

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**GEOCRONOLOGIA U-Pb DE ALTA PRECISÃO DE BASALTOS DE ALTO Ti:
INVESTIGANDO A DURAÇÃO DO MAGMATISMO DA PROVÍNCIA MAGMÁTICA PARANÁ**

MARIANE ZANETTI POLITO

Orientadora: Prof^a. Dra. Brenda Chung da Rocha

Coorientador: Dr. Lucas Martins Lino Aguiar dos Santos

MONOGRAFIA

(TF 24/36)

São Paulo

2024

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**GEOCRONOLOGIA U-Pb DE ALTA PRECISÃO DE BASALTOS DE ALTO Ti:
INVESTIGANDO A DURAÇÃO DO MAGMATISMO DA PROVÍNCIA MAGMÁTICA PARANÁ**

Monografia apresentada à banca examinadora da Universidade de São Paulo no Instituto de Geociências como requisito para a obtenção do título de bacharel em Geologia.

Orientador: Prof^a. Dra. Brenda Chung da Rocha

Coorientador: Dr. Lucas Martins Lino Aguiar dos Santos

São Paulo

2024

Dedico essa monografia

Ao meu pai, que me mostrou a beleza das pedras no caminho,

À minha mãe, que frequentemente as carregou nas costas por mim,

À minha irmã, que me ensinou a colecioná-las

E aos meus amigos, que nas maiores, sentaram-se comigo para tomar uma cerveja.

AGRADECIMENTOS

Escrever agradecimentos é sempre um desafio. Nos esforçamos para evitar um tom mecânico ou o risco de esquecer alguém importante. Porém, após anos de leitura, escrita e vivência em textos científicos milimetricamente impessoais, é difícil ser pessoal. Escrever em primeira pessoa, sem seguir o modelo de introdução, objetivos, fundamentação teórica, métodos, resultados e discussões (por favor, sem esquecer das citações e referências no modelo GSA) é realmente um desafio.

Para introduzir, agradeço ao financiamento da FAPESP através da concessão da bolsa de iniciação científica no país (2023/14377-0), que me permitiu realizar alguns sonhos, incluindo um intercâmbio, através do estágio de pesquisa no exterior (2024/01134-5), e ao financiamento da pesquisa através do projeto temático FAPESP Paranamagma do Prof. Valdecir Janasi (2019/22084-8). Durante o estágio de pesquisa no exterior tive a honra de trabalhar no laboratório canadense, ou melhor *quebécois*, na *Université du Québec à Montréal* (UQAM). Agradeço a toda equipe do *Geotop*, especialmente ao Prof. Joshua Davies, a Dra. Morgann Perrot e ao Dr. Julien Gogot por todo o apoio e orientação.

Aproveito para agradecer minha orientadora, Prof^a. Brenda Chung da Rocha, que confiou que sua orientanda – a desastrada que vos fala – conseguiria trabalhar com ácidos e cristais de zircão minúsculos. Sou imensamente grata não só pelo grande enriquecimento científico que ela me proporcionou, mas também por acreditar em mim e nunca perder a positividade durante o projeto, sendo uma amiga. Agradeço também ao meu coorientador, o Dr. Fofotele (apelido que insisto em usar para o Dr. Lucas M. Lino), pelas amostras, apoio e ideias. Ele que faz um ótimo casal com a Dra. Francy Quiroz-Valle, a quem agradeço pelos conselhos geológicos e astrológicos.

Por me apoiar e me acolher, agradeço aos meus mentores do projeto Semear, Carlos Branco e Laura, pelas conversas e conselhos. Ao Instituto Semear pelo apoio financeiro e por apoiar a permanência de jovens de baixa renda na universidade.

Para cumprir meus objetivos e métodos, foi essencial a ajuda do Samuca e do Vasco no LTA, da Soninha com os cafés pontuais para os desesperados às 14h todos os dias, do Prof. Cauê, que me ajudou com a moagem das amostras, além do Roger, Marcos e Paulinho, por toda a atenção com as minhas lâminas. Ao encanto pelas rochas duras ígneas, sou grata aos professores Rogério, Gaston e Dri Dri.

Agradeço também à Ana Sena, tanto pela assistência com o imageamento BSE no LCT-Poli, quanto por ter sido autora do trabalho que inspirou meu primeiro projeto de iniciação científica com as *melt inclusions*. Agradeço à Prof^a. Adriana Alves por ter aceitado pedir uma bolsa FAPESP para uma aluna do terceiro ano que precisava de apoio financeiro em São Paulo, e à Dra. Melina Esteves pelo suporte na microsonda. Na mesma linha, agradeço ao Prof. Boggi, por ter sido meu primeiro orientador de iniciação científica, com o projeto de

agricultura familiar e assim ter me proporcionado a oportunidade de colocar a mão na terra e plantar meu primeiro resultado.

A fundamentação teórica conta com referências essenciais que formam quem sou hoje, por isso agradeço meu eterno anjo da guarda, minha mãe Lucimar, a quem devo muito - principalmente ligações mais frequentes. Ao meu encanto pelas rochas, agradeço ao meu pai, Beto, por inventar histórias para cada pedrinha com formato estranho em passeios de bicicleta aos domingos preguiçosos, sempre com o velho CD “92 músicas flashback”. Dentro da mesma unidade há minha irmã, Mabilão, a quem agradeço por todo incentivo que me deu para eu arriscar tudo e vir fazer este curso. Agradeço aos meus avós por me ensinar sobre as estrelas. Em especial agradeço a minha vó Cida, que mesmo sabendo que não sou religiosa, garante a minha proteção nas viagens com suas preciosas rezas. Por ouvir meus sonhos desde sempre, agradeço aos meus amigos mais antigos Lucas, Raul, Amanda, Larisol, Ana Júlia, Julia, Gabrielzinho e a toda turma do Mollon (bairro que se encontra meu ponto de paz). Uma menção mais que honrosa para minha cachorra, Poly, que me esperou todos os dias por 16 anos no portão de casa, mesmo de madrugada. E as minhas duas gatinhas, Aurora e Lucy, por serem meus bebês.

Para a discussão dos resultados – ou, às vezes, a falta deles – cito os futuros grandes nomes da geologia, começando pelos que aceitaram dividir uma casa comigo: Hernandez, Flora e Amaral, Grito. Nunca vou esquecer a alegria de comprarmos nossa primeira mesa, aposentando a antiga mesinha de bar. Junto com os meus amigos para a vida, que foram meus parceiros em campo, em aulas e karaokês improvisados, sou grata aos colaboradores (et al.): Bandeira, Gimli; Almeida, Conha; Costa, Lofi, Lima, Samael e Rosa, Parkour.

Pelos meses no Canadá, agradeço com um grande “*merci*” aos québécois Tania, Thomas, Adina e à turma do Frisbee, que me ensinaram a ser eu mesma em inglês, pacientemente tentando expandir para o francês. Em português, sou eternamente grata aos mineiros Deniro e Júlia, que me deram um refúgio brasileiro durante minha estadia fora e nas futuras idas a Minas Gerais, estado que amo.

Um agradecimento especial ao meu arquiteto favorito, Matheus Moraes, que além de namorado, se tornou um geólogo honorário para me ajudar na elaboração e revisão deste trabalho. Em conjunto, agradeço sua família pelo apoio.

Obrigada, eterna 63, por serem a minha turma.

A conclusão, por sorte, ainda tenho alguns anos para construir.

“Nenhum vestígio do começo e nenhuma perspectiva do fim”

- James Hutton

RESUMO

A atividade magmática de Grandes Províncias Ígneas (*Large Igneous Provinces* - LIPs) pode desencadear perturbações climáticas e ambientais e, em alguns casos, causar eventos de extinção de massa. Na Província Magmática Paraná (PMP) ocorrem espessos derrames de lavas basálticas toleíticas, além de rochas máficas subvulcânicas na forma de soleiras e diques intrusivos nos sedimentos pré-vulcânicos da Bacia do Paraná. Este trabalho teve como objetivo obter idades U-Pb de alta precisão do magmatismo básico em rochas máficas intrusivas e extrusivas de alto-Ti (tipo Pitanga e Paranapanema) da PMP. Foram selecionados para este trabalho a Intrusão de Limeira, basaltos de Araraquara e o *Sill* de Campinas, para avaliar a possível correlação do magmatismo máfico de alto-Ti da PMP com o Evento Valanginiano. A melhor estimativa obtida neste estudo para a cristalização do magma alto-Ti (tipo Paranapanema) do *Sill* de Campinas é a idade média U-Pb CA-ID-TIMS (*Chemical Abrasion Isotope Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry*) em zircão de ca. 132,4. Idade média U-Pb ID-TIMS em badeleíta é ca. 0,8 Ma mais jovem do que a do zircão para o *Sill* de Campinas, sugerindo perda de Pb. As análises isotópicas por CA-ID-TIMS adquiridas para os cristais de zircão da Intrusão de Limeira e dos basaltos de Araraquara indicaram contaminação por cristais de zircão herdados da rocha hospedeira no momento da ascensão do magma, resultando em idades entre 0,6 e 1,5 Ga. Contudo, a idade de alta precisão adquirida para a unidade de topo da estratigrafia da PMP, o magmatismo do tipo Paranapanema, é 1,5 Ma mais jovem que o evento de oceano anôxico do Valanginiano e reflete uma migração do vulcanismo de sul para norte na província.

PALAVRAS-CHAVE: Província Magmática Paraná (PMP); Magma basáltico alto-Ti; (CA)-ID-TIMS, Zircão, Paranapanema.

ABSTRACT

Magmatic activity in Large Igneous Provinces (LIPs) can trigger climatic and environmental disturbances and, in some cases, cause mass extinction events. In the Paraná Magmatic Province (PMP), thick flows of tholeiitic basaltic lavas occur, as well as subvolcanic mafic rocks in the form of sills and dikes intruded into the pre-volcanic sediments of the Paraná Basin. This study aimed to obtain high-precision U-Pb ages of basic magmatism in high-Ti intrusive and extrusive mafic rocks (Pitanga and Paranapanema types) of the PMP. The Limeira Intrusion, Araraquara basalts, and the Campinas Sill were selected for this work to evaluate the possible correlation of high-Ti mafic magmatism of the PMP with the Valanginian Event. The best estimate obtained in this study for the crystallization age of the high-Ti magma (Paranapanema type) of the Campinas Sill is the U-Pb CA-ID-TIMS (Chemical Abrasion Isotope Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry) which means zircon age of approximately 132.4 Ma. The U-Pb ID-TIMS mean age in baddeleyite is approximately 0.8 Ma younger than that in zircon for the Campinas Sill, suggesting Pb loss. The CA-ID-TIMS isotopic analyses acquired for zircon crystals from the Limeira Intrusion and Araraquara basalts indicated contamination by inherited zircon crystals from the host rock during magma ascent, resulting in ages between 0.6 and 1.5 Ga. However, the high-precision age acquired for the uppermost stratigraphic unit of the PMP, the Paranapanema-type magmatism, is 1.5 Ma younger than the Valanginian Oceanic Anoxic Event and reflects a south-to-north migration of volcanism within the province.

KEYWORDS: Paraná Magmatic Province; High-Ti Basaltic Magma; (CA)-ID-TIMS; Zircon; Paranapanema.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 2 |
| 3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO | 2 |
| 3.1 Intrusão de Limeira (alto-Ti tipo Pitanga) | 4 |
| 3.2 Sill de Campinas (alto-Ti tipo Pitanga)..... | 5 |
| 3.3 Basaltos de alto-Ti tipo Pitanga | 5 |
| 3.4 Técnica (CA)-ID-TIMS | 5 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 6 |
| 4.1 Atividade de Campo | 6 |
| 4.2 Petrografia | 6 |
| 4.3 Processamento das amostras..... | 7 |
| 4.3.1 Pré-tratamento dos cristais para a técnica (CA)-ID-TIMS | 7 |
| 5. RESULTADOS OBTIDOS | 8 |
| 5.1 Atividade de Campo | 8 |
| 5.2 Petrografia | 11 |
| 5.2.1 Derrames basálticos de Araraquara (SP) | 11 |
| 5.2.2 Sill de Campinas..... | 13 |
| 5.2.3. Intrusão de Limeira..... | 15 |
| 5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 16 |
| 5.4 Preparação das amostras e separação mineral | 16 |
| 5.5 Pré-tratamento dos cristais para a análise (CA)-ID-TIMS | 19 |
| 5.5.1 Geocronologia U-Pb CA-ID-TIMS em zircão..... | 19 |
| 5.5.2 Geocronologia U-Pb ID-TIMS em badeleíta..... | 21 |
| 5.6 Análises isotópicas (CA)-ID-TIMS | 21 |
| 6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS..... | 23 |
| 6.1 Geocronologia U-Pb: métodos de preparação e desafios na extração de zircão e badeleíta. | 23 |
| 6.2 Comparação das idades obtidas com dados da literatura | 24 |
| 6.3. Correlação entre o magmatismo da Província Magmática Paraná e o evento de oceano anóxico do Valanginiano..... | 27 |
| 7. CONCLUSÕES | 28 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 29 |

1. INTRODUÇÃO

O magmatismo de Grandes Províncias Ígneas (*Large Igneous Provinces - LIPs*) pode ser responsável por perturbações climáticas globais e eventualmente causar um impacto na fauna global, resultando em eventos de extinção de massa (Wignall, 2001; Ernst e Youbi, 2017). Perturbações no ciclo global do carbono podem resultar em eventos anóxicos oceânicos (EOA) (Percival et al., 2015), como o Evento de Oceano Anóxico do Valanginiano ($135,22 \pm 1$ Ma, Martinez et al., 2015). A colocação de LIPs pode promover um aumento na liberação de gases de efeito estufa (CO_2 , CH_4) pela interação de rochas intrusivas subvulcânicas (soleiras e enxames de diques) com as rochas hospedeiras sedimentares ricas em voláteis, como folhelhos ricos em matéria orgânica, carvão e evaporitos (Ganino e Arndt, 2009; Davies et al., 2021). A correlação temporal entre o componente intrusivo máfico de LIPs e as perturbações climáticas, que podem resultar em extinções de massa, tem sido demonstrada para diversas LIPs, incluindo *Siberian Traps* (Burgess et al., 2017) e CAMP (*Central Atlantic Magmatic Province*; Davies et al., 2017; Heimdal et al., 2019, 2020). No entanto, para estabelecer este tipo de correlação e avaliar as possíveis causas do magmatismo de LIPs é fundamental que seja utilizada uma técnica capaz de fornecer a precisão analítica e a exatidão necessária, como a técnica (CA)-ID-TIMS (*Chemical Abrasion Isotope Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry*) (e.g., Davies et al., 2017, 2021; Kasbohm et al., 2021).

A Província Magmática Paraná (PMP) (Figura 1) representa uma das maiores províncias de basaltos continentais (CFB – *Continental flood basalts*) preservadas no planeta e expõe aproximadamente 917.000 km² de rochas vulcânicas (Frank et al., 2009), com predomínio de derrames de lavas basálticas toleíticas (Bellieni et al., 1986; Peate, 1997), soleiras (*sills*) e diques intrusivos nos sedimentos pré-vulcânicos da Bacia do Paraná e embasamento Pré-Cambriano (Peate et al., 1990; Raposo et al., 1998; Florisbal et al., 2014, 2018; Marques et al., 2018; Rocha et al., 2023).

Desta forma, este trabalho visa obter as primeiras idades U-Pb (CA)-ID-TIMS em zircão e badeleíta para o magmatismo de alto-Ti (tipo Pitanga e Paranapanema) e comparar com os dados ^{40}Ar - ^{39}Ar de ca. 133-131 Ma da literatura (Ernesto et al., 1999) para verificar a migração do vulcanismo de sul para norte na província conforme sugerido em trabalhos prévios (Peate et al., 1990; Ernesto et al., 1999; Janasi et al., 2011; Rocha et al., 2020). Além disso, a partir das novas idades será possível avaliar se existe um hiato temporal no vulcanismo intrusivo e extrusivo de alto-Ti na PMP, e correlacionar o magmatismo basáltico de PMP com o Evento Valanginiano. A obtenção de idades de alta precisão em rochas basálticas toleíticas é desafiadora, tendo em vista a escassez de cristais de zircão. No entanto, a saturação local de sílica pode ocorrer em *melt pockets* e favorecer a cristalização de zircão (e.g., Schaltegger e Davies, 2017).

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo determinar a idade de cristalização de magmas basálticos de alto-Ti da Província Magmática Paraná, com elevada precisão a partir da técnica U-Pb (CA)-ID-TIMS (*Chemical Abrasion Isotope Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry*) em cristais de zircão (ZrSiO_4) e badeleíta (ZrO_2) para investigar se existe um hiato temporal entre as rochas máficas intrusivas e extrusivas, além de avaliar a possível correlação do magmatismo máfico da PMP com o Evento Valanginiano. Trabalhos prévios de geocronologia (CA)-ID-TIMS em rochas máficas intrusivas da PMP realizados pela orientadora (Prof^a. Dra. Brenda Chung da Rocha) permitiram identificar a presença de cristais aciculares de zircão e de badeleíta em quartzo monzodiorito da Intrusão de Limeira.

3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

A Província Magmática Paraná (PMP) (Figura 1) é uma Grande Província Ígnea (*Large Igneous Province* - LIP) que abrange o Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai na América do Sul. A origem da PMP é intrinsicamente relacionada a ruptura do Gondwana durante a abertura do Oceano Atlântico Sul (Storey, 1995) no Cretáceo Inferior. A colocação de uma LIP dessa proporção pode provocar mudanças em toda biosfera terrestre, especialmente no clima e na composição química dos oceanos, pois ocorre a colocação abrupta de grandes volumes de magma em espaços geologicamente curtos de tempo que trazem consigo quantidades consideráveis de voláteis potencialmente modificadores do clima (e.g. CO_2 , CH_4 , S, F e Cl) (e.g., Bond et al., 2014). Dentre os fatores apontados, o estilo eruptivo e a natureza das rochas encaixantes estão entre os essenciais para a disrupção biológica e climática mundial (Bryan et al. 2008).

Os primeiros pulsos magmáticos da PMP são representados por basaltos de baixo-Ti do tipo Gramado (Peate, 1997), que são equivalentes aos fluxos de lava *pahoehoe* da Formação Torres e *rubbly pahoehoe* da Formação Vale do Sol, e por basaltos de baixo-Ti tipo Esmeralda (e.g., Rossetti et al., 2018) e ocorrem na porção sul da província (Peate et al., 1992; Peate, 1997). Os magmas de alto-Sr-Ti tipo Urubici ocorrem intercalados com basaltos de baixo-Ti tipo Gramado na porção basal da pilha de lavas (Peate et al., 1999; Peate, 1997; Florisbal et al., 2014).

Os basaltos de baixo-Ti são cobertos ou intercalados por uma sequência de rochas vulcânicas ácidas de baixo-Ti (tipo Palmas), constituída por dacitos e riolitos de composição química distinta (Bellieni et al., 1986; Nardy et al., 2008; Rocha et al., 2020). As rochas vulcânicas de baixo-Ti são cobertas por uma sequência de basaltos de alto-Ti (Pitanga e Paranapanema) e rochas vulcânicas ácidas de alto-Ti (tipo Chapecó) nas porções central e norte da província (Nardy et al., 2008; Janasi et al., 2011). Além dos derrames basálticos, também ocorre um grande volume de magma na forma de soleiras (*sills*) e diques intrusivos,

principalmente nos sedimentos pré-vulcânicos da Bacia do Paraná ou no embasamento pré-Cambriano, esses corpos constituem o importante *plumbing system* da PMP (Peate et al., 1990; Raposo et al., 1998; Florisbal et al., 2014, 2018; Marques et al., 2018; Rocha et al., 2023).

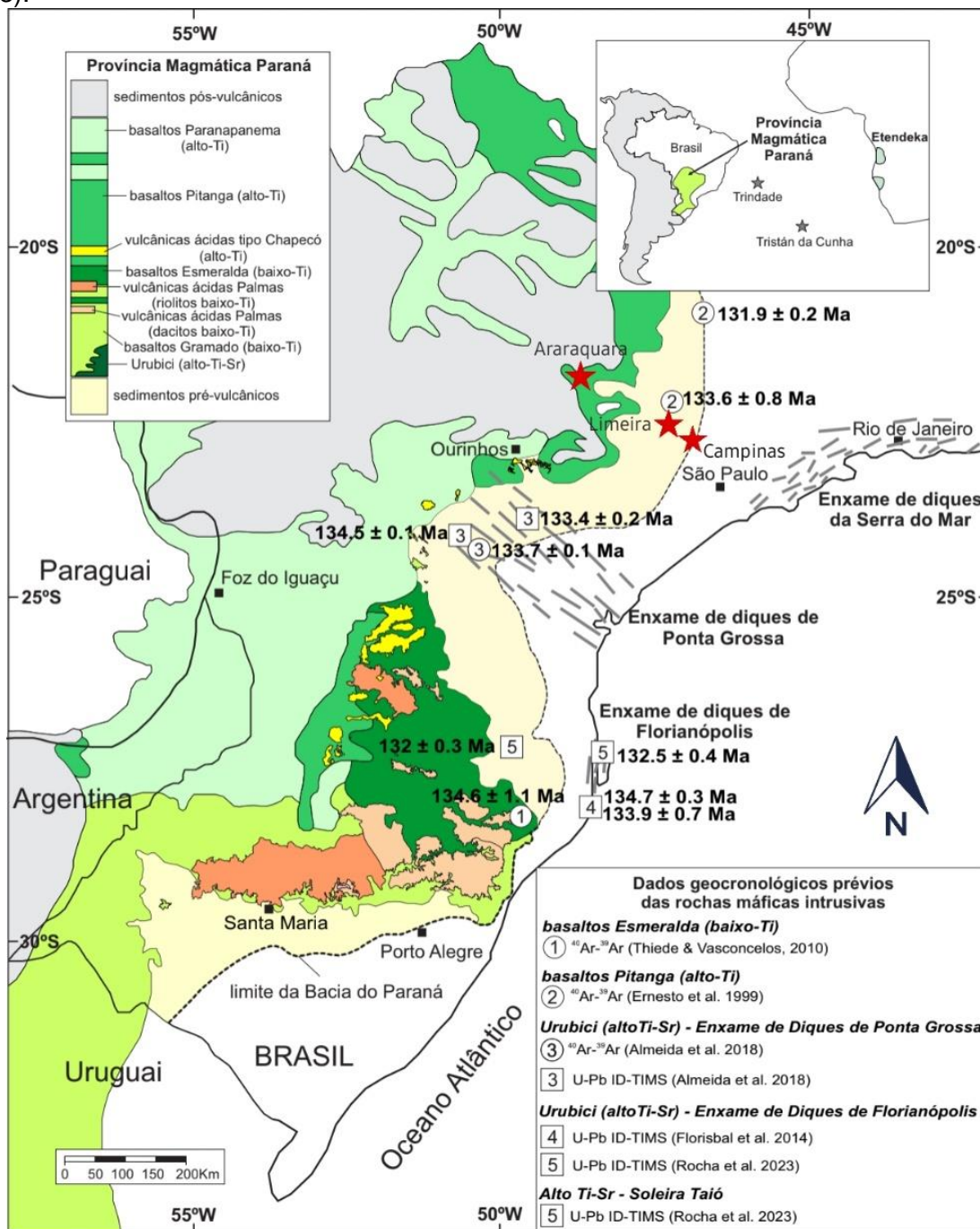


Figura 1: Mapa geológico da Província Magmática Paraná (modificado de Rocha et al., 2023; Lucchetti et al., 2018; Janasi et al., 2011), com a localização de dados geocronológicos prévios das rochas máficas intrusivas (Ernesto et al., 1999; Thiede e Vasconcelos, 2010; Florisbal et al., 2014; Almeida et al., 2018; Rocha et al., 2023) e indicação das áreas de estudo (estrelas vermelhas).

A idade do pulso magmático principal da PMP é estimada em ca. 135-134 Ma (Renne et al., 1992; Thiede e Vasconcelos, 2010; Janasi et al., 2011; Florisbal et al., 2014; Almeida et al., 2018; Gomes e Vasconcelos, 2021), por isso o magmatismo da PMP tem sido

interpretado como responsável pelo evento de oceano anóxico do Valanginiano (Erba et al., 2004; Thiede e Vasconcelos, 2010; Martinez et al., 2015; Charbonnier et al., 2017; Bacha et al., 2022). Esse evento registra a primeira variação significativa positiva do carbono do Cretáceo (Shmeit et al., 2022; Lini et al., 1992; Weissert e Erba, 2004), sendo datado com a idade U-Pb de $135,22 \pm 1$ Ma por CA-ID-TIMS (Martinez et al., 2015). As perturbações do sistema oceânico e atmosférico da Terra através da anomalia positiva de $\delta^{13}\text{C}$ foi reconhecida em plantas fósseis terrestres com magnitude de até 4‰–5‰ (Erba et al., 2004; Gröcke et al., 2005; Nunn et al., 2010). Os nanofosséis calcários mostraram condições tróficas de água superficial antes e durante o EOA no Valanginiano, além da eutrofização em ambientes costeiros, causada pela alta intensidade do efeito estufa e pela intensificação do ciclo hidrológico com maiores taxas de intemperismo (Shmeit et al., 2022; Lini et al., 1992). Essas mudanças são justificadas pela concentração de biometais vindos de fontes hidrotermais durante a ruptura de Gondwana e pela injeção de gases na atmosfera (Shmeit et al., 2022; Lini et al., 1992 ; Weissert et al., 1998 ; Erba et al., 2004).

A idade do magmatismo basáltico na PMP ainda é bastante controversa e se baseia principalmente em dados ^{40}Ar - ^{39}Ar de menor precisão. Idades de alta precisão de rochas máficas intrusivas da PMP são bastante escassas. Dados U-Pb TIMS em zircão e badeleíta de ca. 134,7-133,4 Ma foram obtidos nos Enxames de Diques de Florianópolis e de Ponta Grossa (Florisbal et al., 2014; Almeida et al., 2018). Estudo recente utilizando técnicas geocronológicas mais robustas, U-Pb (CA)-ID-TIMS em zircão, revelou idades mais novas de ca. 133,6 Ma, demonstrando uma erupção rápida de magmas ácidos de baixo-Ti tipo Palmas em um intervalo de tempo muito curto de ca. 700 kyr (Rocha et al., 2020). Idades mais jovens de ca. 132 Ma foram obtidas recentemente para magmas basálticos de alto-Ti-Sr pela técnica U-Pb TIMS em badeleíta (Rocha et al., 2023). As idades ^{40}Ar - ^{39}Ar de ca. 133-131 Ma (Ernesto et al., 1999) são atualmente as únicas disponíveis para o basalto de alto-Ti tipo Pitanga e sugerem a migração do vulcanismo da província de sul para norte (Peate et al., 1990; Ernesto et al., 1999; Janasi et al., 2011; Rocha et al., 2020).

3.1 Intrusão de Limeira (alto-Ti tipo Pitanga)

A Intrusão de Limeira (nordeste do estado de São Paulo) é uma entre os diversos corpos tabulares de composição básica a intermediária da PMP e são intrusivas nos arenitos e siltitos do Subgrupo Itararé no Permo-Carbonífero (Lino e Vlach, 2021). As rochas subvulcânicas de alto-Ti do tipo Pitanga presentes nessa soleira variam de diabásios até granodioritos de granulação grossa, podendo apresentar veios riolíticos a riodacíticos tardios (Faria, 2008; Lino, 2018). A litologia presente nesse contexto contém minerais e texturas derivadas da alteração hidrotermal, como amígdalas e veios félsicos (Lino e Vlach, 2021). As análises das assinaturas isotópicas de Sr e Nd sugeriram uma cristalização fracionada do

magma basáltico primitivo em sistema fechado (Oliveira e Dantas, 2008) com possível contaminação das rochas sedimentares hospedeiras. Sendo assim, provavelmente o processo vinculado a evolução magmática dessa intrusão ocorre por cristalização fracionada, incluindo o mecanismo de *filter pressing* (Lino e Vlach, 2021), além da desmistura de magmas imiscíveis (Lino et al., 2023).

3.2 Sill de Campinas (alto-Ti tipo Paranapanema)

O Sill de Campinas é uma espessa intrusão tabular, que atinge cerca de 50 metros de rochas intrusivas expostas, cobrindo uma área de 150 km², com orientação NW-SE (Vasconcelos et al., 2023). Essa intrusão está diretamente acima do embasamento cristalino do Pré-Cambriano, pertencendo ao domínio de diabásios isolados do tipo Paranapanema de alto-Ti (Fernandes et al., 1993). O Sill de Campinas é intrusivo em litotipos do Grupo Itararé, Formações Tatuí, Irati, Teresina e Corumbataí e localmente é intrusivo no embasamento Pré-Cambriano (Vasconcelos et al., 2023). As segregações de magmas de composição residual mais evoluída ocorrem como cilindros e originam das partes médias a baixas do *mush* (Vasconcelos et al., 2023). O gabro presente no Sill de Campinas tem sido interpretado como uma dessas segregações de magma e é facilmente distinguido do diabásio por ter a granulação mais grossa e coloração clara, ocorrendo como lentes subhorizontais afiadas menores que 5 m de espessura (Vasconcelos et al., 2023).

3.3 Basaltos de alto-Ti tipo Pitanga

Os basaltos de alto-Ti do tipo Pitanga recobrem os arenitos da Formação Botucatu (Jurássico-Cretáceo) e da Formação Piramboia. Pode-se dizer que o Grupo Serra Geral está sobre as seguintes unidades: Formações Vale do Rio do Peixe e Marília do Neocretáceo, pertencente ao Grupo Bauru da Formação Itaqueri (Fernandes et al., 2018). Na região de Araraquara, há um predomínio de basaltos afaníticos com disjunção colunar e intenso fraturamento sub-horizontal que marcam a base do primeiro derrame, sobreposto por basaltos amigdaloidais e vesiculares, com basaltos faneríticos finos no topo, delimitando o segundo derrame (Fernandes et al., 2018).

3.4 Técnica (CA)-ID-TIMS

A obtenção de idades para as rochas máficas de alto-Ti da PMP do tipo Pitanga e Paranapanema exige uma técnica mais robusta de datação. O método de datação de mais alta precisão atualmente é o U-Pb CA-ID-TIMS em zircão, que consiste em várias etapas de pré-tratamento que precedem as análises isotópicas para diminuir o efeito da perda de Pb (e.g., Mattinson, 2005; Widmann et al., 2019). Em basaltos é pouco comum a presença de

cristais de zircão na assembleia mineral constituinte, ocorrendo majoritariamente como inclusões em plagioclásio, sendo um resultado da cristalização fracionada que origina um líquido residual rico em elementos incompatíveis, como o Zr (Schaltegger e Davies, 2017). Contudo, outra possibilidade são porções, em que as condições físicas e químicas atingem a zona de saturação do zircão (~ 700 °C), permitindo a cristalização do mineral na rocha (Schaltegger e Davies, 2017).

A resistividade química e física do zircão o faz um excelente mineral para traçar informações temporais e processos geológicos do passado. Para determinar a idade de cristalização de magmas em LIPs, o mais indicado é que seja utilizada uma técnica robusta como a medição de decaimento U-Pb (Schaltegger e Davies, 2017). A técnica U-Pb CA-ID-TIMS em zircão é capaz de produzir idades com precisão e acurácia melhores que 0,1% da idade de cada cristal com apenas alguns picogramas de Pb (e.g., Schoene e Baxter, 2017; Schaltegger et al., 2021).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Atividade de Campo

Foi realizada uma etapa de trabalho de campo para a coleta de rochas basálticas vulcânicas e subvulcânicas de alto-Ti, tipo Pitanga e Paranapanema, com o objetivo de reconhecer as principais estruturas e texturas presentes nas rochas expostas nas pedreiras Cristiane (Sanem Engenharia) e Chapadão, respectivamente. Foram coletadas dezenove amostras representativas dos dois derrames basálticos na pedreira Cristiane (Araraquara) e do *Sill* de Campinas da pedreira Chapadão para estudos petrográficos e geocronológicos. Para o estudo da Intrusão de Limeira foram descritas duas seções polidas (LIM-10 e TF-36) de trabalhos prévios (Lino, 2018; Lino e Vlach, 2021).

4.2 Petrografia

Petrografia microscópica de sete seções polidas de rochas máficas extrusivas (ARQ-1A, ARQ-4A, ARQ-9A e ARQ-11A) e intrusivas (CMP-2, TF-36 e LIM-10) de magmas de alto-Ti tipo Pitanga e Paranapanema, utilizando os microscópios OLYMPUS (BXP-50) e/ou Zeiss (Axioplan) do Laboratório Didático de Microscopia e/ou do Laboratório de Microscopia Petrográfica do NAP Geoanalítica-USP. Neste trabalho foram utilizadas as abreviações de minerais de Whitney e Evans (2010).

4.3 Processamento das amostras

O tratamento das amostras consistiu na fragmentação, britagem, moagem e peneiramento para separação da fração mais fina (<250#) de sete amostras, seguindo o fluxograma de trabalho pré-estabelecido (Figura 2). Para a separação por densidade dos minerais pesados era prevista a realização da técnica de Söderlund e Johansson (2002) na mesa de Wilfley. Contudo, extração de zircão em rochas vulcânicas através de mesa JCR (*Jason Canyon Research*) é a mais eficiente (Acob e Naranjo, 2021). Esse equipamento utiliza a vibração e o fluxo de água para concentrar minerais pesados, assim como a mesa de Wilfley, porém a inclinação acentuada e o desenho da mesa aumentam a eficiência do agrupamento dos minerais pesados (Acob e Naranjo, 2021). Ciclos de 15 minutos de vibração e fluxo de água constantes foram aplicados, seguindo a configuração: 200 rpm na hélice, 13 watt de vibração e 15-18 ml no fluxo de água das torneiras. Após 15 minutos, com a ajuda de uma pipeta, a amostra dos *raws* 1-4 foi coletada, visto que é neles que se concentram majoritariamente minerais pesados.

Posteriormente, foi realizada a separação magnética utilizando o imã de mão e o separador magnético Frantz a 0,25 A e 0,5 A. Foi realizada a separação mineral por densidade nas frações não-magnéticas a 0,5 A obtidas no Frantz utilizando o iodeto de metileno (3,32 g/cm³). Os concentrados minerais foram inspecionados no microscópio binocular para identificação e catação dos cristais de zircão e badeleíta.

As etapas iniciais de britagem, moagem e peneiramento foram realizadas no Laboratório de Tratamento de Amostras (LTA) do Geoanalítica (IGc-USP). Todas as etapas subsequentes de separação mineral envolvendo a utilização de mesa JCR, Frantz, líquidos densos e etapas de pré-tratamento dos cristais foram realizadas nos laboratórios do *Radiogenic and Non-Traditional Stable Isotope Geochemistry Laboratory da Geotop/Université du Québec a Montreal (UQAM, Canadá)* durante a realização de estágio de pesquisa no exterior (BEPE-FAPESP) (processo 2024/01134-5) pela aluna, de maio a julho de 2024.

4.3.1 Pré-tratamento dos cristais para a técnica (CA)-ID-TIMS

Após o procedimento de *annealing* a 950 °C por 48 horas, os cristais de zircão selecionados, foram submetidos a um pré-tratamento utilizando a técnica de abrasão química para dissolver os domínios metamícticos e minimizar os efeitos da perda de Pb para melhorar a precisão na determinação da idade (Mattinson, 2005; Widmann et al., 2019). O procedimento de abrasão química foi feito isoladamente com cada cristal de zircão selecionado, em *Saville* de 3 ml com 25 gotas de 29N HF, em bombas *Parr* a 180 °C por 12 horas (Figura 2). Os cristais de badeleíta não foram submetidos a procedimento de *annealing* e abrasão química.

Quatro ciclos de lavagem com HNO_3 3N no ultrassom foram realizados nos cristais de zircão após o procedimento de abrasão química. Para o procedimento de dissolução, cada cristal de zircão foi colocado em uma microcápsula de 200 μL com 2,4 mg de solução traçadora (*spike*) EARTHTIME $^{205}\text{Pb}^{233}\text{U}^{235}\text{U}$, ET535 (Condon et al., 2015; McLean et al., 2015) e 70 μL HF concentrado + traços de HNO_3 a 210 °C por 48 horas em bombas Parr. Após a dissolução, foi realizada a separação química de U e Pb (Krogh, 1973).

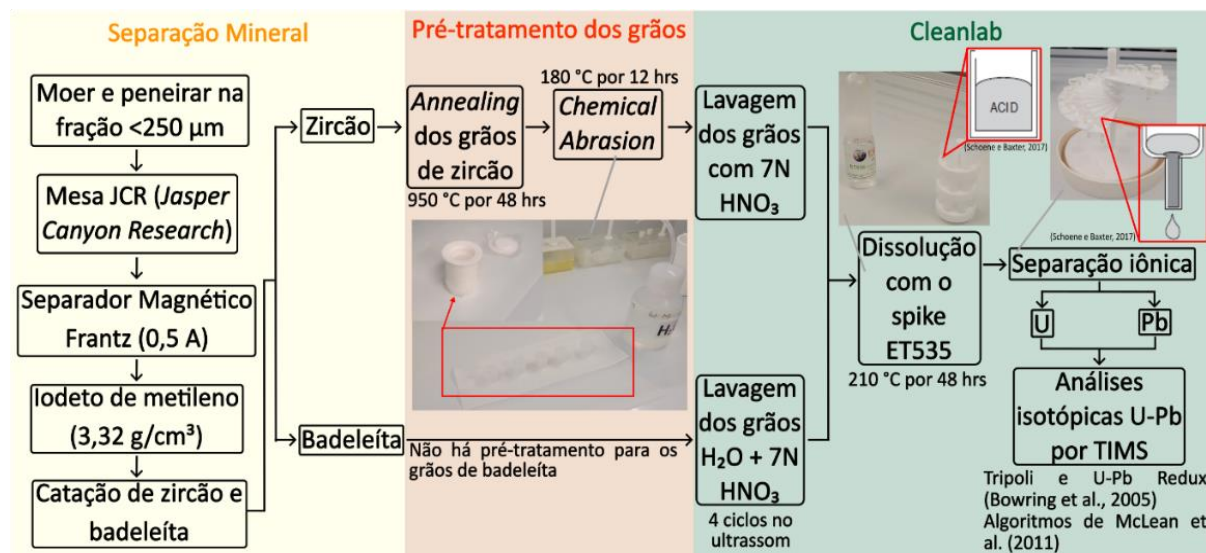


Figura 2: Fluxograma das etapas de preparação das amostras e tratamento dos cristais de zircão e badeleíta selecionados para as análises (CA)-ID-TIMS.

As etapas de pré-tratamento de zircão e análises isotópicas foram realizadas no *Radiogenic and Non-traditional stable isotope geochemistry laboratory* da *Geotop/Université du Québec a Montreal (UQAM)* (Canadá), sob supervisão do Prof. Dr. Joshua Davies. As análises isotópicas de U e Pb foram obtidas em um espectrômetro de massa de ionização termal (TIMS) ThermoScientific TRITON Plus. A redução de dados U-Pb e a propagação dos erros foram realizadas utilizando o software Tripoli e U-Pb Redux (Bowring et al., 2005) usando os algoritmos de McLean et al. (2011). Essas etapas foram trabalhadas pela aluna durante estágio de pesquisa no exterior (BEPE-FAPESP) (processo 2024/01134-5) na UQAM, de maio a julho de 2024.

5. RESULTADOS OBTIDOS

5.1 Atividade de Campo

As rochas vulcânicas extrusivas do tipo Pitanga (basaltos faneríticos finos a afaníticos), foram coletadas na Pedreira Cristiane (Sanem Engenharia), em Araraquara (SP), onde há exposição de dois derrames basálticos semelhantes (Figura 3). A estratigrafia de derrames basálticos é comumente dividida em 3 principais estruturas gerais, da base para o topo: disjunção colunar, entablamento e porção vesicular. Sendo assim, a base do primeiro derrame

é marcada pela disjunção colunar vertical (Figura 4A), em que há um basalto afanítico com pequenos agregados de fenocristais de plagioclásio (~5mm) correspondendo a menos de 1% do volume da rocha total. Essa área foi selecionada como foco para o estudo, devido à baixa porcentagem de vidro, sobreposto por um basalto de granulação muito fina a afanítica com intenso fraturamento sub-horizontal (entablamento). O topo do primeiro derrame é marcado por um basalto vesicular (aproximadamente 40% de vesículas em volume), com uma porção vítrea alcançando 20% da rocha. O quartzo, zeólita, calcita, calcedônia entre outros minerais de alteração hidrotermal, preenchem as amígdalas, que variam de 1 cm até 25 cm.

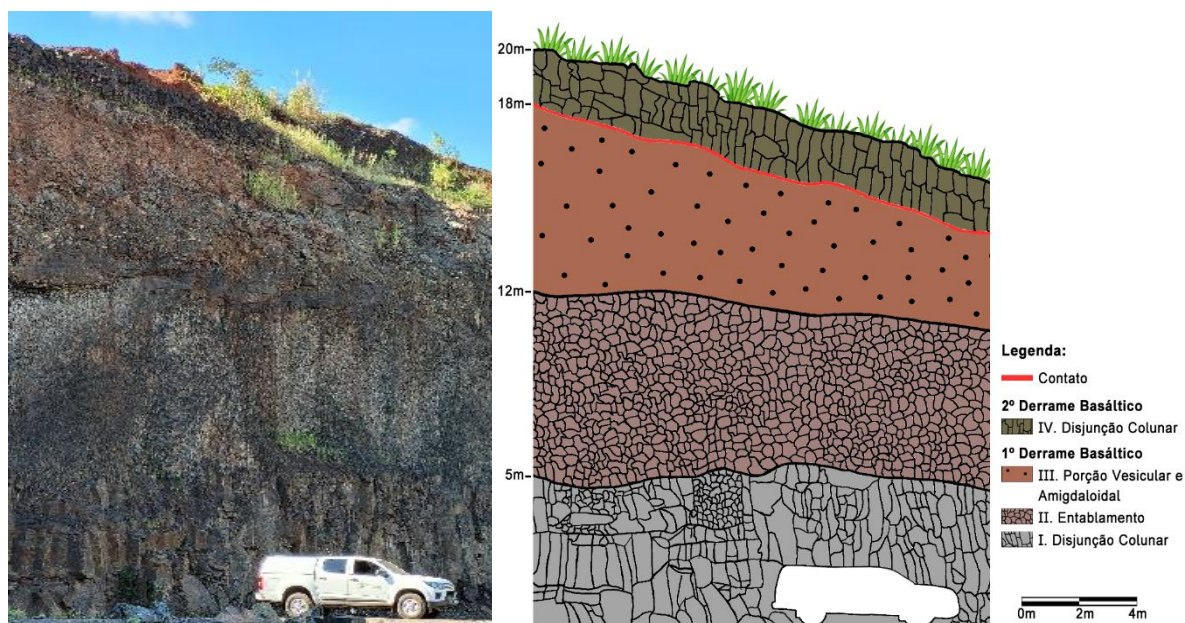


Figura 3: Foto e croqui do afloramento exposto na Pedreira Cristiane (Sanem Engenharia) em Araraquara (SP) mostrando os dois derrames basálticos do tipo Pitanga. Feição I II e III representam, respectivamente, a disjunção colunar, o entablamento e a porção vesicular do primeiro derrame basáltico. A Feição IV indica a base do segundo derrame basáltico marcada pela disjunção colunar. Esta é semelhante macroscopicamente à estrutura da base do primeiro derrame, porém, visto em detalhe, o segundo derrame possui a granulação mais grossa que o primeiro. A linha vermelha delimita o contato entre os dois derrames basálticos sobrepostos.

O contato do primeiro com o segundo derrame basáltico é visível pela transição abrupta entre a porção vesicular, que marca o topo do primeiro derrame, e a disjunção colunar que marca a base do segundo derrame (Figura 3). Esse último tem a ordem estratigráfica semelhante ao primeiro, tendo uma taxa vesicular e vítrea crescente conforme se aproxima do topo do derrame. A porção exposta do pacote superior tem um volume menos expressivo de rocha do que o do inferior, contudo é possível identificar apenas os níveis da disjunção colunar e do entablamento do segundo derrame (Figura 4B). As principais amostras de basalto coletadas são da disjunção colunar do segundo derrame (ARQ-11A, 11B, 11C), pois apresentam textura fanerítica fina (Figura 4B) e, portanto, são mais cristalinas e com menor proporção de vidro vulcânico, assim há maior probabilidade de ocorrência de cristais de zircão.

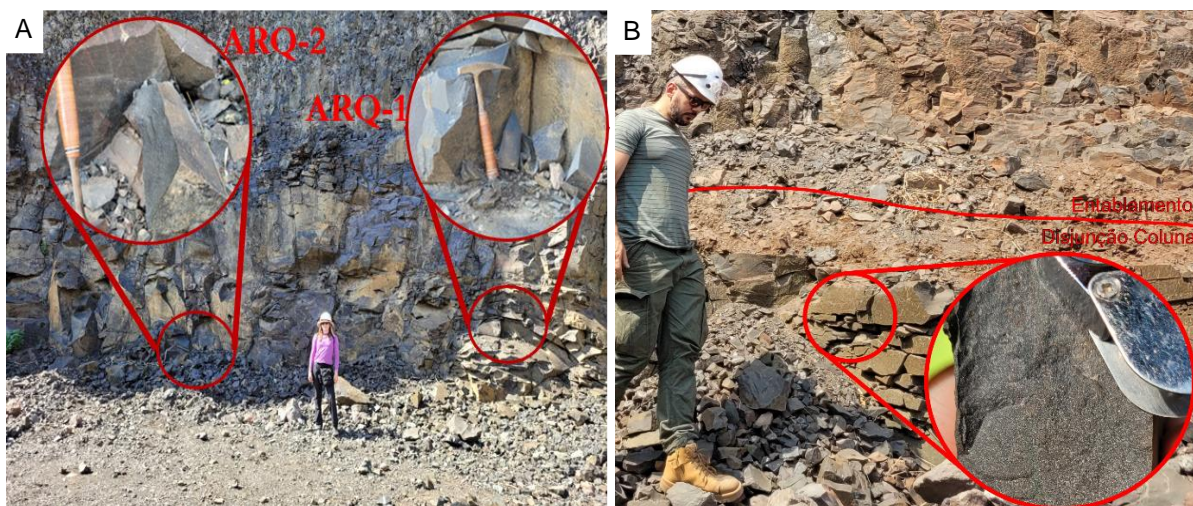


Figura 4: (A) Disjunção colunar do primeiro derrame com a localização das amostras ARQ-1 e ARQ-2 indicadas pelo círculo vermelho. (B) Contato entre a disjunção colunar (base) e o entablamento do segundo derrame basáltico, delimitado pela linha vermelha, em que o círculo vermelho marca a localização da amostra ARQ-11A.

As rochas intrusivas coletadas no trabalho de campo são do *Sill* de Campinas (alto-Ti tipo Paranapanema) no Parque Pedreira Chapadão na região de Campinas (SP). Nesse parque há um paredão rochoso que expõe o diabásio maciço equigranular muito fino (< 1mm), com segregações pegmatíticas de composição gabróica, equigranular e de granulação grossa (Figura 5B). Essas segregações são lenticulares (Figura 5A), com espessura vertical fina (~30 cm), porém com grande extensão lateral alcançando até 2 m. É possível identificar cristais euédricos de plagioclásio e piroxênio na rocha gabróica, com seus hábitos preservados compondo a matriz média equigranular (6 – 8 mm).



Figura 5: (A) Afloramento do *Sill* de Campinas (SP) expondo o diabásio com as segregações gabróicas lenticulares félsicas e de granulação mais grossa do que a rocha encaixante, indicado pelo quadrado vermelho. (B) Foto em detalhe da granulação mais grossa com alta proporção de minerais félsicos na porção gabróica.

5.2 Petrografia

5.2.1 Derrames basálticos de Araraquara (SP)

O basalto afanítico é a principal litologia que compõe os dois derrames na Pedreira Cristiane. A coloração muito escura é devido a presença de vidro básico na matriz (sideromelano), com alguns agregados de fenocristais de plagioclásio dispersos (Figura 6A). Dessa forma, são rochas hipovítreas com textura intersetal a hialofítica, composta majoritariamente por matriz vítrea, plagioclásio, augita, minerais secundários de alteração, anfibólio, minerais opacos e minerais acessórios como apatita (Figura 6B). A proporção mineral varia para cada porção do derrame.

Os cristais de plagioclásio possuem teor de anortita variável (An_{45-60}), com predomínio de teores de An_{45} nos fenocristais de plagioclásio e An_{50-60} no plagioclásio da matriz. Os fenocristais de plagioclásio (6 – 8 mm) correspondem a antecristais com a orientação cristalográfica do núcleo diferente da borda, gerando assim uma borda marcada pela textura *sieve*, ou seja, reabsorvida, que extingue em um ângulo diferente do núcleo do cristal (Figura 6A). Esses cristais frequentemente apresentam fraturas preenchidas pela augita ou núcleos límpidos com *melt inclusions* vítreas bem formadas. Apesar de serem cristais com texturas intrigantes, representam menos de 1% do volume da lâmina. Os cristais de plagioclásio da matriz têm hábito ripiforme bem preservado, apresentam em média < 0,5 mm de tamanho e tem a textura *sieve* nítida. A celadonita aparece preenchendo as fraturas dos cristais de plagioclásio.

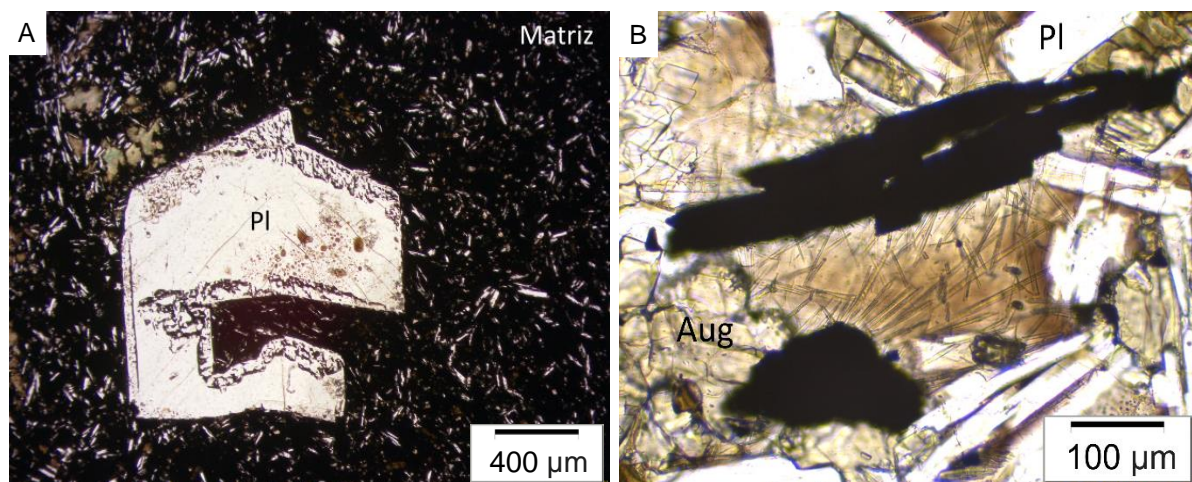


Figura 6: (A) Fotomicrografia de um antecristal de plagioclásio, imerso na matriz escura, com borda de reabsorção e textura *sieve* (amostra ARQ-9A com os polarizadores paralelos). (B) Fotomicrografia da matriz do segundo derrame basáltico de Araraquara com cristais de apatita (amostra ARQ-11A com os polarizadores paralelos).

A augita tem hábito granular com poucos cristais maiores que 0,5 mm, as bordas aparecem substituídas por agregados de minerais secundários de alteração, como a celadonita. A celadonita ocorre intimamente associados com os minerais opacos, magnetita e ilmenita, estes aparecem na borda e como inclusão. O anfibólio de pleocroísmo marrom

esverdeado, provavelmente hornblenda, localmente substitui parcialmente a augita nas bordas. Os minerais acessórios têm hábito acicular e representam apenas 1% do volume, provavelmente são cristais de apatita, estão localizados na matriz vítrea. O vidro da matriz, que representa a maior proporção na rocha, tem coloração marrom escura, sendo substituído por agregados minerais resultantes da alteração hidrotermal, como clorita e celadonita.

Conforme mostrado na Figura 3, os dois derrames basálticos têm a mesma sequência estratigráfica da base para o topo: disjunção colunar vertical (~2m), entablamento (~3m) e a rocha vesicular apresentando geodos (~2m). O basalto em todo o conjunto estratigráfico tem mineralogia idêntica, o que os diferencia é a proporção dos minerais, a quantidade de vidro e o tamanho e frequência das vesículas e amígdalas. Na disjunção colunar de ambos os derrames, a granulação é muito fina, com 20% de matriz vítrea e o volume dos minerais de alteração é de 10-15% na amostra (ARQ-1A). No contato entre a disjunção colunar e o entablamento (ARQ-4A), começa-se aparecer amígdalas preenchidas por minerais de alteração e há vidro as contornando (Figura 7), a matriz vítrea aumenta para 25% do volume e os minerais de alteração alcançam um volume de 15%. No entablamento, a matriz vítrea alcança 40% na proporção da amostra (ARQ-9A) e os minerais de alteração preenchem as fraturas de todos os demais cristais e substituem a matriz desvitrificada. Há maior proporção de fenocristais de plagioclásio (5%) e a matriz é caracterizada por granulação mais fina.

Quando se compara as amostras ARQ-1A da disjunção colunar do primeiro derrame e a ARQ-11A do segundo derrame nota-se a semelhança mineralógica e estrutural, contudo a amostra ARQ-11A apresenta cristais de plagioclásio de granulação mais grossa (1 mm), ripiformes e emersos em uma matriz mais grossa do que a observada na amostra ARQ-11A (Figura 8).

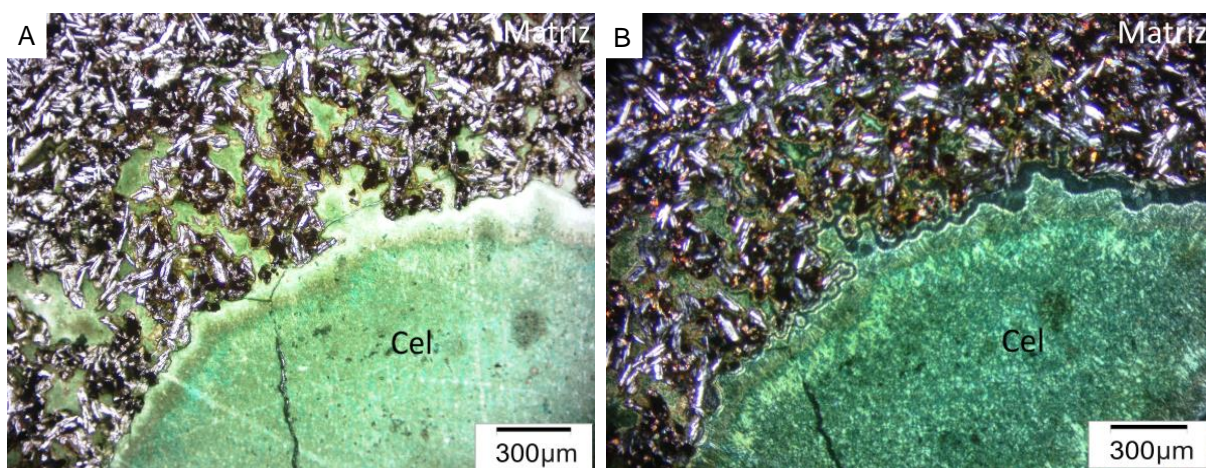


Figura 7: Fotomicrografias de uma amígdala preenchida por celadonita (cor verde) na amostra ARQ-4A com vidro vulcânico contornando o mineral. (A) Polarizadores paralelos. (B) Polarizadores cruzados.

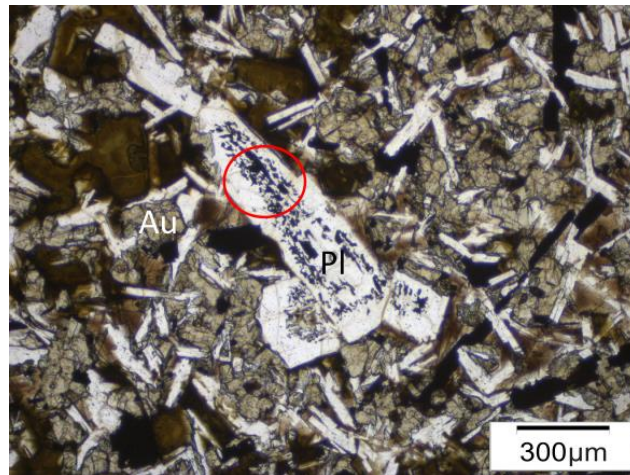


Figura 8: Fotomicrografia do plagioclásio com textura *sieve* (marcado pelo círculo vermelho) e envolto por uma matriz de granulação mais grossa na amostra ARQ-11A do segundo derrame. Polarizadores paralelos.

5.2.2 Sill de Campinas

Foram descritas duas amostras do *Sill* de Campinas: diabásio e do contato entre o diabásio e a segregação do pegmatito básico (amostras CMP-2A e CMP-2B, respectivamente). Majoritariamente as duas rochas são maciças e compostas por plagioclásio, augita, olivina, minerais de alteração, opacos e minerais acessórios como possíveis cristais de apatita e zircão.

O diabásio (amostra CMP-2A) possui granulação fina (1 – 3 mm), textura intergranular constituída por plagioclásio ripiforme e clinopiroxênio nos interstícios dos cristais. É uma rocha holocristalina, ou seja, sem a presença de vidro na matriz. A mineralogia é dada por plagioclásio (30%), augita (25%), minerais de alteração (15%), opacos (10%), olivina (8%), quartzo (7%), hornblenda (4%) e minerais acessórios (<1%).

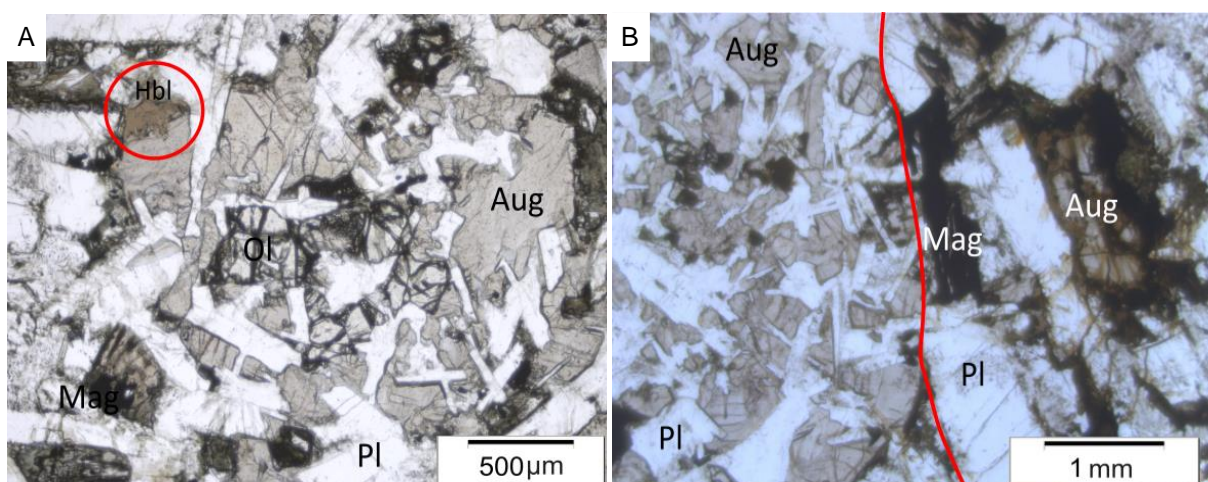


Figura 9: (A) Fotomicrografia da matriz do diabásio da amostra CMP-2 com os polarizadores paralelos, em que o cristal de olivina está centralizado, rodeado por plagioclásio e augita. A augita foi parcialmente substituída por hornblenda (círculo vermelho). (B) Fotomicrografia do contato entre o diabásio e o gabro (divididos pela linha vermelha), sendo o diabásio na esquerda e o gabro a direita da foto (polarizadores paralelos).

Os cristais de plagioclásio (1 – 3 mm) são euédricos. O quartzo ocorre como o núcleo residual dos granófiros, tem tamanho menor que 1 mm. Os granófiros (~1 mm) são intergranulares, apresentam concentrações de minerais aciculares acessórios, como apatita e zircão e constituem uma possível zona de *melt pocket*.

A augita (~2 mm) é granular, euédrica e possui cor avermelhada a rosa pastel. Alguns cristais são parcialmente substituídos por hornblenda, caracterizados por uma borda marrom clara (Figura 9A) e apresentam inclusões de olivina anédricas.

Na porção do pegmatito de composição gabróica, a mineralogia é semelhante ao diabásio, porém o índice de minerais félsicos aumenta proporcionalmente com o aumento dos granófiros na matriz e do tamanho dos cristais. A Figura 9B ilustra o contato entre os dois litotipos, onde a granulação da porção gabróica é visivelmente mais grossa. O pegmatito de composição gabróica é constituído por plagioclásio (30%), augita (25%), minerais de alteração (18%), quartzo (12%), opacos (5%), hornblenda (5%) e minerais aciculares (5%). Não foi identificada olivina na amostra CMP-2. Os minerais são em geral mais grossos quando comparados com os minerais do diabásio. O plagioclásio e a augita atingem até 10 mm e a matriz é de granulação mais grossa, constituída por cristais euédricos de hábito tabular preservado. O diferencial dessa porção são os granófiros e os simplectitos (8 – 10 mm) os quais mostram as texturas intercrescimento de feldspato com quartzo (Figura 10A) e de feldspato com clinopiroxênio (Figura 10B), respectivamente. Essas duas composições de mínimo aparecem nos interstícios dos minerais e preenchendo a matriz. Associada a elas estão os minerais acessórios aciculares, apatita e zircão, indicando assim tratar-se de possíveis *melt pockets*, principalmente no caso dos granófiros. Essas associações criam texturas em volta do plagioclásio como *radial fringe*, vermicular, plumosa e cuneiforme.

Os minerais opacos possuem tamanho médio de 6 mm. O hábito cúbico bem definido sugere a presença de Ti-magnetita, por outro lado quando são cristais alongados e tabulares é sugestivo tratar-se de ilmenita. Aparecem principalmente inclusos na augita e próximos aos simplectitos e granófiros.

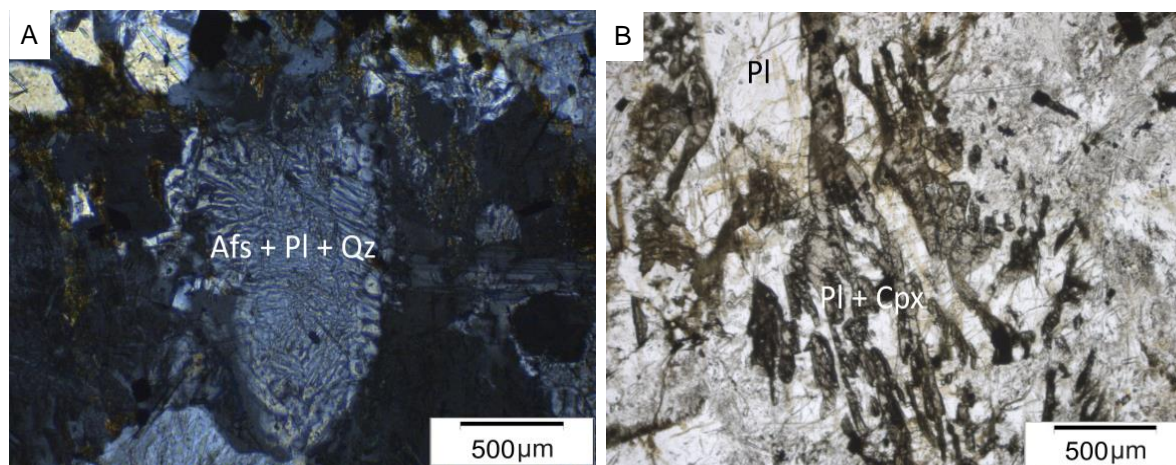


Figura 10: Lâmina CMP-2B. (A) Fotomicrografia de um granófiro na porção gabróica, polarizadores cruzados. (B) Fotomicrografia de um simplectito na porção gabróica, polarizadores paralelos.

5.2.3. Intrusão de Limeira

As amostras LIM-10 e TF-36 correspondem a quartzo-monzodiorito maciço de granulação média, com tamanho médio dos minerais de 6 mm, e ao granodiorito de granulação grossa, respectivamente. A textura granofírica apresenta uma granulação muito fina nos interstícios dos minerais de composição quartzo-feldspática rica em feldspato alcalino. A textura geral da rocha é intergranular, composta por plagioclásio An₅₀₋₄₀ (25%), clinopiroxênio (15%), granófiros (17%) minerais opacos (10%), minerais de alteração (10%), anfibólio (10%), quartzo (10%), apatita (2%) e biotita com < 1%.

Os cristais de plagioclásio são euédricos, tabulares e ripiformes e apresentam as bordas corroídas indicando sobrecrecimento de minerais de alteração. Os cristais de clinopiroxênio, augita (15% do volume da amostra) e pigeonita (5% do volume da amostra), são prismáticos e bem formados, granulares, com inclusões de opacos no núcleo e nas bordas. Estão muito alterados e apresentam sobrecrecimento de clorita ou estão pseudomorfizados por minerais secundários. Substituindo esses clinopiroxênios, há dois tipos de anfibólio: um com cor marrom esverdeado, que substitui parcialmente as bordas dos clinopiroxênios e outro de coloração verde, com hábito fibroso que ocorre nos cristais de augita.

Os cristais de apatita são euédricos (1 mm), a grande maioria com o hábito hexagonal em seção basal, com pequenas (<0,5mm) inclusões de *melt* (e.g., Lino et al., 2023). Aparecem frequentemente inclusas nos cristais de quartzo, juntamente com os cristais de hornblenda.

Nos interstícios é possível reconhecer granófiros, representando assim 50% da matriz intersticial (Figura 11), em geral bem desenvolvidos (até 5 mm), e frequentemente estão próximos aos simplectitos, estes que também são facilmente identificados pela cor de alta birrefringência do piroxênio.

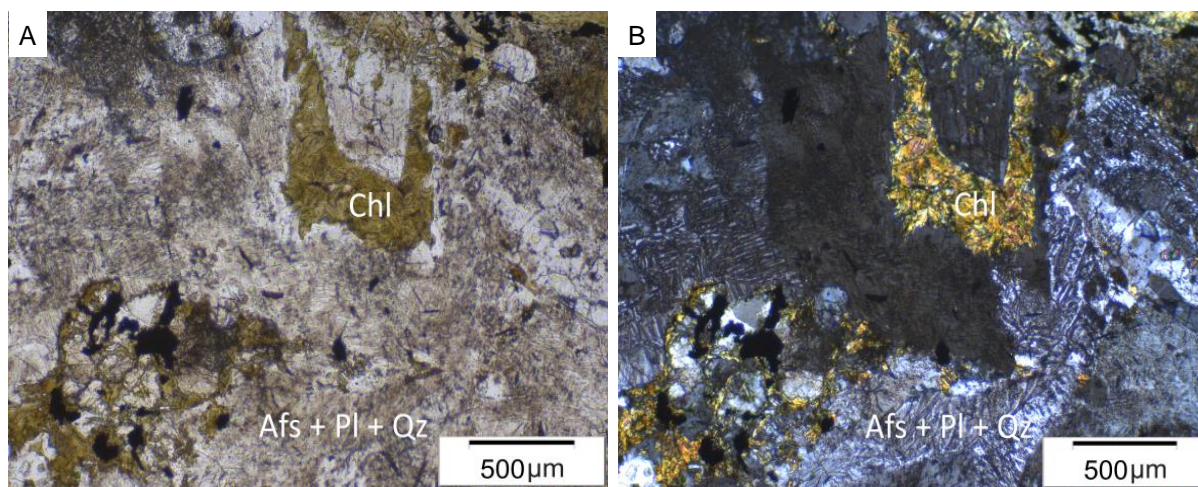


Figura 11: Fotomicrografia da matriz intergranular da amostra LIM-10 composta majoritariamente por granófiros com clorita associada. (A) Polarizadores paralelos mostrando sutilmente os cristais aciculares sobre as regiões onde há granófiros. (B) Polarizadores cruzados mostrando os granófiros constituindo a matriz.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Três seções polidas de rochas máficas intrusivas (CMP-2A, CMP-2B) e extrusivas (ARQ-11A) de magmas de alto-Ti tipo Paranapanema e Pitanga, respectivamente, foram investigadas por imagens de elétrons retroespalhados (BSE – *back scattered electron imaging*), com o intuito de caracterizar a morfologia, dimensão e contexto textural dos cristais de zircão e badeleíta. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) – LEO Stereoscan S440 do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT), Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica, USP.

Nas amostras CMP-2A e CMP-2B (Figura 12) foram identificados pequenos cristais de zircão aciculares (<50 µm), nas porções locais de saturação de sílica, em conjunto com a badeleíta, feldspato alcalino, plagioclásio, quartzo e magnetita com lamelas de ilmenita (Figura 12B). O zircão ocorre incluso no quartzo ou no contato do quartzo com o plagioclásio. Outro mineral acessório identificado em maior abundância é a zirconolita (CaZrTi₂O₇), na forma de grandes cristais aciculares (~100 µm) dispersos na matriz. Os cristais de badeleíta são de tamanho médio (<100 µm) e estão inclusos no clinopiroxênio, quartzo e na clorita, são mais comuns nas amostras de rochas intrusivas (CMP-2A, CMP-2B). Há também cristais euédricos de apatita bem desenvolvidos, apresentando pequenas inclusões.

Na amostra ARQ-11A não foram encontrados badeleíta, zircão ou zirconolita, somente apatita e alguns sulfetos.

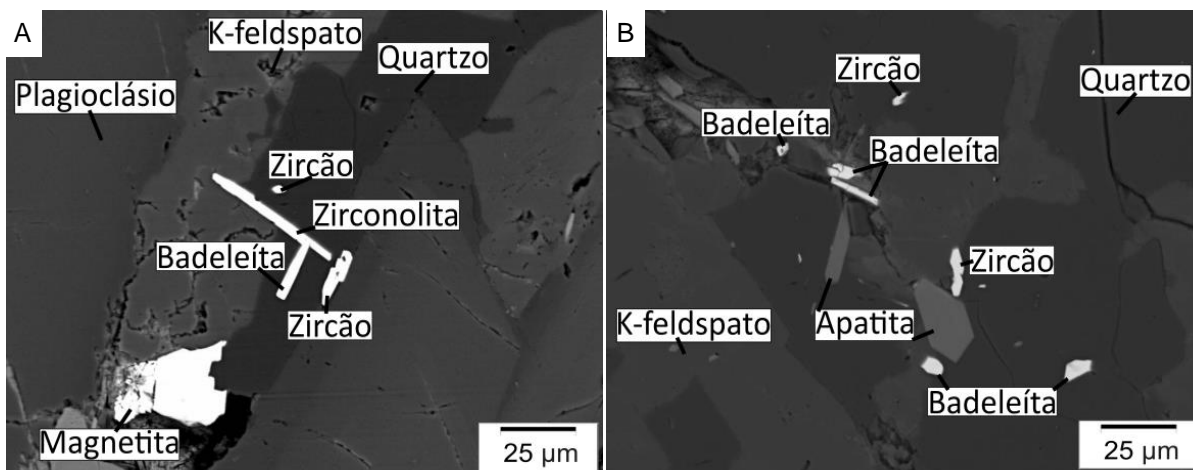


Figura 12: (A) BSE da amostra CMP-2A indicando os cristais de zirconolita, zircão, badeleíta e magnetita na matriz de tom cinza escuro composta por plagioclásio, quartzo e feldspato alcalino. (B) BSE da amostra CMP-2B indicando os cristais de zircão, badeleíta e apatita na matriz cinza escuro composta por quartzo e feldspato alcalino.

5.4 Preparação das amostras e separação mineral

Inicialmente foram selecionadas nove amostras para estudos geocronológicos, sendo cinco amostras do basalto de Araraquara (ARQ-1A, ARQ-1B, ARQ-4A, ARQ-8B, ARQ-11A), duas do Sill de Campinas (CMP-2, CMP-3) e duas da Intrusão de Limeira (LIM-10 e TF-36).

Os conjuntos de amostras ARQ-1A; ARQ-1B e ARQ-4A; ARQ-8B correspondem à disjunção colunar e ao entablamento do primeiro derrame, respectivamente (Figuras 3; 4A). Já a amostra ARQ-11A corresponde a disjunção colunar do segundo derrame (Figuras 3; 4B). As amostras CMP-2 e CMP-3 correspondem às segregações de pegmatito básico do *Sill* de Campinas (Figura 5).

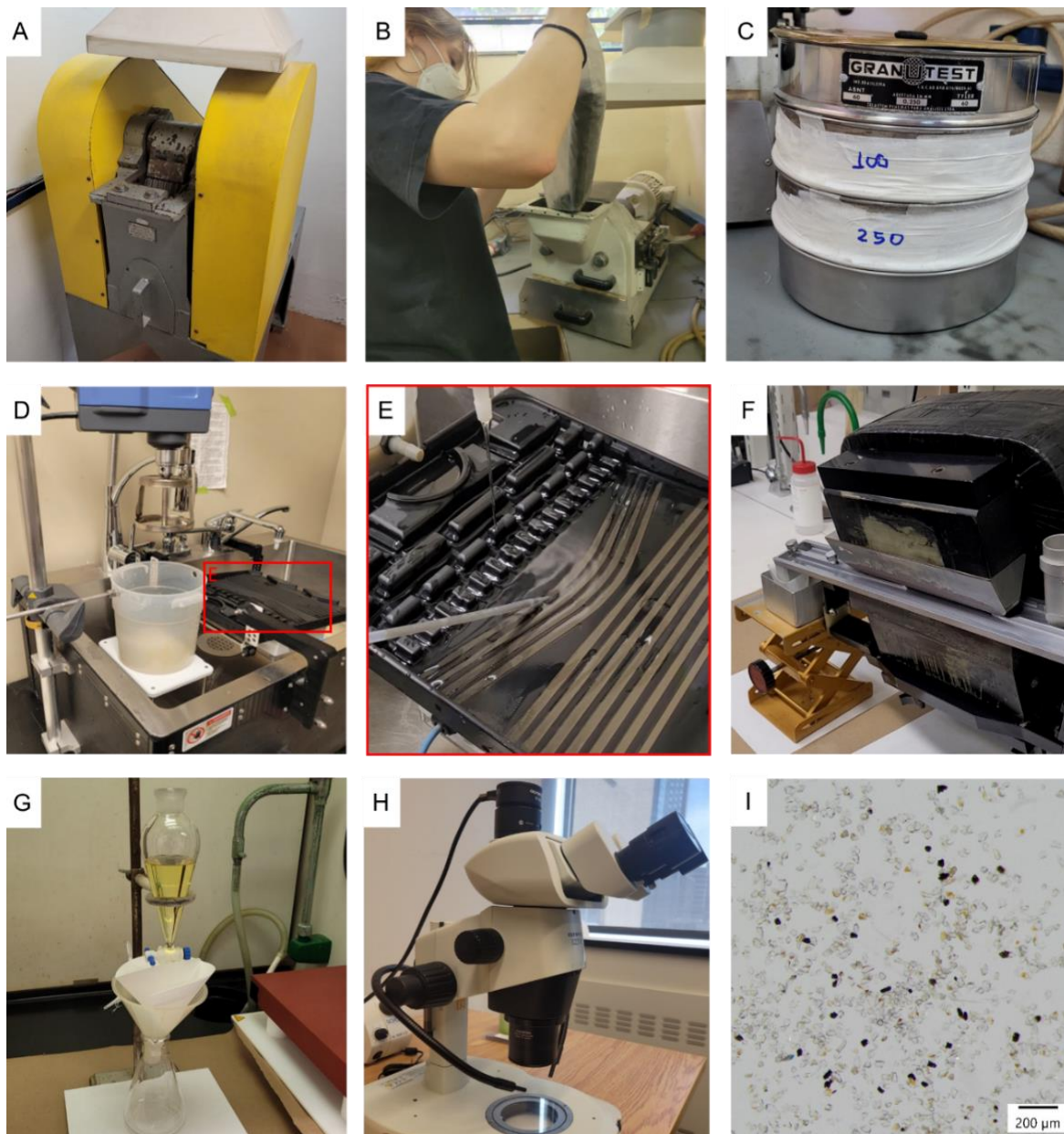


Figura 13: Preparação das amostras e cristais de zircão e badeleíta extraídos. (A) Britador; (B) Moagem; (C) Peneiramento; (D) Mesa JCR; (E) Desenho da Mesa JCR (*Jasper Canyon Research*) para a separação mineral. (F) Separador magnético Frantz para separar as frações 0,25 A e 0,5 A; (G) Líquidos densos usando iodeto de metileno ($3,32 \text{ g/cm}^3$) para separar a porção de minerais pesados da fração não magnética 0,5 A; (H) Microscópio binocular ideal para catação; (I) Amostra ARQ-11A, o basalto, após a separação mineral na placa de petro. Como resultado há um material claro com baixa concentração de minerais magnéticos, máficos e/ou pesados, evidenciando a eficiência das etapas.

As etapas de separação mineral (britagem, moagem, peneiramento, separação por densidade, separação magnética e catação) (Figura 13) foram realizadas nas nove amostras, porém só foi possível identificar a presença de cristais de zircão e/ou badeleíta em quatro amostras deste conjunto (ARQ-11A, CMP-2, CMP-3 e TF-36). A mesa JCR (Figuras 13D-E) se mostrou muito eficiente na separação mineral, pois possibilitou a identificação de 15 cristais de zircão e 64 cristais de badeleíta (Figuras 14A-D). Desta forma, o processo de pré-tratamento para a técnica (CA)-ID-TIMS foi realizado em três amostras de soleiras (CMP-2, CMP-3 e TF-36) e uma amostra de basalto fanerítico fino (ARQ-11A).

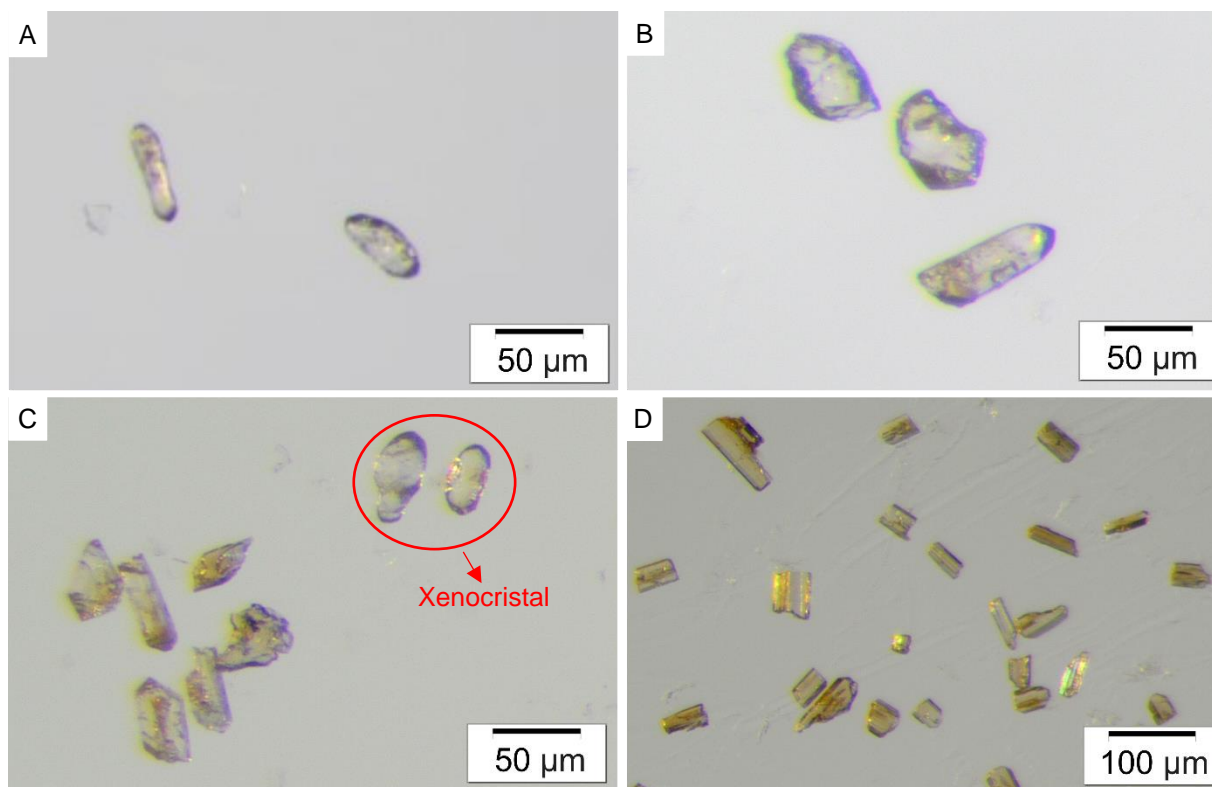


Figura 14: Cristais selecionados das três áreas de estudo. (A) Dois dos três cristais de zircão extraídos do segundo derrame basáltico de Araraquara (amostra ARQ-11A); (B) Cristais de zircão extraídos do diabásio da Intrusão de Limeira (amostra TF-36); (C) Cristais de zircão extraídos da porção gabróica do *Sill* de Campinas (amostra CMP-3), sendo que os dois cristais marcados pelo círculo vermelho correspondem a xenocristais da rocha hospedeira. Há uma significativa diferença entre a morfologia dos cristais magmáticos e os herdados nessa amostra, visto que os casos cristais magmáticos tem o hábito prismático com arestas bem retas e os cristais herdados são mais arredondados. Os xenocristais foram descartadas para datação; (D) Cristais de badeleíta extraídos da porção gabróica do *Sill* de Campinas (amostra CMP-2).

O microscópio binocular (Figura 13H) foi crucial na etapa de separação, permitindo a identificação de zircão e badeleíta. Os cristais de zircão do basalto de Araraquara são turvos, arredondados, com uma razão de forma de 2:1 ($< 50 \mu\text{m}$) (Figura 13A). Os cristais de zircão da Intrusão de Limeira são translúcidos, turvos e alongados, com razão de forma de 3:1 a 4:1 ($\sim 50 \mu\text{m}$) (Figura 14B). Em contraste, os cristais de zircão do *Sill* de Campinas são pequenos ($\sim 50 \mu\text{m}$), claros a brancos e prismáticos, com uma razão de forma de 3:1, sendo que alguns estão fragmentados e possuem um núcleo amarelo, que provavelmente corresponde a *melt*

inclusions (Figura 14C). Os cristais de badeleíta foram encontrados apenas no *Sill* de Campinas. Esses cristais são prismáticos, amarelados, sem fissuras, alongados e maiores que os cristais de zircão ($> 50 \mu\text{m}$) (Figura 14D). Um total de quinze cristais de zircão e sessenta e quatro cristais de badeleíta foram separados das três localidades. Análises no Raman foram realizadas para confirmar se os cristais separados correspondem a zircão e badeleíta e para identificar possíveis cristais de zirconolita. Minerais escuros e alongados foram selecionados para aquisição dos espectros e subsequentemente analisados usando o software *KnowItAll Raman Spectral Searching* (HORIBA), porém a base de dados não incluía zirconolita e os espectros obtidos não foram ideais. Consequentemente, cristais de zirconolita não foram identificados em concentrados de minerais pesados, somente nas seções polidas no microscópio eletrônico de varredura.

5.5 Pré-tratamento dos cristais para a análise (CA)-ID-TIMS

As quatro amostras selecionadas (ARQ-11A, CMP-2, CMP-3 e TF-36) foram submetidas as etapas de pré-tratamento dos cristais para as análises U-Pb (CA)-ID-TIMS, contudo o trabalho com os cristais de zircão ocorre de uma forma diferente dos cristais de badeleíta. Desta etapa em diante os procedimentos foram realizados no *clean lab* (Figura 2; 16A-D), conforme descrito no item 4. *Materiais e Métodos* e seguindo o cronograma preliminarmente estipulado (Figura 2). Todas essas atividades foram realizadas durante o Estágio de Pesquisa no Exterior no laboratório *Radiogenic and Non-traditional stable isotope geochemistry laboratory do Geotop* da Universidade do Quebec em Montreal (UQAM), Canadá sob a supervisão do Prof. Dr. Joshua Davies.

5.5.1 Geocronologia U-Pb CA-ID-TIMS em zircão.

Após o *annealing* dos cristais em temperaturas maiores que 950°C por 48 horas, os cristais de zircão foram submetidos ao pré-tratamento usando abrasão química (ataque com HF) para dissolver domínios metamicticos do zircão (Mattinson, 2005; Widmann et al., 2019). Neste processo, cada amostra foi colocada em frascos *Savillex* de 3 ml com 25 gotas de HF 29N (concentração 50%), em seguida, colocada dentro de uma bomba Parr com 7 ml de HF como "moat" e deixada no forno por 12 horas a 180°C . Os cristais foram verificados após 6 e 9 horas para garantir que não estivessem completamente dissolvidos. Um total de 5 recipientes foi colocado na bomba Parr: três com amostras e dois vazios, para manter as condições de pressão. Após 12 horas, apenas onze zircões permaneceram intactos e estavam prontos para limpeza (Figura 15A-C); quatro cristais de zircão da *Sill* de Campinas foram completamente dissolvidos durante o processo de abrasão química a 180°C por 12 hs.

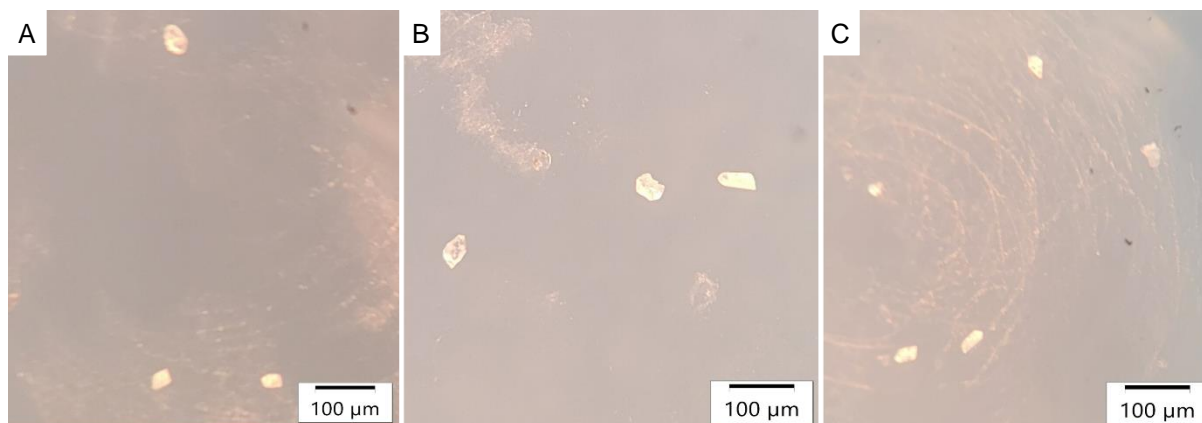


Figura 15: Cristais de zircão das três localidades de estudo após o procedimento de abrasão química a 180 °C por 12 horas. (A) Três cristais de zircão do basalto de Araraquara (amostra ARQ-11A). (B) Três cristais de zircão da Intrusão de Limeira (amostra TF-36). (C) Cinco cristais de zircão do *Sill* de Campinas (amostra CMP-3).

Após a transferência individual dos cristais com etanol, iniciou-se a limpeza individual do cristal removendo e adicionando o ácido e levando ao ultrassom por 30 minutos (Figura 16A). Foram adicionadas 10 gotas de 7N HNO₃ para cada um dos 4 ciclos de lavagem. Durante esse processo, um dos cinco cristais do *Sill* de Campinas se fragmentou, resultando em um total de 10 cristais e 2 fragmentos analisados. Para a dissolução, foi adicionado 2,4 mg do traçador EARTHTIME ²⁰⁵Pb²³³U²³⁵U, ET535 (Figura 16B) (Condon et al., 2015; McLean et al., 2015) com 70 µL de HF concentrado e traços de HNO₃. As microcápsulas foram colocadas em bomba Parr e submetidas a temperatura de 210°C por 48 horas para dissolução. Após 48 horas do processo de dissolução, as microcápsulas foram secas em uma placa quente a 80°C.

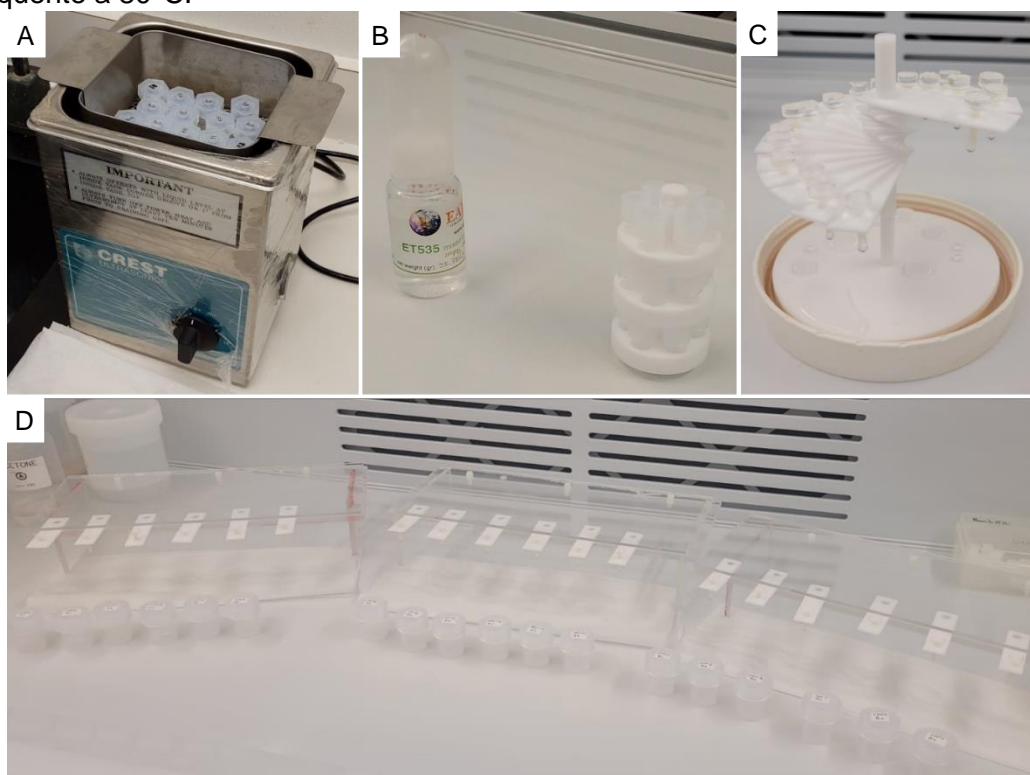


Figura 16: Trabalhos desenvolvidos no *clean lab*. (A) Equipamento ultrassom com dezoito *savillex* de 3 ml contendo um cristal em cada para a limpeza. (B) Aplicação de 2,4 mg da solução traçadora (*spike*) EARTHTIME

$^{205}\text{Pb}^{233}\text{U}^{235}\text{U}$, ET535 (Condon et al., 2015; McLean et al., 2015), nas microcápsulas de 200 μL para o procedimento de dissolução anteriormente descrito. (C) Limpeza das colunas de separação iônica. (D) Adição de H_2O e HCl 6N para a coleta de U e Pb, respectivamente, das colunas de separação química com resina.

Para o preparo das colunas de separação química de U e Pb (Figura 16C) foi adicionada resina para troca iônica e foram realizados quatro ciclos com a seguinte sequência: i) Preenchimento das colunas com H_2O ; ii) Secagem; iii) Preenchimento com HCl duas vezes; iv) Secagem novamente antes de iniciar o próximo ciclo. Após completar essa sequência, as amostras foram transferidas das microcápsulas para as colunas (Figura 16D). Para a separação química de U e Pb, frascos de *savillex* de 7 ml foram usados para coletar o urânio e o chumbo das colunas. Para coletar urânio, 16 gotas de H_2O foram adicionadas às colunas e para coletar chumbo, foram necessárias 25 gotas de HCl 6N (Krogh, 1973). Uma gota de H_3PO_4 foi adicionada às amostras para evitar que secassem completamente.

5.5.2 Geocronologia U-Pb ID-TIMS para badeleíta.

Não é realizado o pré-tratamento para os cristais de badeleíta com *annealing* e abrasão química. Sendo assim, após a catação dos cristais, foram realizados os seguintes procedimentos: i) Limpeza dos cristais; ii) Dissolução; iii) Separação iônica de U e Pb nas colunas com resina; e iv) Análises isotópicas U-Pb ID-TIMS. A partir dos 64 cristais de badeleíta obtidos na separação mineral do *Sill* de Campinas, foram selecionados apenas 15 cristais para a aquisição de análises isotópicas. Após a transferência individual dos cristais com etanol da placa de petri para as capsulas, iniciou-se a limpeza individual removendo e adicionando o ácido e levando ao ultrassom por 30 minutos (Figura 16A). Foram adicionadas 5 gotas de 7N HNO_3 + 5 gotas de H_2O para 4 ciclos de lavagem. Os procedimentos de dissolução com o *spike* ET535 (Condon et al., 2015; McLean et al., 2015) (Figura 16B), separação iônica (Figura 16D) e análises isotópicas foram realizados concomitante ao tratamento dos cristais de zircão (conforme a Figura 2) e seguindo as mesma sequência de etapas.

5.6 Análises isotópicas (CA)-ID-TIMS

Idades de alta precisão U-Pb (CA)-ID-TIMS foram obtidas no espectrômetro de massa do *Radiogenic and Non-traditional stable isotope geochemistry laboratory do Geotop* da Universidade do Quebec em Montreal (UQAM). Todas as idades médias reportadas neste trabalho estão dadas com incertezas de $[X]/[Y]/[Z]$ (Schoene et al., 2006) no nível 2σ . A incerteza $[X]$ é a incerteza interna e utilizada quando se compara dados U-Pb TIMS com o traçador ET535, a incerteza $[Y]$ é a incerteza interna somada a incerteza do traçador, e utilizada quando uma das idades U-Pb TIMS não foi obtida com o mesmo traçador ET535 e

a incerteza $[Z]$ corresponde a incerteza interna somada a incerteza do traçador e mais a incerteza da constante de decaimento, e, portanto, é utilizada para comparar idades de métodos geocronológicos distintos (Schoene et al., 2006). Neste trabalho foram obtidos nove dados individuais U-Pb de zircão e badeleíta (Figura 17). A maioria dos cristais analisados são do magmatismo do Cretáceo, contudo quatro cristais de zircão com idades entre 0,6 e 1,5 Ga foram obtidos em duas amostras (TF-36, ARQ-11A), de magmas de alto-Ti tipo Pitanga da Intrusão de Limeira e dos basaltos de Araraquara, respectivamente, e correspondem a xenocristais. As idades *single-grain* corrigidas para Th referentes a Intrusão de Limeira foram: $1613,30 \pm 1,2$ Ma e $1494,84 \pm 0,69$ Ma. As idades *single-grain* corrigidas para Th referentes aos basaltos de Araraquara foram: $652,11 \pm 0,38$ Ma e $698,00 \pm 30$ Ma. Os cristais datados como do Cretáceo são provenientes do *Sill* de Campinas (alto-Ti tipo Paranapanema), sendo 3 cristais de badeleíta e 2 cristais de zircão.

A amostra CMP-3 do *Sill* de Campinas forneceu uma idade média U-Pb CA-ID-TIMS em zircão de $132,444 \pm 0,059/0,082/0,16$ Ma (MSWD=4,1, n=2, corrigido para Th). Esta idade média foi calculada a partir de duas análises individuais de zircão concordantes de $132,402 \pm 0,073$ Ma e $132,530 \pm 0,1$ Ma corrigidas para Th (Figura 17B). Três análises individuais de badeleíta concordantes foram obtidas: $131,57 \pm 0,34$ Ma (cristal CMP2-b1), $131,68 \pm 0,29$ Ma (cristal CMP3-b1) e $129,53 \pm 0,32$ Ma (cristal CMP2-b2) (valores corrigidos para Th). Destas três análises individuais, duas se sobrepõem e permitiram o cálculo de uma idade média U-Pb ID-TIMS em badeleíta de $131,630 \pm 0,22/0,23/0,27$ Ma (MSWD=0,22, n=2) (Figura 17A). A análise individual do cristal CMP2-b2 forneceu o dado mais novo e corresponde a um *outlier*. Portanto, este dado não foi utilizado no cálculo da idade média. As idades médias de zircão e badeleíta calculadas estão reportadas no diagrama concordia (Figura 17).

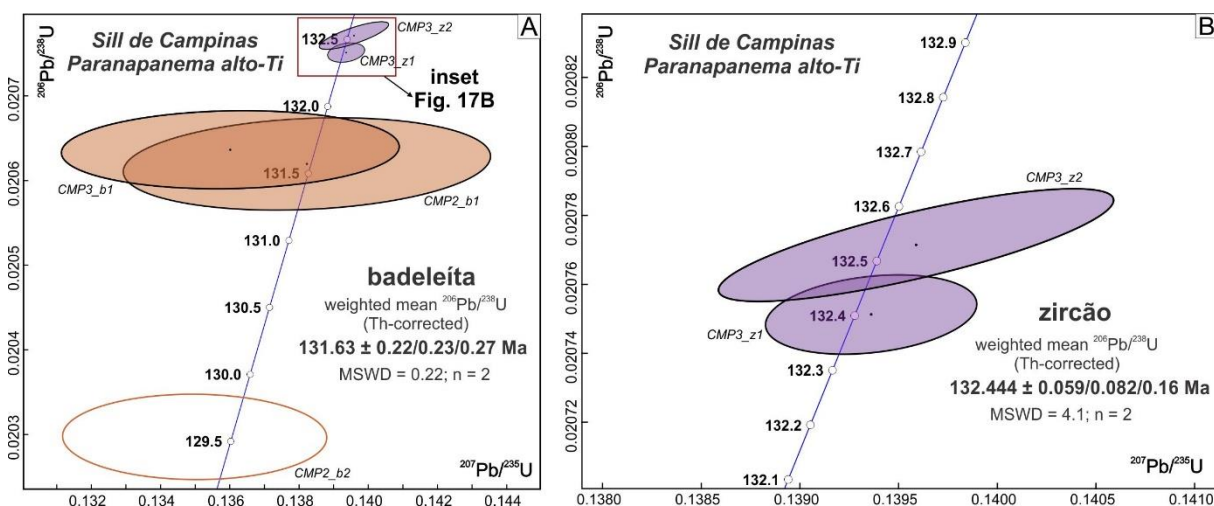


Figura 17: Diagrama Concordia exibindo as idades médias $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ CA-ID-TIMS em zircão e U-Pb ID-TIMS em badeleíta, corrigidas para Th do magma de alto-Ti tipo Paranapanema (*Sill* de Campinas), com as respectivas incertezas $[X]/[Y]/[Z]$. (A) análises individuais dos cristais de badeleíta utilizados para o cálculo da idade média (cristais CMP3_b1 e CMP2_b1; elipses marrons) reportado com os respectivos erros (2σ). Notar que o cristal de badeleíta CMP2_b2 corresponde a um *outlier* (elipse aberta com o contorno em marrom). As análises individuais de zircão também estão ilustradas no mesmo diagrama concordia (elipses roxas). (B) Análises individuais de

cristais de zircão (elipses roxas) utilizadas no cálculo da idade média U-Pb CA-ID-TIMS. As idades reportadas são idades médias $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ corrigidas para Th.

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As rochas vulcânicas e subvulcânicas de composição básica são desafiadoras para a extração de zircão, isso justifica a dificuldade de obtenção de idades precisas por métodos refinados de datação, como CA-ID-TIMS, em grandes províncias ígneas. A alta concentração de titânio das áreas abordadas nesse projeto, tipo Pitanga e Paranapanema ($>2,0\%$ TiO_2) (e.g., Peate et al., 1992), desenvolve um ambiente inadequado para a estabilidade do zircão, fazendo com que o Zr seja incorporado em outros minerais como a badeleíta (ZrO_2) (Keller et al., 2017). Além disso, minerais como a ilmenita tem prioridade de formação nesse tipo de rocha, o que justifica o alto conteúdo desse mineral, principalmente nos basaltos de Araraquara. Contudo, porções isoladas saturadas em sílica podem se formar durante a cristalização da rocha, essas levam o nome de *melt pockets*, permitindo que o zircônio se combine com o silício para formar o zircão (ZrSiO_4) (e.g., Schaltegger e Davies, 2017).

Dados geocronológicos de rochas vulcânicas e subvulcânicas de alto-Ti do tipo Pitanga e Paranapanema da Província Magmática Paraná foram obtidos utilizando métodos geocronológicos de baixa precisão como o ^{40}Ar - ^{39}Ar (ca. 133-131 Ma, Ernesto et al., 1999). Contudo, cristais de zircão desenvolvidos em *melt pockets* favorecem a obtenção de idades de alta precisão em rochas vulcânicas e subvulcânicas, assim permitindo investigar a correlação de eventos magmáticos da PMP e climáticos do EOA no Valanginiano, em que a incerteza do método utilizado é fundamental para estabelecer tais correlações. O presente trabalho se propôs a obter idades U-Pb (CA)-ID-TIMS em magmas basálticos de alto-Ti (tipo Pitanga e Paranapanema) para três localidades da PMP: basaltos de Araraquara, Intrusão de Limeira e Sill de Campinas.

6.1 Geocronologia U-Pb: métodos de preparação e desafios na extração de zircão e badeleíta

As amostras que tiveram maior sucesso na obtenção de cristais bem formados de zircão, com espessura, tamanho e resistência apropriados, foram aquelas de granulação mais grossa e sem vidro ou vesículas/amígdalas compondo a matriz, resultado esperado com base no estudo da literatura de trabalhos prévios (Janasi et al., 2011; Florisbal et al., 2014; Schaltegger e Davies, 2017; Schoene e Baxter, 2017; Schaltegger et al., 2021; Lino e Vlach, 2021; Rocha et al., 2020, 2023). Na petrografia, essas amostras apresentavam texturas de intercrescimento de quartzo com feldspato alcalino (granófiros) e plagioclásio com clinopiroxênio (simplectitos) (Figuras 10A-B, 11A-B). Foram identificados cristais aciculares não orientados de minerais acessórios associados a essas texturas (Figura 11a), sugestivo

de possíveis zonas de saturação em sílica. Essa hipótese foi confirmada com imageamento BSE (Figura 12), possibilitando a identificação de cristais de zircão e badeleíta aciculares bem desenvolvidos. Os granófiros e simplectitos nas seções delgadas da Intrusão de Limeira eram previstos em trabalhos prévios realizados por Faria (2008), Lino (2018) e Lino e Vlach (2021).

A mesa de Wilfley não se mostrou ideal para o tratamento dessas amostras, visto o desperdício de material e a maior carga de tempo de processamento, por isso houve uma adequação do método e dos materiais, substituindo-a pela mesa JCR. A inclinação mais acentuada da mesa e o desenho desse equipamento favoreceu a obtenção de um concentrado mais limpo de minerais pesados e mitigou a perda de amostra. Essa mudança estava de acordo com a literatura estudada, pois trabalhos como Acob e Naranjo (2021) descreveram a mesa JCR como ideal para extração de zircão em rochas vulcânicas. Esse concentrado seguiu as etapas de separação magnética e por densidade utilizando o Frantz e líquidos densos com eficiência, pois os cristais de zircão não ocorrem inclusos em magnetita e/ou titanomagnetita (previamente analisado pelo imageamento BSE; Figura 12), permitindo que fossem concentrados na fração não-magnética.

Outra dificuldade encontrada no desenvolvimento deste trabalho foi a obtenção de cristais de origem vulcânica, tendo em vista a possibilidade de obter xenocristais herdados da rocha hospedeira. Os nove cristais de zircão do *Sill* de Campinas selecionados para a aquisição de análises isotópicas U-Pb CA-ID-TIMS são pequenos (~ 50 µm), cristalinos e prismáticos, com arestas retas e, eventualmente, fragmentados na forma de *block*, sugestivos de registrar o estágio de cristalização da rocha. Os cristais de zircão referentes a Intrusão de Limeira e dos derrames de basalto de Araraquara são pequenos (~ 50 µm) e arredondados, podendo ser herança da rocha hospedeira. Apesar de serem cristais de granulação muito fina e pouco abundantes, os mesmos foram submetidos ao procedimento de *annealing* e abrasão química nas condições recomendadas a 180°C por 12 hs (e.g., Widmann et al., 2019).

Foram extraídos 64 cristais de badeleíta do *Sill* de Campinas e destes, 15 cristais foram selecionados para a geocronologia U-Pb ID-TIMS.

6.2 Comparação das idades obtidas com a compilação da literatura

A compilação dos dados de geocronologia da literatura, possibilita a investigação de possíveis sobreposições entre as idades médias obtidas neste estudo em zircão e badeleíta e as idades de magmas de alto-Ti de trabalhos prévios (Figura 19). Para a comparação dos dados de métodos U-Pb e ^{39}Ar - ^{40}Ar , foi utilizado a incerteza $[Z]$ nas idades médias plotadas. Apesar dessa incerteza ser maior do que a incerteza $[X]$, cuja utilidade é comparar dados geocronológicos U-Pb TIMS obtidos com o traçador ET535 (por exemplo a compilação da literatura realizada na Figura 18), a incerteza $[Z]$ adequa os parâmetros entre os métodos U-Pb TIMS e ^{39}Ar - ^{40}Ar (Figura 19). Além disso, os dados ^{39}Ar - ^{40}Ar foram retirados da compilação

Gomes e Vasconcelos (2021), em que houve o recálculo da sanidina *Fish Canyon* utilizando o valor de 28,294 (Renne et al., 2011).

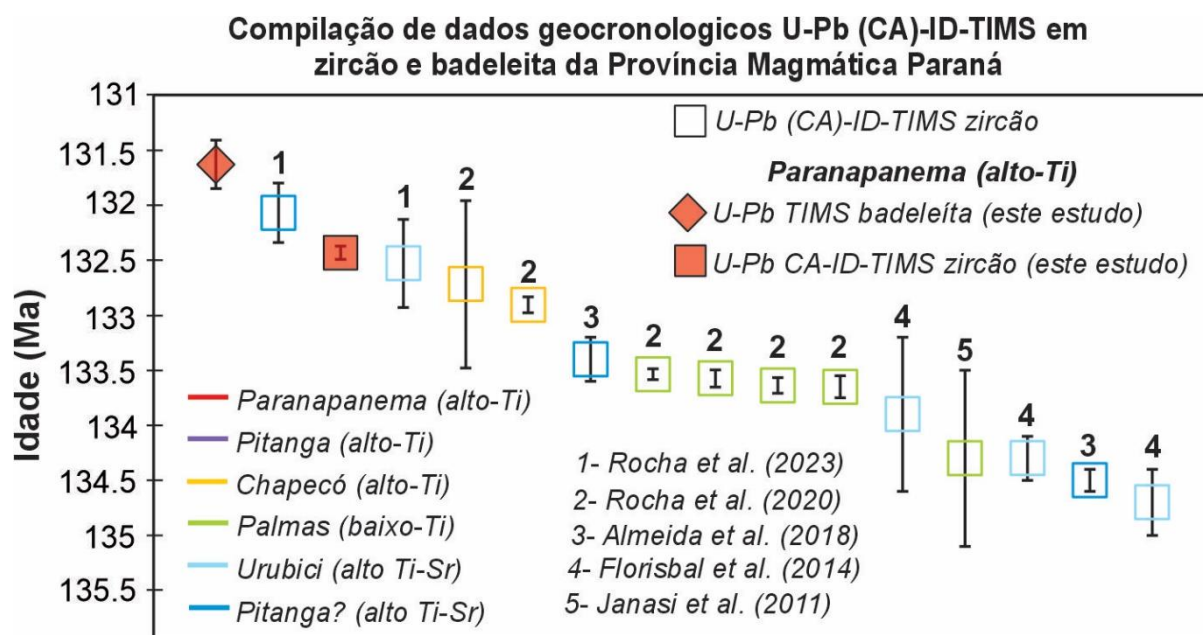


Figura 18: Compilação dos dados geocronológicos U-Pb (CA)-ID-TIMS da Província Magmática Paraná, comparado com as idades obtidas neste estudo (quadrado e losango vermelhos preenchidos; incerteza [X] – Schoene et al., 2006) por dissolução de zircão e badeleita no tratamento (CA)-ID-TIMS, com dados U-Pb TIMS previamente publicados (quadrados abertos, incerteza [X] – Schoene et al., 2006).

A idade média U-Pb CA-ID-TIMS em zircão de $132,444 \pm 0,16$ Ma (incerteza [Z]), para o magma alto-Ti tipo Paranapanema (Figura 17B) do Sill de Campinas tem sobreposição com os dados geocronológicos prévios dos magmas de alto-Ti tipo Pitanga, Paranapanema, Chapecó e Urubici (Figura 19). As idades (incerteza [X]) que apresentaram essa sobreposição pelo método U-Pb (CA)-ID-TIMS foram: magma alto-Ti tipo Pitanga com idade $132,07 \pm 0,33$ Ma (Rocha et al., 2023), magma alto Ti-Sr tipo Urubici com $132,5 \pm 0,42$ Ma (Rocha et al., 2023) e magma alto-Ti do tipo Chapecó $132,72 \pm 0,78$ Ma (Rocha et al., 2020). Sete idades ^{39}Ar - ^{40}Ar são equivalentes com a idade média do zircão obtida neste trabalho: as idades ^{39}Ar - ^{40}Ar do magma alto-Ti do tipo Pitanga de $132,373 \pm 0,8$ Ma (Renne et al., 1996), $132,373 \pm 0,2$ Ma (Renne et al., 1996), $132,5 \pm 0,22$ Ma (Mincato, 2000), $133,084 \pm 1$ Ma (Renne et al., 1996) e as idades ^{39}Ar - ^{40}Ar do magma alto-Ti tipo Paranapanema de $132,475 \pm 0,8$ Ma (Renne et al., 1996), $132,576 \pm 0,8$ Ma (Renne et al., 1996) e $133,4 \pm 0,8$ Ma (Mincato, 2000).

A idade média U-Pb ID-TIMS em badeleita de $131,63 \pm 0,27$ Ma (valor corrigido para Th) para o magma de alto-Ti tipo Paranapanema (Figura 17B) do Sill de Campinas corresponde à idade mais nova comparada com a idade média U-Pb CA-ID-TIMS calculada para a mesma amostra. A idade média de badeleita é equivalente a quatro idades dos magmas alto-Ti do tipo Pitanga e Paranapanema da literatura. Para o magma alto-Ti tipo Pitanga há duas idades equivalentes, a mais jovem U-Pb ID-TIMS em badeleita de $132,07 \pm$

0,33 Ma (Rocha et al., 2023) e uma idade ^{39}Ar - ^{40}Ar de $132,373 \pm 0,8$ Ma mais antiga (Renne et al., 1996). A idade média de badeleíta é equivalente a duas idades ^{39}Ar - ^{40}Ar em magma alto-Ti tipo Paranapanema de $132,475 \pm 0,8$ Ma (Renne et al., 1996) e outra de $132,576 \pm 0,8$ Ma (Renne et al., 1996).

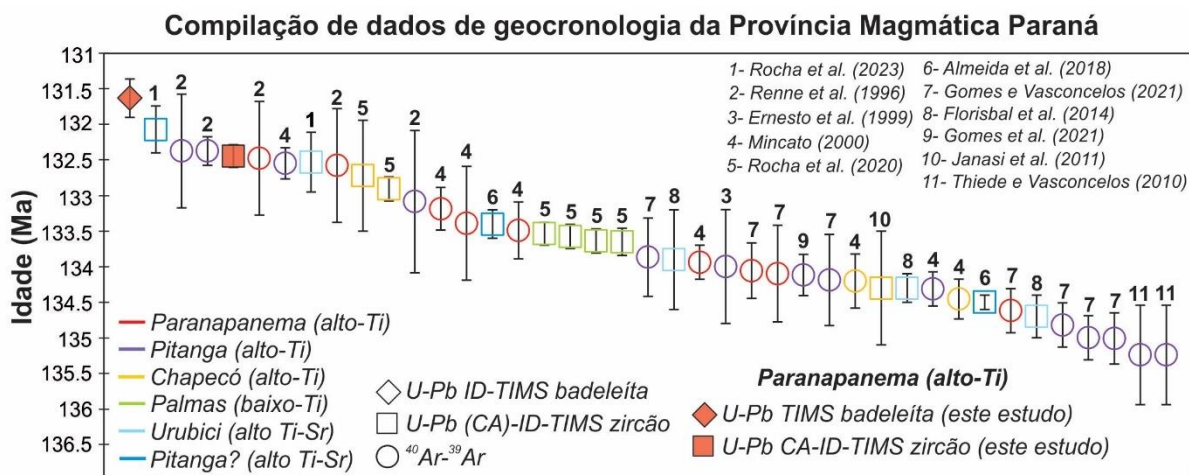


Figura 19: Compilação dos dados geocronológicos da Província Magmática Paraná comparando as idades obtidas neste estudo (quadrado e losango vermelhos preenchidos; incerteza $[Z]$ aplicada) por dissolução de zircão e badeleíta no tratamento (CA)-ID-TIMS, com dados U-Pb TIMS e ^{39}Ar - ^{40}Ar previamente publicados (quadrados e círculos abertos, incerteza $[X]$ aplicada). Os dados ^{39}Ar - ^{40}Ar foram retirados da compilação Gomes e Vasconcelos (2021), em que houve o recálculo por *Fish Canyon* 28.294 (Renne et al., 2011).

As idades médias de badeleíta e zircão deste estudo não se sobrepõem, sendo a da badeleíta consideravelmente mais jovem que a do zircão, sugerindo uma possível perda de chumbo (Mattinson, 2005; Widmann et al., 2019; Schaltegger e Davies, 2017; Davies et al., 2021; Rocha et al., 2023). Portanto, a idade média U-Pb CA-ID-TIMS em zircão de $132,444 \pm 0,059/0,082/0,16$ Ma é a melhor estimativa para a idade de cristalização do magmatismo de alto-Ti tipo Paranapanema, pois o processo de *chemical abrasion* (CA) foi eficiente para dissolver os domínios metamictícios dos cristais de zircão, mitigando os efeitos da perda de chumbo (Mattinson, 2005; Widmann et al., 2019). Desta forma, se na mesma amostra ocorre zircão e badeleíta, a badeleíta ainda pode estar sujeita a perda de Pb e fornecer idades de cristalização mais novas enquanto a idade fornecida pelo zircão é mais precisa (Schaltegger e Davies, 2017; Davies et al., 2021).

O estudo de Rocha et al. (2020) forneceu a idade U-Pb CA-ID-TIMS em zircão mais recente para o magmatismo ácido de alto-Ti do tipo Chapecó, sendo de $132,72 \pm 0,76/0,77/0,78$ Ma para os traquidacitos Ourinhos e $132,907 \pm 0,072/0,094/0,17$ Ma para os traquidacitos Guarapuava, sugerindo uma migração do magmatismo de sul para norte na província (Peate et al., 1990; Ernesto et al., 1999; Janasi et al., 2011; Rocha et al., 2020). Essa hipótese é reforçada pelos dados de geocronologia de alta precisão CA-ID-TIMS em zircão para o magma alto-Ti do tipo Paranapanema obtidos neste estudo, que forneceram

uma idade média U-Pb CA-ID-TIMS de $132,444 \pm 0,059$ Ma (incerteza [X]) em zircão, mais jovem do que a maioria das idades ^{39}Ar - ^{40}Ar e U-Pb TIMS da literatura para magmas de alto-Ti da PMP (Figura 19). Essa idade média em zircão é consistente com a estratigrafia e com estudos anteriores, uma vez que o magma Paranapanema se encontra no topo da PMP, e as idades ficam progressivamente mais jovens em direção ao norte da província, conforme ilustrado na Figura 19.

As quatro idades obtidas entre 0,6 e 1,5 Ga, que foram adquiridas nas amostras provenientes dos magmas alto-Ti tipo Pitanga da Intrusão de Limeira e dos basaltos de Araraquara, refletem cristais de zircão herdados da rocha hospedeira capturados no momento da ascensão do magma pelos condutos. Esses dados podem dizer sobre a contaminação crustal, contudo não podem ser interpretados como idades de cristalização de magma do tipo Pitanga. O processo de assimilação é descrito em Lino e Vlach (2021), em que o efeito da contaminação diminui no segundo e terceiro pulsos da Intrusão de Limeira, preservando as rochas referentes ao núcleo. Apesar disso, cristais de zircão em arenitos são fases muito abundantes e podem resistir a assimilação pelo magma básico que forma a intrusão, justificando as idades desses xenocristais.

6.3. Correlação entre o magmatismo da Província Magmática Paraná e o evento de oceano anóxico no Valanginiano.

O vulcanismo máfico de alto-Ti tipo Paranapanema, datado por U-Pb CA-ID-TIMS em zircão no presente trabalho, pertence ao topo estratigráfico dos derrames PMP no Brasil, sendo pelo menos 1,5 Ma mais jovem do que a idade mais recente de $135,22 \pm 1,0$ Ma para o início do evento de oceano anóxico no Valanginiano (VE) (Martinez et al., 2015). Dessa forma, favorecendo a hipótese que o vulcanismo da PMP não foi o principal responsável pelo o EOA no Valanginiano (Rocha et al., 2020), visto que seu pulso principal é mais novo, mesmo utilizando a idade mais jovem para o início do evento (Figura 20; Rocha et al., 2020). Este EOA é definido por uma anomalia positiva de $\delta^{13}\text{C}$ de até 4‰–5‰ nos registros marinhos e terrestres, respectivamente (Erba et al., 2004; Gröcke et al., 2005), e isso tem sido utilizado para inferir um período prolongado de resfriamento global (Charbonnier et al., 2017). Contudo, o questionamento de como uma erupção rápida (700 ky) de um grande volume de magma (Rocha et al., 2020) não desencadeou uma extinção em massa em escala global continua. Apesar de haver diversas hipóteses relacionadas ao limitado volume de voláteis injetados na atmosfera, vindos dos folhelhos ricos em matéria orgânica ou de possível metamorfismo de contato, ainda faltam muitos estudos geocronológicos para que uma hipótese seja comprovada. A Província Magmática Paraná tem escassez de análises isotópicas de alta precisão, motivo que deve fomentar investimentos científicos nessa LIP.

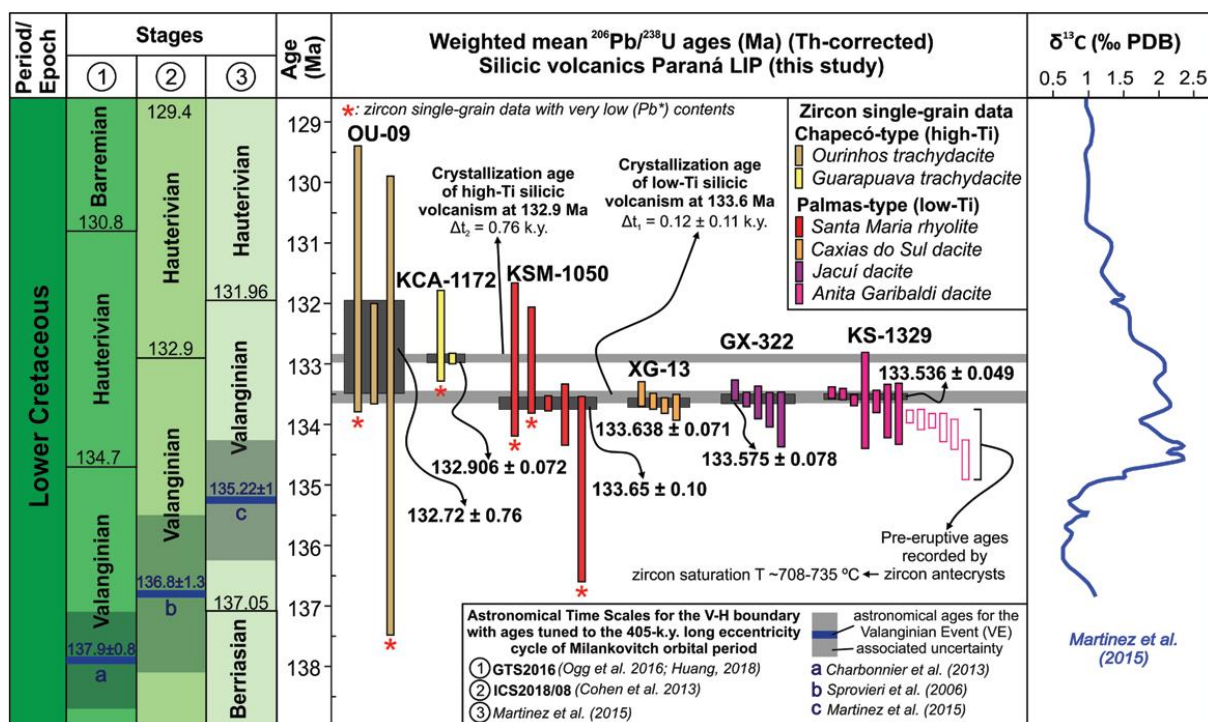


Figura 20: Compilação de dados retirada do trabalho de Rocha et al. (2020) mostrando, à esquerda, o intervalo de tempo entre o magmatismo ácido de alto e baixo Ti da PMP e as escalas de tempo sugeridas para o limite Valanginiano-Hauteriviano (V-H) com as idades para o evento Valanginiano (VE; linhas azuis horizontais e barras cinzas). No centro há o gráfico de classificação dos dados de U-Pb obtidos por CA-ID-TIMS das rochas vulcânicas ácidas da PMP, em que as barras verticais coloridas representam idades de zircões individuais com incertezas de 2σ . As barras preenchidas foram usadas nos cálculos de idade média ponderada (barras cinzas escuras horizontais). Os asteriscos vermelhos representam dados de cristais individuais de zircão com conteúdo de Pb radiogênico muito baixo (Pb^*). Na direita da imagem há o traço do isótopo de carbono ($\delta^{13}C$) associada ao VE segundo Martinez et al. (2015).

7. CONCLUSÃO

A melhor estimativa para a idade de cristalização do magma de alto Ti do tipo Paranapanema é a idade U-Pb CA-ID-TIMS em zircão de $132,444 \pm 0,059/0,082/0,16$ Ma (MSWD = 4,1; $n = 2$; valor corrigido para Th). Essa idade corresponde à unidade do topo estratigráfico da Província Magmática Paraná, e confirma a migração do magmatismo da PMP de sul para norte. Esse dado sugere que o magmatismo dessa LIP não foi o principal gatilho para o evento de oceano anóxico do Valanginiano, datado em $135,22 \pm 1,0$ Ma por CA-ID-TIMS (Martinez et al., 2015), uma vez que o magmatismo basáltico de alto-Ti no topo da PMP é 1,5 Ma mais jovem do que a idade mais precisa para o evento.

O Sill de Campinas demonstrou maior sucesso nas análises isotópicas realizadas, fornecendo idades tanto para badeleíta (U-Pb ID-TIMS) quanto para zircão (U-Pb CA-ID-TIMS) nas mesmas amostras, o que permitiu uma comparação direta. Assim, conclui-se que o processo de abrasão química é essencial para a aquisição de dados de alta precisão, pois evita os efeitos da perda de chumbo no mineral. Como esse tratamento é viável apenas em cristais de zircão, as idades obtidas para badeleíta tendem a ser enviesadamente mais jovens

($131,63 \pm 0,22/0,23/0,27$, MSDW = 0,22, n = 2), tornando o zircão o mineral mais confiável e com menor incerteza (Figura 18) para a correlação de eventos magmáticos.

As idades obtidas para cristais de zircão herdados da rocha hospedeira neste projeto provêm da Intrusão de Limeira e dos basaltos de Araraquara, do magma alto-Ti tipo Pitanga, o que reforça a complexidade de se trabalhar com esses litotipos. Dessa forma, as porções gabróicas de granulação grossa com alto índice de minerais félsicos, como as amostras coletadas no *Sill* de Campinas, são fundamentais para o estudo geocronológico do magmatismo basáltico de alto-Ti da PMP.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acob, E., Naranjo, A., Marshall, C.E., Mattinson, C.G., 2021. Zircon separation using the JCR concentration table. The Geological Society of America. Abstracts with Programs 53(6). doi: 10.1130/abs/2021AM-371031.
- Almeida, V.V., Janasi, V.A., Heaman, L.M., Shaulis, B.J., Hollanda, M.H.B.M., Renne, P., 2018. Contemporaneous alkaline and tholeiitic magmatism in the Ponta Grossa Arch, Paraná-Etendeka Magmatic Province: constraints from precise U-Pb zircon/baddeleyite and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ phlogopite dating of the José Fernandes Gabbro and mafic dykes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 355, 55-65.
- Bacha, R.R.B., Waichel, B.L., Ernst, R.E., 2022. The mafic volcanic climax of the Paraná-Etendeka large igneous province as the trigger of the Weisert Event. *Terra Nova* 34(1), 28-36.
- Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P., Marques, L.S., Melfi, A.J., Nardy, A.J.R., Papatrechas, C., Piccirillo, E.M., Roisenberg, A., Stolfa, D., 1986. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná Plateau (Brazil): geological, mineralogical and petrochemical relationships. *J. Petrol.* 27, 915–944.
- Bowring, S.A., Erwin, D., Parrish, R.R., Renne, P., 2005. EARTHTIME: a community-based effort towards high-precision calibration of earth history. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, A316.
- Bond, D.P.G., Wignall, P.B., 2014, Large igneous provinces and mass extinctions: An update. *Volcanism, Impacts, and Mass Extinctions: Causes and Effects: Geological Society of America Special Papers*, v. 505, p. 29-55, doi:10.1130/2014.2505(02)
- Burgess, S.D., Muirhead, J.D., Bowring, S.A., 2017, Initial pulse of Siberian Traps sills as the trigger of the end-Permian mass extinction: *Nature Communications*, v. 8, p. 164, doi:10.1038/s41467-017-00083-9.
- Bryan, S., Ernst, R., 2008. Revised definition of Large Igneous Provinces (LIPs). *Earth-Science Reviews*, v. 86, n. 1–4, p. 175–202.

- Charbonnier, G., Morales, C., Duchamp-Alphonse, S., Westermann, S., Adatte, T., Föllmi, K.B., 2017. Mercury enrichment indicates volcanic triggering of Valanginian environmental change: Scientific Reports 7, 40808, doi:10.1038/srep40808.
- Condon, D., Schoene, B., McLean, N.M., Bowring, S.A., Parrish, R.R., 2015. Metrology and traceability of U-Pb isotope dilution geochronology (EARTHTIME Tracer Calibration Part I). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 164, 464-480.
- Davies, J.H.F.L., Marzoli, A., Bertrand, H., Youbi, N., Ernesto, M., Greber, N.D., Ackerson, M., Simpson, G., Bouvier, A., -S., Baumgartner, L., Pettke, T., Farina, F., Ahrenstedt, H.V., Schaltegger, U., 2021. Zircon petrochronology in large igneous provinces reveals upper crustal contamination processes: new U-Pb ages, Hf and O isotopes, and trace elements from the Central Atlantic Magmatic Province (CAMP). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 176(1), 1-24.
- Davies, J.H.F.L., Marzoli, A., Bertrand, H., Youbi, N., Ernesto, M., Schaltegger, U., 2017. End-Triassic mass extinction started by intrusive CAMP activity. *Nature Communications* 8, 15596, doi: 0.1038/ncomms15596
- Ernesto, M., Raposo, M.I.B., Marques, L.S., Renne, P.R., Diogo, L.A., de Min, A., 1999. Paleomagnetism, geochemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the North-eastern Paraná Magmatic Province: tectonic implications. *J. Geodyn.* 28, 321–340.
- Ernst, R.E., Youbi, N., 2017, How Large Igneous Provinces affect global climate, sometimes cause mass extinctions, and represent natural markers in the geological record: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 478, 30- 52.
- Erba, E., Bartolini, A., Larson, R.L., 2004. Valanginian Weissert oceanic anoxic event. *Geology* 32, 149–152, doi:10.1130/G20008.1.
- Faria, C.A., 2008. Evolução magmática do Sill de Limeira: petrografia e geoquímica. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. [https://doi.org/ 10.11606/D.44.2008.tde-04122008-152040106](https://doi.org/10.11606/D.44.2008.tde-04122008-152040106) p.
- Fernandes, A.J., Azevedo Sobrinho, J.M., Teixeira, A.L., 1993. Mapa Geológico do Município de Campinas e Mapa de Pontos Geológicos e Geomorfológicos do Município de Campinas. In: Instituto Geológico (SP). Subsídios do meio físico geológico ao planejamento do Município de Campinas. São Paulo. 03 volumes. Relatório Técnico do Instituto Geológico.
- Fernandes, A.J., Negri, F.A., Sobrinho, J.M.A., Janasi, V.A., 2018. Local geological sections and regional stratigraphy based on physical geology and chemical stratigraphy of the Serra Geral Group from Araraquara to Avaré, SP. *Brazilian Journal of Geology*, 48(2): 243-261, 243 – 261. doi: 10.1590/2317-4889201720180093.
- Florisbal, L.M., Heaman, L.M., Janasi, V.A., Bitencourt, M.F., 2014. Tectonic significance of the Florianópolis Dyke Swarm, Paraná-Etendeka Magmatic Province: a reappraisal based on precise U-Pb dating. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 289, 140-150.

- Florisbal, L.M., Janasi, V.A., Bitencourt, M.F., Nardi, L.V.S., Marteleto, N.S., 2018. Geological, geochemical and isotope diversity of ~134 Ma dykes from the Florianópolis Dyke Swarm, Paraná Magmatic Province: Geodynamic controls on petrogenesis. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 355, 181-203.
- Frank, H.T., Elisa, M., Gomes, B., Luiz, M., Formoso, L., 2009. Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. *Pesquisas em Geociências* 36 (1), 49-57.
- Ganino, C., Arndt, N.T., 2009. Climate changes caused by degassing of sediments during the emplacement of large igneous provinces. *Geology*, 37 (4), 323-326.
- Gomes, A.S., Vasconcelos, P.M., 2021. Geochronology of the Paraná-Etendeka large igneous province. *Earth-Science Reviews* 220, 103716.
- Gomes, A.S., Vasconcelos, P.M., Carmo, I.O., 2021. Quantifying the effects of alteration and acid treatment for whole-rock basalt $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology. *Chem. Geol.* 560, 119998. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119998>.
- Gröcke, D.R., Price, G.D., Robinson, S.A., Baraboshkin, E.Y., Mutterlose, J., Ruffell, A.H., 2005. The Upper Valanginian (Early Cretaceous) positive carbon-isotope event recorded in terrestrial plants. *Earth Planet. Sci. Lett.* 240, 495–509. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.001>.
- Heimdal, T.H., Callegaro, S., Svensen, H.H., Jones, M.T., Pereira, E., Planke, S., 2019. Evidence for magma-evaporite interactions during the emplacement of the Central Atlantic Magmatic Province (CAMP) in Brazil. *Earth and Planetary Science Letters* 506, 476-492.
- Heimdal, T.H., Jones, M.T., Svensen, H.H., 2020. Thermogenic gas release from the Central Atlantic magmatic province caused major end-Triassic carbon cycle perturbations. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 177 (22), 11968-11974.
- Janasi, V.A., Freitas, V.A., Heaman, L.H., 2011. The onset of flood basalt volcanism, Northern Paraná Basin, Brazil: a precise U–Pb baddeleyite/zircon age for a Chapecó-type dacite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 302 (1–2), 147–153.
- Kasbohm, J., Schoene, B., Burgess, S., 2021. Radiometric constraints on the timing, tempo, and effects of Large Igneous Province emplacement. In: Ernst, R., Dickson, A.J., Bekker, A. (Eds.), *Large Igneous Provinces: a driver of global environmental and biotic changes*, American Geophysical Union and John Wiley and Sons, p. 27-82.
- Keller C.B., Boehnke P., Schoene B., 2017. Temporal variation in relative zircon abundance throughout Earth history. *Geochemical Perspectives, Letters.* doi: 10.7185/geochemlet.1721, 179-189.
- Krogh, T. E., 1973. A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 37, 485–494.

- Lini, A., Weissert, H., Erba, E., 1992. The Valanginian carbon isotope event: a first episode of greenhouse climate conditions during the Cretaceous. *Terra Nova* 4, 374–384. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1992.tb00826.x>.
- Lino, L.M., 2018. Geometry and stratigraphy of the Limeira Tholeiitic intrusion, Paraná Magmatic Province (SP-Brazil). Master dissertation thesis, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 94p.
- Lino, L.M., Vlach, S.R.F., 2021. Textural and geochemical evidence for multiple sheet-like magma pulses in the Limeira Intrusion, Paraná Magmatic Province, Brazil. *Journal of Petrology* 62 (3), egab011.
- Lino, L.M., Carvalho, P.R., Vlach, S.R., Quiroz-Valle, F.R., 2023. Evidence for silicate liquid immiscibility in recharging, alkali-rich tholeiitic systems: the role of unmixing in the petrogenesis of intermediate, layered plutonic bodies and bimodal volcanic suites. *Lithos* 450, 107193.
- Lucchetti, A.C.F., Nardy, A.J.R., Madeira, J., 2018. Silicic, high- to extremely high-grade ignimbrites and associated deposits from the Paraná Magmatic Province, southern Brazil: *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 355, 270- 286.
- Marques, L.S., De Min, A., Rocha-Júnior, E.R.V., Babinski, M., Bellieni, G., Figueiredo, A.M.G., 2018. Elemental and Sr-Nd-Pb isotope geochemistry of the Florianópolis Dyke Swarm (Paraná Magmatic Province): crustal contamination and mantle source constraints. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 355, 149-164.
- Martinez, M., Deconinck, J.F., Pellenard, P., Riquier, L., Company, M., Reboulet, S., Moiroud, M., 2015. Astrochronology of the Valanginian-Hauterivian stages (Early Cretaceous): Chronological relationships between the Paraná-Etendeka large igneous province and the Weissert and the Faraonic events: *Global and Planetary Change* 131, 158-173, doi: 10.1016/j.gloplacha.2015.06.001.
- Mattinson, J., 2005. Zircon U-Pb chemical abrasion (“CA-TIMS”) method: combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved precision and accuracy of zircon ages. *Chemical Geology* 220, 47-66.
- Mincato, R.L., 2000. Metalogenia dos Elementos do Grupo da Platina com Base na Estratigrafia e Geoquímica da Província Ígnea Continental do Paraná [PhD thesis]. Universidade Estadual de Campinas, 172p. <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/287453>.
- McLean, N.M., Bowring, J.F., Bowring, S.A., 2011. An algorithm for U-Pb isotope dilution data reduction and uncertainty propagation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 12 (6), 1-26.
- McLean, N.M., Condon, D.J., Schoene, B., Bowring, S.A., 2015. Evaluating uncertainties in the calibration of isotopic reference materials and multi-element isotopic tracers

- (EARTHTIME Tracer Calibration Part II). *Geochimica and Cosmochimica Acta* 164, 481–501.
- Nardy, A.J.R., Machado, F.B., Oliveira, M.A.F., 2008, As rochas vulcânicas mesozóicas ácidas da Bacia do Paraná: litoestratigrafia e considerações geoquímico-estratigráficas: *Revista Brasileira de Geociências*, v. 38, p. 178–195.
- Nunn, E.V., Price, G.D., Gröcke, D.R., Baraboshkin, E.Y., Leng, M.J., Hart, M.B., 2010. The Valanginian positive carbon isotope event in Arctic Russia: Evidence from terrestrial and marine isotope records and implications for global carbon cycling. *Cretac. Res.* 31, 577–592. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2010.07.007>.
- Oliveira, E. P. & Dantas, E. (2008). Closed-system differentiation in mesozoic high-Ti basic sill of Limeira, São Paulo State: implications for the origin of bimodal felsic-mafic volcanic rock in the Paraná Igneous Province. IV Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados, Foz do Iguaçu: SBG.
- Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., Mantovani, M.S.M., Shukowsky, W., 1990. Mantle-plumes and flood-basalt stratigraphy in the Paraná, South America. *Geology* 18, 1223–1226, [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1990\)018<1223:MPAFBS>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1990)018<1223:MPAFBS>2.3.CO;2).
- Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., Mantovani, M.S.M., 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bull. Volcanol.* 55, 119–139.
- Peate, D.W., 1997. The Paraná–Etendeka Province. In: Mahoney, J.J., Coffin, M.F. (Eds.), *Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic, and Planetary Flood Volcanism*, Volume 100. American Geophysical Union, pp. 217–245.
- Percival, L.M.E., Witt, M.L.I., Mather, T.A., Hermoso, M., Jenkyns, H.C., Hesselbo, S.P., Al-Suwaidi, A.H., Storm, M.S., Ruhl, M., 2015. Globally enhanced mercury deposition during the end-Pliensbachian extinction and Toarcian OAE: a link to the Karoo-Ferrar Large Igneous Province. *Earth and Planetary Science Letters*, 428, 267–280.
- Raposo, M.I.B., Ernesto, M., Renne, P.R., 1998. Paleomagnetism and dating of the early Cretaceous Florianópolis dike swarm (Santa Catarina Island), Southern Brazil. *Physics of the Earth and Planetary Interior* 108 (4), 275–290.
- Renne, P.R., Ernesto, M., Pacca, I.G., Coe, R.S., Glen, J.M., Prévot, M., Perrin, M., 1992. The age of Parana flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic–Cretaceous boundary. *Science* 258, 975–979.
- Renne, P.R., Glen, J.M., Milner, S.C., and Duncan, A.R., 1996, Age of Etendeka flood volcanism and associated intrusions in southwestern Africa: *Geology*, v. 24, no. 7, p. 659–662, [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1996\)024<0659:AOEFVA>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<0659:AOEFVA>2.3.CO;2).
- Rocha, B.C., Davies, J.H.F.L., Janasi, V.A., Schaltegger, U., Nardy, A.J.R., Greber, N., Lucchetti, A.C.F., Polo, L.A., 2020. Rapid eruption of silicic magmas from the Paraná Magmatic Province (Brazil) did not trigger the Valanginian event. *Geology* 48, 1174–1178.

- Rocha, B.C., Gaynor, S.P., Janasi, V.A., Davies, J.H.F.L., Florisbal, L.M., Waichel, B.L., Schaltegger, U., 2023. New U-Pb baddeleyite ID-TIMS ages from the intrusive high-Ti-Sr rocks of the Southern Paraná LIP, Brazil: Implications for correlations with environmental disturbances during the Early Cretaceous. *Results in Geochemistry* 10, 100023.
- Rossetti, L., Lima, E.F., Waichel, B.L., Hole, M.J., Simões, M.S., Scherer, C.M.S., 2018. Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in southern Brazil: towards a formal stratigraphical framework. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 355, 98-114.
- Schaltegger, U., Davies, J.H.F.L., 2017. Petrochronology of zircon and baddeleyite in igneous rocks: reconstructing magmatic processes at high temporal resolution. In: Kohn, M. J., Engi, M., Lanari, P. (Eds). *Petrochronology*. Mineralogical Society of America. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 83 (1), 297-328.
- Schaltegger, U., Ovtcharova, M., Gaynor, S.P., Schoene, B., Wotzlaw, J.F., Davies, J.H.F.L., Farina, F., Greber, N.D., Szymanowski, D., Chelle-Michou, C., 2021. Long-term repeatability and interlaboratory reproducibility of high-precision ID-TIMS U-Pb geochronology. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2021, 36, 1466. doi: 10.1039/d1ja00116g.
- Schoene, B., Baxter, E.F., 2017. Petrochronology and TIMS. In: Kohn, M. J., Engi, M., Lanari, P. (Eds). *Petrochronology*. Mineralogical Society of America. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 83 (1), 231-260.
- Schoene, B., Crowley, J. L., Condon, D. J., Schmitz, M. A., & Bowring, S. A., 2006. Reassessing the uranium decay constants for geochronology using ID-TIMS U-Pb data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 426–445. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.09.007>.
- Shmeit, M., Giraud, F., Jaillard, E., Reboulet, S., Masrour, M., Spangenberg, J.E., El-Samrani, A., 2022. The Valanginian Weissert Event on the south Tethyan margin: A dynamic paleoceanographic evolution based on the study of calcareous nannofossils, *Marine Micropaleontology*, Volume 175, 102134, ISSN 0377-8398. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2022.102134>.
- Söderlund, U., Johansson, L., 2002. A simple way to extract baddeleyite (ZrO₂). *Geochemistry; Geophysics; Geosystems.*, 3(2). doi:10.1029/2001GC000212.
- Storey, B. C., 1995. The role of mantle plumes in continental breakup: case histories from Gondwanaland. *Nature*, 377(6547), 301–308. doi:10.1038/377301a0.
- Thiede, D.S., Vasconcelos, P.M., 2010. Parana flood basalts: rapid extrusion hypothesis confirmed by new ⁴⁰Ar/³⁹Ar results. *Geology* 38 (8), 747–750.
- Vasconcelos, T.Q.F., Janasi, V.A., Mello, J.T., Louro, V., 2023. The Campinas-Jaguaríuna Sill, NE Paraná Magmatic Province, Brazil: Insights on the mechanisms of emplacement and differentiation from geochemical and magnetic data. *Journal of South American Earth Sciences*, 127, 104370. doi: 10.1016/j.jsames.2023.104370.

- Weissert, H., Erba, E., 2004. Volcanism, CO₂ and palaeoclimate: a Late Jurassic-Early Cretaceous carbon and oxygen isotope record. *J. Geol. Soc. Lond.* 161, 695–702. <https://doi.org/10.1144/0016-764903-087>
- Weissert, H., Lini, A., Föllmi, K.B., Kuhn, O., 1998. Correlation of Early Cretaceous carbon isotope stratigraphy and platform drowning events: A possible link? *Palaeogeogr. Palaeoclimatol.* 137, 189–203. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(97\)00109-0](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(97)00109-0).
- Widmann, P., Davies, J.H.F.L., Schaltegger, U., 2019. Calibrating chemical abrasion: its effects on zircon crystal structure, chemical composition and U-Pb age. *Chemical Geology* 511, 1-10.
- Wignall, P.B., 2001. Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth-Science Reviews* 53, 1-33.
- Whitney, D. L., Evans, B. W, 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, Volume 95. doi: 10.2138/am.2010.3371, 185-187.