contribuições e discussões sobre o tema *tonsteins*.

## REFERÊNCIAS

- Albarnaz, L. D., Dani, N., Formoso, M. L. L., Mexias, A., Lisboa, N. A. (2009). A jazida de bentonita de Bañado de Medina, Melo, Uruguai. *Geologia, mineralogia e utilização tecnológica. Pesquisa em Geociências*, 36, 263-281.
- Araújo, L. M. (2001). *Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas seqüências deposicionais Irati*. Tese (Doutorado). Porto Alegre: Instituto de Geociências – UFRGS.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). (1985). *NBR 8828: material refratário - análise química de materiais refratários sílico-aluminosos*. 20 p.
- Bohor, B. F., Triplehorn, D. M. (1993). Tonsteins: altered volcanic-ash layers in coal-bearing sequences. *Geological Society of America Special Paper*, 285, 42.
- Calarge, L. M., Meunier, A., Formoso, M. L. L. (2003). A bentonite bed in Aceguá (RS, Brazil) and Melo (Uruguay) areas: a highly crystallized montmorillonite. *Journal of South American Earth Sciences*, 16, 187-198.
- Calarge, L. M., Meunier, A., Lanson, B., Formoso, M. L. L. (2006). Chemical signature of two permian volcanic ash deposits within a bentonite bed from Melo, Uruguay. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 16(2), 187-198.
- Christidis, G. E. (2008). Do bentonites have contradictory characteristics? An attempt to answer unanswered questions. *Clay Minerals*, 43, 515-529.
- Christidis, G. E., Huff, W. D. (2009). Geological aspects and genesis of bentonites. *Elements (Quebec)*, 5, 93-98.
- Ddani, M., Meunier, A., Zahraoui, M., Beaufort, D., Wartiti, M. E., Fontaine, C., Boukili, B., Mahi, B. E. (2005). Clay mineralogy and chemical composition of bentonites from the Gourougou volcanic massif (Northeast Morocco). *Clays and Clay Minerals*, 53, 250-267.
- Delaney, P., Formoso, M. L. L. (1960). Ocorrência de uma chamada benonita no município de São Gabriel, Rio Grande do Sul. *Escola de Geologia da UFRGS*, 2, 1-15.
- Donaldson, C. H., Henderson, C. M. B. (1988). A new interpretation of round embayments in quartz crystals. *Mineralogical Magazine*, 52, 27-33.
- Formoso, M. L. L., Calarge, L. M., Garcia, A. J. V., Alves, D. B., Gomes, M. B., Misusaki, A. M. (1997). Permian tonsteins from the Paraná Basin, Rio Grande do Sul, Brazil. *11th Clay Conference*, 613-621. Ottawa.
- Formoso, M. L. L., Calarge, L. M., Misusaki, A. M., Meunier, A., Alves, A. D., Zalba, P. (2000). Occurrences of bentonites in southern South America. *1st Latin American Clay Conference*, 1, 369-384.
- Google Earth. (2016). Acesso em 11 de janeiro de 2016, <<https://www.google.com.br/maps/@-31.894362,-53.9969739,1798m/data=!3m1!1e3>>.
- Govindaraju, K. (1994). Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter*, 18(Special Issue), 1-158.
- Grim, R. E., Güven, N. (1978). *Bentonites, geology, mineralogy, properties and uses*. New York: Elsevier.
- Guerra-Sommer, M., Cazzulo-Klepzig, M., Formoso, M. L. L., Menegat, R., Mendonça Filho, J. G. (2008). U-Pb dating of tonstein layers from a coal succession of southern Paraná Basin (Brazil): a new geological approach. *Gondwana Research*, 14, 474-482.
- Hachiro, J. (1996). *O subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná*. Tese (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências – USP.
- Heiken, G., Wohletz, K. (1985). *Volcanic ash*. Berkeley: University of California Press. 246 p.
- Hewitt, D. F. (1917). The origin of bentonite. *Washington Academy of Science Journal*, 7, 196-198.
- Holz, M., França, A. B., Souza, P. A., Iannuzzi, R., Rohn, R. (2010). A stratigraphic chart of the Late Carboniferous/Permian succession of the eastern border of the Paraná

- Basin, Brazil, South America. *Journal of South American Earth Sciences*, 29, 381-399.
- Huff, W. D., Bergstro, S. M., Kolata, D. R., Sun, H. (1997). The Lower Silurian Osmundsberg K-bentonite. Part II: mineralogy, geochemistry, chemostratigraphy and tectonomagmatic significance. *Geological Magazine*, 135, 15-26.
- Iglesias, C. M. F., Klein, C., Camozzato, E. (2014). *Carta geológica de Passo São Diogo (Pedras Altas): folha SH.22-Y-C-IV*. Escala 1:100.000. Porto Alegre: CPRM/PGB.
- Kleiman, L. E., Japas, M. S. (2005). The upper Choiyoi Volcanism, San Rafael, Mendoza, Argentina: a transitional sequence emplaced under changing Geodynamic conditions. *Geological and Biological Heritage of Gondwana*, 221. Academia Nacional de Ciencias.
- Klein, C., Iglesias, C. M. F., Camozzato, E. (2014). *Carta geológica de Aceguá: folha SH.21-Z-D-VI*. Escala 1:100.000. Porto Alegre: CPRM/PGB.
- Knight, W. C. (1898). Bentonite. *Engineering and Mining Journal*, 66(17), 491.
- Lavina, E. L. (1991). *Geologia sedimentar e paleogeografia do Neopermiano e Eotriássico (intervalo Kazaniano-Scythiano) da Bacia do Paraná*. Tese (Doutorado). Porto Alegre: Instituto de Geociências – UFRGS.
- Llambías, E. J., Kleiman, L. E., Salvarredi, J. A. (1993). El magmatismo gondwanico. In: V. A. Ramos (Ed.), *XII Congreso Geológico Argentino and II Congreso de Exploración de Hidrocarburos*, 1, 53-64. Mendoza. Geología y Recursos Naturales de Mendoza.
- López-Gamundi, O. R. (2006). Permian plate margin volcanism and tuffs in adjacent basins of west Gondwana: age constrains and common characteristics. *Journal of South American Earth Sciences*, 22, 227-238.
- Martinez, A., Giambiagi, Y. L. (2010). Evolución petrológica y geoquímica del magmatismo bimodal Permo-Triásico del Grupo Choiyoi en el cordón del Portillo, Mendoza, Argentina. *Trabajos de Geología, Universidad de Oviedo*, 30, 432-451.
- McDonald, D. A., Surdam, R. C. (1984). Clastic diagenesis. *AAPG Memoir*, 37, 434.
- Milani, E. J. (1997). *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e o seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental*. Tese (Doutorado). Porto Alegre: Instituto de Geociências – UFRGS.
- Milani, E. J., Ramos, V. A. (1998). Orogenias paleozóicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 28(4), 473-484.
- Milani, E. J., Souza, P. A., Fernandes, L. A., França, A. B. (2007a). Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15, 265-287.
- Milani, E. J., França, A. B., Medeiros, A. R. (2007b). Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(1), 135-162.
- Rocha-Campos, A. C., Basei, M. A. S., Nutman, A. P., Santos, P. R. (2006). SHRIMP U-Pb zircon geochronological calibration of the late Paleozoic Supersequence, Paraná Basin, Brazil. *V South American Symposium on Isotope Geology*, 298-301. Punta del Este: Short Papers.
- Rocha-Campos, A. C., Basei, M. A. S., Nutman, A., Santos, P. R. (2007). SHRIMP U-PB ages of the late Paleozoic sedimentary sequence, Paraná Basin, Brazil. *40 Simpósio sobre cronestratigrafia da Bacia do Paraná, XX Congresso Brasileiro de Paleontologia*, 33. Búzios: SBP.
- Rocha-Campos, A. C., Basei, M. A. S., Rosa, O. C. R., Canile, F. M., Fernandes, M. T. (2004). Calibração cronoestratigráfica da seqüência Permo-Carbonífera da Bacia do Paraná: problemas e perspectivas. *Simpósio 40 anos de Geocronologia no Brasil*, 8-26. São Paulo: Boletim de Resumos.
- Rocha-Campos, A. C., Basei, M. A., Nutman, A. P., Kleiman, L. E., Varela, R. (2011). 30 million years of Permian volcanism recorded in the Choiyoi igneous province (W Argentina) and their source for younger ash fall deposits in the Paraná Basin: SHRIMP U-Pb zircon geochronology evidence. *Gondwana Research*, 19, 509-523.
- Santos, R. V., Sousa, P., Alvarenga, C. J. S., Dantas, E. L., Pimentel, M., Oliveira, C. G., Araújo, L. M. (2006). SHRIMP U-Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana Research*, 9, 456-463.
- Scott, A. C. (2000). The pre-quaternary history of fire. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 164, 281-329.
- Scott, A. C. (2010). Charcoal recognition, taphonomy and uses in palaeoenvironmental analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 291, 11-39.
- Simas, M. W., Formoso, M. L. L., Guerra-Sommer, M., Mendonça Filho, J. G., Cazzulo-Klepzig, M. C. (2003). Mineralogy and palynofacies analyses of the Tonstein of Faxinal Coalfield, an altered volcanic-ash layer from the Lower Permian of Paraná Basin, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 46-76.
- Simas, M. W., Guerra-Sommer, M., Mendonça Filho, J. G., Cazzulo-Klepzig, M., Formoso, M. L. L., Degani-Schmidt, I. (2013). An accurate record of volcanic ash fall deposition as characterized by dispersed organic matter in a lower permian tonstein layer (Faxinal Coalfield, Paraná Basin, Brazil). *Geol. Acta*, 11, 45-57.

Wherry, E. T. (1917). Clay derived from volcanic dust in the Pierre of South Dakot. *Washington Academy of Science Journal*, 7, 576-583.

Winchester, J. A., Floyd, P. A. (1977). Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, 20, 325-343.

Xavier, P. L. A. (2014). *Grandes tempestades na Formação Irati (Permiano Inferior) do Rio Grande do*

*Sul: interpretações tafonômicas e faciológicas*. Monografia (Graduação em Geologia). Porto Alegre: Instituto de Geociências – UFRGS.

Zalan, P. V., Wolf, 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: G. P. Raja Gabaglia, E. I. Milani (Coords.), *Origem e evolução de bacias sedimentares*, 135-168. PETROBRAS.